



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

GABRIELLY SANDRINE DE OLIVEIRA

ALEGRE - ES

2017

GABRIELLY SANDRINE DE OLIVEIRA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges

ALEGRE - ES

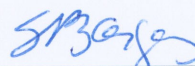
Fevereiro de 2017

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA DE REVESTIMENTO**

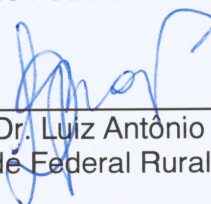
GABRIELLY SANDRINE DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

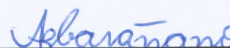
Aprovado em 21 de fevereiro de 2017



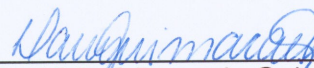
Prof.^a Dr.^a Simone Taguchi Pereira Borges
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Luiz Antônio Borges Junior
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



Prof.^a Dr.^a Audrei Giménez Barañano
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof.^a Dr.^a Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo

ALEGRE, ES

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força e coragem durante toda essa longa caminhada.

Agradeço aos meus pais, minha irmã, minha sobrinha e toda minha família, por me apoiarem de forma incondicional em todos os momentos.

Ao meu namorado Allan, por toda a paciência nos meus piores dias.

À Prof.^a Dr.^a Simone Pereira Taguchi Borges minha orientadora, pelo apoio, paciência, confiança e conhecimento transmitido.

À Mariana por me ajudar com tudo que precisei na parte burocrática.

À Prof.^a Dr.^a Iara Rebolças Pinheiro pelas caronas, conversas e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Wellington Betencurte da Silva e ao Prof. Dr. Fabrício Thiengo Vieira pelas caronas.

Ao Franklin pela ajuda nos artigos, ao Romário e Tiago pelo companheirismo no laboratório, a Luciene pelo abrigo quando precisei ficar em Alegre.

A minha amiga Joice, que se não fosse por ela nem teria começado o mestrado.

À empresa Permagra por pelo resíduo de rochas ornamentais, à Abud Wagner pela argila, à UFES, FAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aqueles que não foram citados, mas, que, de alguma forma, contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal, para realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

OLIVEIRA, Gabrielly Sandrine de. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA PRODUÇÃO DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Pereira Taguchi Borges.

O Brasil está entre os principais produtores de rochas ornamentais. A extração e o beneficiamento de granitos e mármore geram uma enorme quantidade de resíduos finos, desde a sua extração até o polimento. Neste trabalho, o resíduo de rochas ornamentais do tear de fios diamantados foi utilizado na constituição de engobe e vidrado para aplicação como cerâmica de revestimento, por possuir composição e granulometria semelhante à argila (matéria-prima base dessas cerâmicas). Após caracterização química do resíduo de rochas ornamentais e da argila, foram misturados ao resíduo alguns aditivos (fundentes, colorantes e estabilizantes) e preparado engobe e vidrado em diferentes proporções. Essas composições foram testadas com o intuito de possibilitar o recobrimento de cerâmica de 30 mm x 30 mm x 5 mm, em processo de biqueima e monoqueima, almejando obter superfície mais uniforme e melhores propriedades tecnológicas. A monoqueima apresentou melhor resultado superficial, sendo assim reproduzidas na cerâmica de base com dimensões de 100 mm x 100 mm x 5 mm. Essas cerâmicas foram analisadas quanto à densidade relativa, retração linear, absorção de água, ataque químico e resistência à abrasão, conforme norma NBR ABNT 13818. As cerâmicas após sinterização apresentaram algumas trincas, e densidade relativa de aproximadamente 77,8%. Quanto às retrações lineares, as cerâmicas de biqueima apresentaram $5,14 \pm 0,44\%$, e as cerâmicas de monoqueima apresentaram $4,35 \pm 0,44\%$, valores próximos aos da literatura. As amostras foram classificadas em “Classe A” quanto ao ensaio de resistência ao ataque químico, sendo considerada como ótimo valor para a propriedade. Com o ensaio de desgaste pôde-se concluir que a cerâmica de revestimento produzida é indicada para residências ou áreas onde se caminha geralmente com chinelos ou pés descalços, sendo classificada como PEI 1.

Palavras-chave: resíduo, rochas ornamentais, cerâmica de revestimento.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Gabrielly Sandrine de. **DIMENSION STONE WASTE FOR USE AS CERAMIC COATING**. 2016. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Simone Pereira Taguchi Borges.

Brazil is among the main producers of natural stones. The extraction and processing of granites and marbles generates an enormous quantity of fine waste, from their extraction to the polishing. In this work, the dimension stones waste of diamond multi-wire machine was used in the engobe and glaze for application as a coating ceramic, because it has similar composition and granulometry to clay (basic constituent of these ceramics). After chemical characterization of the dimension stones waste and clay, some additives (fluxes, dyes and stabilizers) were mixed with the waste, and the engobe and enamels were prepared in different proportions. These compositions were tested to coating the ceramics with 30 mm X 30 mm X 5 mm, in the single firing and double firing processing, aiming to obtain more uniform surface and better technological properties. The single firing presented better surface results, being thus reproduced in the base ceramics with 100 mm x 100 mm x 5 mm. These ceramics were analyzed for relative density, shrinkage, water absorption, chemical attack resistance, and abrasion resistance, in according to NBR ABNT 13818 standard. The ceramics after sintering showed some cracks and relative density of approximately 77.8%. The double firing ceramics presented $5.14 \pm 0.44\%$ of linear retraction, and the single firing ceramics presented $4.35 \pm 0.44\%$, values close to the literature. The samples were classified as “Class A” for the chemical attack tests, considered as excellent resistance. It can be concluded with wear test that the ceramic coating produced is indicated for residences or areas where it is usually walked with slippers or bare feet, and this ceramic is classified as PEI 1.

Keywords: waste, dimension stones, ceramic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geração de resíduos de rochas ornamentais. (Adaptado de REIS, 2008).	16
Figura 2 - O granito Iberê Crema Bordeaux e seu resíduo seco. (PAZETO, 2008)..	18
Figura 3 - Micrografias do resíduo de granito ampliadas (a) 1000X e (b) 2000X. (PAZETO; BORLINI e CARANASSIOS, 2008).....	18
Figura 4 - Cerâmica de revestimento na parede e no piso (ANFACER, 2015).....	25
Figura 5 - Amostras de cerâmica vermelha recoberta com (a) engobe, (b) vidrado, (c) engobe+vidrado, (d) engobe+vidrado com 1% de ZnO (SANTOS e GOMES, 2014).	28
Figura 6 - Quarteamento manual. Adaptado de Brisola e Fernandes (2008).	33
Figura 7 - Compactação das bases cerâmicas 120 mm x 30 mm x 5 mm por prensagem uniaxial.	34
Figura 8 - Representação da temperatura versus tempo utilizado para a sinterização das cerâmicas de revestimento.....	37
Figura 9 - Forno elétrico Fortelab ME 1700/10.	38
Figura 10 - Microscópio Óptico Olympus GX51.....	40
Figura 11 - Amostras sendo submetidas à avaliação de absorção de água (SANTOS e GOMES, 2014).....	41
Figura 12 - Amostra sendo submetida à avaliação de ataque químico (SANTOS e GOMES, 2014).....	41
Figura 13 - Abrasímetro de 2 módulos, Servitech modelo CT -247 e caixa de luz. ...	42
Figura 14 - Posição para observação da amostra após ensaio de abrasão (NBR 13818, 1997).	43
Figura 15 - Retração Linear das amostras sinterizadas por biqueima.....	45
Figura 16 - Retração Linear das amostras sinterizadas por monoqueima.	45
Figura 17 - Absorção de água das amostras sinterizadas por biqueima.	56
Figura 18 - Absorção de água das amostras sinterizadas por monoqueima.	56
Figura 19 - Verso de três amostras sinterizadas por biqueima.....	57
Figura 20 - Verso de três amostras sinterizadas por monoqueima.	57
Figura 21 - Vista lateral da amostra MA1 100 mm x 100 mm, com 10% de Fe ₂ O ₃ . .	59

Figura 22 - Vista lateral da amostra MA1 100 mm x 100 mm, com 10% de CuO.....	59
Figura 23 – Amostras MA1 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	60
Figura 24 - Amostras MA2 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	60
Figura 25 - Amostras MA3 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	61
Figura 26 - Amostras MA1 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	62
Figura 27 - Amostras MA2 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	62
Figura 28 - Amostras MA3 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe ₂ O ₃ e (B) CuO.....	63
Figura 29 – Amostra MA2 sinterizada por monoqueima, contendo 10% de Fe ₂ O ₃ submetida ao ensaio de abrasão.....	63
Figura 30 - Certificado de apresentação de trabalho no Simpósio de Pós-Graduação Multidisciplinaridade Ciência e Tecnologia, ocorrido de 28 a 30 de maio de 2015, em Alegre - ES.....	70
Figura 31 - Certificado de apresentação de trabalho no Tenth Internatinal Latin American Conference on Powder Technology, ocorrido em 8 a 11 de novembro em Mangaratiba - RJ.....	71
Figura 32 – Primeira pagina do artigo encaminhado e aprovado pela revista Materials Science Forum – Advanced Powder Technology X, aguradando publicação.....	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Amostras sinterizadas por biqueima, recobertas com vidrado contendo 5% de coloração.....	47
Quadro 2 - Amostras sinterizadas por biqueima, recobertas com vidrado contendo 10% de coloração.....	48
Quadro 3 - Amostras sinterizadas por monoqueima, recobertas com vidrado contendo 5% de coloração.....	49
Quadro 4 - Amostras sinterizadas por monoqueima, recobertas com vidrado contendo 10% de coloração.....	50
Quadro 5 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por biqueima, vidrado contendo 5% de coloração.....	52
Quadro 6 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por biqueima, vidrado contendo 10% de coloração.....	53
Quadro 7 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por monoqueima, vidrado contendo 5% de coloração.....	54
Quadro 8 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por monoqueima, vidrado contendo 10% de coloração.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Óxidos utilizados na coloração de fritas e vidrados (Adaptado de ALVES; GIMENEZ e MAZALI, 2001).....	23
Tabela 2 - Ajuste da composição do resíduo (RA) (SANTOS e GOMES, 2014).	27
Tabela 3 - Composição das suspensões de engobe e esmalte (Adaptado de SANTOS e GOMES, 2014).	27
Tabela 4 - Classe PEI e a quantidade de ciclos de um ensaio de resistência ao desgaste em cerâmica de revestimento (NBR 13818/1997).	29
Tabela 5 - Composição do resíduo.	35
Tabela 6 - Composição do engobe e vidrado (*CMC – Carboximetilcelulose).....	35
Tabela 7 - Massa específica real, aparente e densidade relativa das amostras.....	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	16
2.1.	ROCHAS ORNAMENTAIS E RESÍDUO	16
2.2.	ARGILA	19
2.3.	MATERIAIS CERÂMICOS	20
2.4.	CERÂMICA DE REVESTIMENTO	24
2.5.	CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DE REVESTIMENTO	28
	RESISTÊNCIA À ABRASÃO	28
	ABSORÇÃO DE ÁGUA	30
	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	30
3	MATERIAIS	32
4	METODOLOGIA	33
4.1.	PREPARAÇÃO DOS PÓS DE RESÍDUO DE ROCHAS ORNAMENTAIS E DA ARGILA	33
4.2.	CONFORMAÇÃO DAS CERÂMICAS DE BASE	34
4.3.	AJUSTE DA COMPOSIÇÃO DO RESÍDUO, PREPARAÇÃO DO ENGOBE E DO VIDRADO	34
4.4.	SINTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CERÂMICA DE BASE	37
4.5.	DENSIDADE RELATIVA DA CERÂMICA DE BASE	38
4.6.	RETRAÇÃO LINEAR	39
4.7.	MICROSCOPIA ÓPTICA	39
4.8.	ABSORÇÃO DE ÁGUA	40
4.9.	RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO	41
4.10.	RESISTÊNCIA À ABRASÃO SUPERFICIAL	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	MASSA ESPECÍFICA REAL (ρ), APARENTE (ρ_A) E DENSIDADE RELATIVA (DR)	44
5.2.	RETRAÇÃO LINEAR	45
5.3.	IMAGENS DA SUPERFÍCIE DAS CERÂMICAS REVESTIDAS	46

5.4. MORFOLOGIA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO	51
5.5. ABSORÇÃO DE ÁGUA	55
5.6. ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS E ATAQUE QUÍMICO.....	58
5.7. RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO	61
5.8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO	63
6 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APÊNDICE.....	70

1 INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os principais produtores de rochas ornamentais. O beneficiamento de granitos e mármore gera uma enorme quantidade de resíduos finos, desde a sua extração até o polimento, que possuem potencial para a utilização como matéria-prima de produtos cerâmicos (MOREIRA; MANHÃES e HOLANDA, 2005).

O setor de mineração e beneficiamento de rochas ornamentais possui significativo destaque na economia brasileira. As atividades de extração e beneficiamento das rochas ornamentais são bastante importantes para o desenvolvimento econômico, representando o quinto maior produto de base mineral exportado pelo Brasil. Nosso país é o maior produtor mundial de chapas, 93 milhões m²/ano, com 320 teares multifios diamantados em operação, sendo que 100 desses são de fabricação nacional. A produção brasileira em 2015 foi estimada em 9,5 milhões de toneladas de rochas ornamentais, o que equivale a 7% da produção mundial. No Brasil existem 1.500 pedreiras ativas, 10 mil empresas atuando na cadeia produtiva, 120 mil empregos diretos no setor, com capacidade de produção de 50 milhões de m²/ano de rochas de processamento simples. O consumo interno é de 70,3 milhões de m², incluindo rochas de processamento simples e especial (CACHOEIRO STONE FAIR, 2016).

O município capixaba de Cachoeiro de Itapemirim representa 70% de toda a produção do estado, e é o maior parque industrial de rochas ornamentais do país, tornando o Espírito Santo referência mundial nesse setor. A produção da cidade supre grande parte do mercado nacional e internacional, exportando, principalmente, para os Estados Unidos e Europa (MANHÃES; MOREIRA; HOLANDA, 2009).

De acordo com dados do SINDIROCHAS (2007, apud AGUIAR, 2012) só no Estado do Espírito Santo são gerados 152.199 m³/ano de resíduos do processo de beneficiamento de rochas ornamentais.

É observado que, em concomitância com o setor de rochas, cresce também o volume de resíduos produzidos na extração, serragem e corte de rochas ornamentais. As atividades de extração e beneficiamento das rochas ornamentais iniciam-se nas lavras com a extração dos blocos, que são encaminhados para o beneficiamento realizado nas serrarias. Em todas as etapas do processo, há geração de resíduo (REIS, 2008).

A destinação desse resíduo vem sendo um dos maiores problemas para a indústria, pois quando descartado de forma inadequada gera a poluição do meio ambiente. Esses resíduos podem alcançar rios, lagos, córregos e até mesmo os reservatórios naturais de água, pois eles são lançados no ecossistema sem nenhum tratamento prévio. Além disso, os custos para recolhimento e armazenamento desses resíduos são altos, motivando assim a busca de alternativas tecnológicas viáveis para a disposição de resíduos industriais (MOREIRA; MANHÃES e HOLANDA, 2005). Dessa forma, existe um apelo ambiental muito forte no sentido de reduzir ou reciclar esse tipo de resíduo, e a universidade é um veículo educacional importante, que pode contribuir para a solução dessa problemática por meio dos projetos de pesquisa.

No processamento de rochas ornamentais podem-se usar lâminas metálicas com granalha, ou fios diamantados para corte de blocos e chapas. No corte utilizando os teares de fios diamantados, é gerado um resíduo mais puro, constituído somente de água e pó de pedra (REIS, 2008). Este tipo de resíduo pode ser utilizado para aplicações mais nobres em cerâmica, por não conter valor elevado de óxido de ferro, como é o caso do corte com lâminas metálicas. Por esse motivo, o resíduo oriundo do tear de fio diamantado foi selecionado para ser utilizado neste projeto, com o intuito de desenvolver um produto com maior valor agregado, e que pudesse estimular as empresas a valorizá-lo e utilizá-lo para outros setores produtivos.

Os resíduos oriundos do tear de fios diamantados, geralmente, são compostos de carbonatos, óxidos como: óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de sódio (Na_2O) e óxido de cálcio (CaO), que são normalmente encontrados nas matérias primas usadas na fabricação de produtos cerâmicos. Os compostos K_2O , Na_2O e CaO atuam como fundentes, ajudando na sinterização das cerâmicas. Os compostos friáveis (SiO_2 , Al_2O_3) auxiliam na sustentação do corpo cerâmico (ANFACER, 2015). Devido essa similaridade de composição entre o resíduo e as matérias primas de cerâmicas tradicionais (tijolos, telhas, peças artísticas de cerâmica vermelha), além de granulometria favorável aos processos industriais, o resíduo de rochas ornamentais tem um grande potencial para ser aproveitado, sem a necessidade de custo adicional para beneficiamento.

Alguns estudos de aproveitamento desse tipo de resíduo para aplicação em cerâmicas tradicionais podem ser encontrados na literatura. Porém, não foi encontrado estudos para aplicação em cerâmica de revestimento. Geralmente,

aplica-se uma camada de engobe na cerâmica, antes de colocar o vidrado. O engobe normalmente é constituído de argila, água e alguns óxidos e/ou silicatos, sendo que estes últimos estão sendo substituídos pelo resíduo de rochas ornamentais neste trabalho. O vidrado possui os mesmos constituintes, porém sem a argila. A quantidade relativa desses constituintes e a adição de outros (estabilizantes, colorantes, etc.) pode alterar as propriedades do engobe e do vidrado, e conseqüentemente a interação desses com a cerâmica de base. Neste sentido, este trabalho propõe o estudo de diversas proporções de recobrimento almejando, alcançar uma boa estética, além de propriedades físicas e químicas comparáveis às cerâmicas de revestimento comerciais.

O vidrado tem a função de aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste, impermeabilizar a cerâmica de revestimento, além de conferir cor e aspecto estético ao produto final. Basicamente, o vidrado é composto de: vitrificantes (sílica); fundentes (Feldspato, CaCO_3 , MgCO_3); estabilizadores (alumina) que garantem a fusibilidade do vidrado em relação a temperatura final e ao ciclo de queima; opacificantes, que alteram a transparência de sua superfície; e combinações de óxidos e pigmentos colorantes. As possibilidades de formulação para os vidrados são muitas, na prática, ajusta-se essa formulação para atender às especificações requeridas para determinado produto cerâmico (ROSSI, 2015).

Considerando que o resíduo tem acarretado sérios problemas ambientais, já que muitas vezes não há seu tratamento adequado, ocorrendo contaminação do solo e subsolo e assoreamento de córregos e rios, e que existe uma quantidade enorme sendo gerado em Cachoeiro de Itapemirim - ES, cidade próxima a UFES, sua utilização pela indústria cerâmica promoveria um grande benefício ambiental e econômico para a região.

Essa dissertação, com foco na sustentabilidade, propõe o estudo do aproveitamento do resíduo de rocha ornamental oriundo do tear de fio diamantado, na composição dos engobes e vidrados para recobrir cerâmica vermelha, e assim constituir a chamada cerâmica de revestimento.

2 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

2.1. Rochas ornamentais e resíduo

As rochas ornamentais são definidas como rochas naturais que podem ser extraídas em blocos ou placas, cortadas em formas variadas e beneficiadas por meio de serragem, polimento e outros acabamentos de face. Comercialmente, elas são divididas, principalmente, em mármore e granitos, sendo o mármore rochas carbonáticas e o granito rochas silicáticas. Embora essas sejam as mais comuns, o setor também envolve outras rochas como: ardósia, diorito e gnaiss (MANHÃES; MOREIRA e HOLANDA, 2009).

A Figura 1 mostra as etapas da cadeia produtiva do setor de rochas e indica os locais onde são gerados tais resíduos.

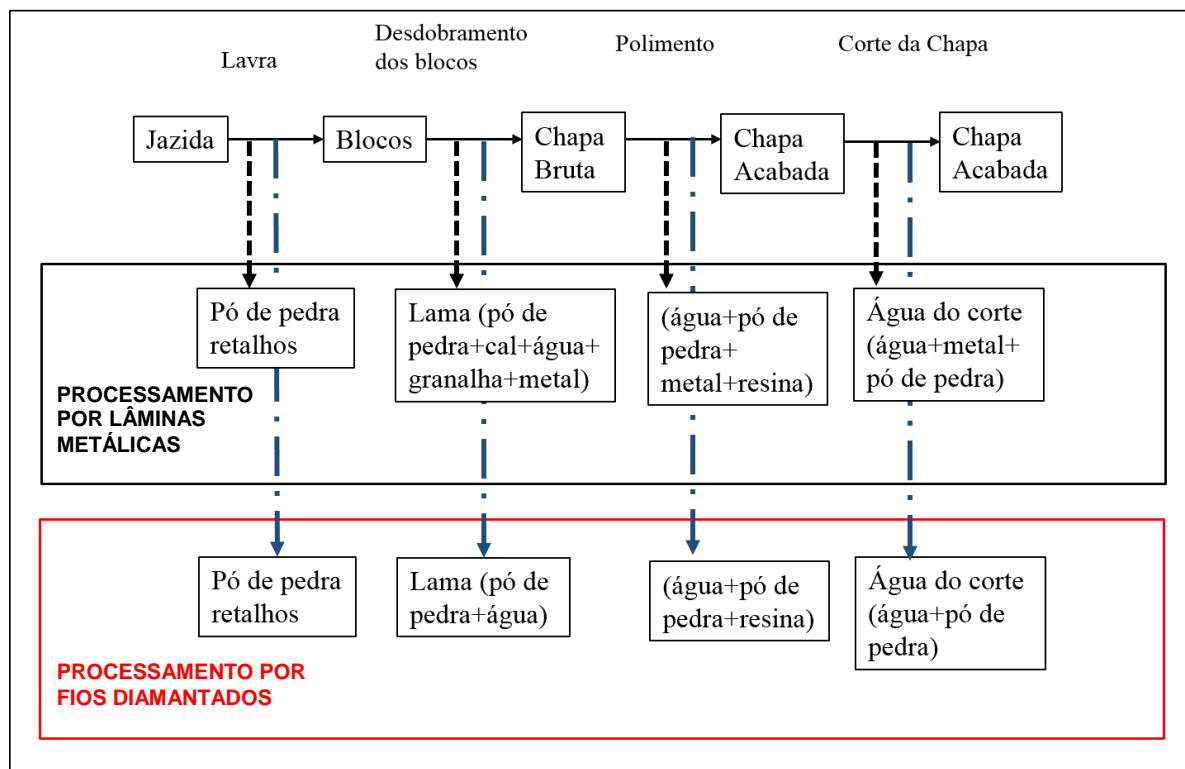


Figura 1 - Geração de resíduos de rochas ornamentais. (Adaptado de REIS, 2008).

A atividade de extração (lavra) tem como objetivo remover material economicamente aproveitável dos maciços ou dos matacões. Para tal, são usados fios diamantados, martelletes, explosivos e massas expansivas para retirada dos blocos. São obtidos blocos retangulares de dimensões diversas, com volume variando de 5 m³ a 10 m³.

É importante que as dimensões do bloco extraído garantam melhor aproveitamento dos materiais e a máxima capacidade produtiva dos equipamentos das fases seguintes (REIS, 2008).

Na serragem dos blocos para transformá-los em chapas ou placas semiacabadas, geram-se expressivas quantidades de resíduos sólidos finos. O equipamento mais comum na serragem de granitos é o tear convencional, constituído por multilâminas. O corte do bloco se dá pela combinação da lama abrasiva (mistura de granalha, cal e água), conduzido por um conjunto de lâminas movimentadas pelo tear. O tear convencional vem sendo crescentemente substituído pelo tear de fios diamantados (SPÍNOLA, 2002).

Os problemas enfrentados pelas indústrias de exploração ocorrem desde a etapa de extração até o acabamento. Essas etapas geram uma quantidade de resíduos significativa que, em algumas indústrias, é descartada de forma inadequada, como em rios e lagos de decantação. Para minimizar o impacto ambiental causado por esses resíduos, o Instituto Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo (IEMA) publicou a Instrução Normativa nº 12, em 03 de dezembro de 2007, a qual estabelece critérios de implantação e monitoramento de aterros para a disposição da lama abrasiva proveniente do beneficiamento de rochas ornamentais (NEVES *et al.*, 2013).

Diversos estudos na literatura têm sido feitos com o intuito de incorporar os resíduos de rochas ornamentais em outros produtos. Segundo Lima (2010), há a possibilidade de utilização em tijolos de solo-cimento, obtendo produtos com boa qualidade. Oliveira; Queiróz e Ribeiro (2009) estudaram a utilização dos resíduos incorporados em alguns produtos cosméticos, como sabonetes esfoliantes e concluíram que na proporção de 40% de resíduo, com tamanhos de partículas de até 0,053 mm, é aceitável para que não haja irritabilidade. Rodrigues *et al.* (2011) analisaram a viabilidade do reaproveitamento dos resíduos do corte de mármore e granito no setor vidreiro, evidenciando que o mesmo pode ser empregado na produção da lã mineral, um material vítreo com grande mercado consumidor.

Dessa forma, a adição de resíduos de rochas ornamentais é atraente para os mais diversos materiais, gerando produtos até mesmo com maior qualidade e/ou menor custo.

Na Figura 2, pode ser observado o granito Iberê Crema Bordeaux e seu resíduo coletado na forma de lama, seco primeiramente ao ar livre, depois em estufa, e peneirado (PAZETO; BORLINI e CARANASSIOS, 2008).



Figura 2 - O granito Iberê Crema Bordeaux e seu resíduo seco. (PAZETO, 2008).

Os resíduos de rochas ornamentais são geralmente constituídos de óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxidos alcalinos, como o óxido de potássio (K_2O) e o óxido de sódio (Na_2O). Os óxidos alcalinos são agentes fundentes que auxiliam na formação da fase vítrea durante o processo de sinterização das cerâmicas (MOREIRA; MANHÃES e HOLANDA, 2005).

De acordo com Pazeto; Borlini e Caranassios (2008), 10% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $3,546 \mu\text{m}$, 50% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $22,644 \mu\text{m}$ e 90% das partículas do resíduo possuem diâmetro inferior a $93,201 \mu\text{m}$. E de uma forma geral, as micrografias do pó de resíduo apresentam partículas com ampla distribuição de tamanhos, como pode ser observado na Figura 3.

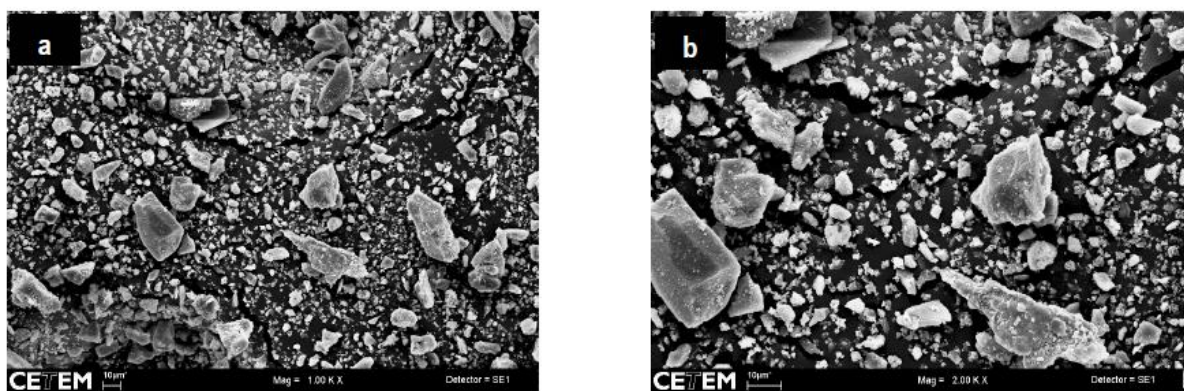


Figura 3 - Micrografias do resíduo de granito ampliadas (a) 1000X e (b) 2000X. (PAZETO; BORLINI e CARANASSIOS, 2008).

Essa dissertação, assim como outros trabalhos do grupo de pesquisa da Professora Doutora Simone Pereira Taguchi Borges, tem o intuito de aproveitar resíduo de rochas ornamentais para produção de cerâmica de revestimento. Para tal, o resíduo utilizado em todos os projetos envolvidos por este grupo de pesquisa é do mesmo lote de corte de rochas do tipo granítico. As fases cristalinas desse resíduo são compostas basicamente de SiO_2 e $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, o tamanho das partículas apresentam valores de aproximadamente 1 até 200 μm , e massa específica de 2,65 g/cm^3 (TAGUCHI *et al.*, 2012a). O ponto de fusão desse resíduo é de aproximadamente 1247 °C (TAGUCHI *et al.*, 2012b).

2.2. Argila

Argila é o termo empregado para designar um material inorgânico natural, de granulometria fina, com comportamento plástico quando adicionado uma determinada quantidade de água. As argilas para cerâmica vermelha têm como principal característica a cor de queima avermelhada, que é explicada pelo alto conteúdo de óxido de ferro (LUZ e LINS, 2008).

A estrutura básica característica de uma argila é formada por lâminas ou camadas de silicato (Si_2O_5). Essa estrutura bidimensional é resultado do compartilhamento de três íons de oxigênio em cada um dos tetraedros. A carga negativa líquida está associada com os átomos de oxigênio que não estão ligados e que se projetam para fora do plano da página. A eletroneutralidade é estabelecida por uma segunda estrutura laminar planar que possui excesso de cátions, que se liga a esses átomos de oxigênio não ligados da lâmina de Si_2O_5 (CALLISTER e RETHWISCH, 2011).

Os arranjos cristalinos laminares da argila, tais como o aluminossilicato hidratado, caulim, e $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH}_4)$, quando úmida a argila, atrai água entre as lâminas, o que confere plasticidade à massa. Com a perda dessa água, a massa adquire resistência suficiente para ser manipulada e sinterizada (entre 800 e 1200 °C). A essa temperatura, a água remanescente é retirada e ocorre uma combinação da sílica com outros constituintes como CaO, formando um vidro líquido que umedece os sólidos restantes. Quando a massa se solidifica, a cerâmica é formada por silicatos cristalinos ligados entre si por estruturas vítreas (KNOP, 2009).

2.3. Materiais cerâmicos

As cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos. Sua estrutura é formada por elementos metálicos e elementos não metálicos. As peças cerâmicas são obtidas normalmente por sinterização de pós muito finos. Sinterização é um processo térmico-ativado, pelo qual ocorre a aglutinação das partículas formando um sólido coerente. As propriedades desejáveis para esses materiais são normalmente atingidas por meio desse tratamento térmico em alta temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2011).

As estruturas cristalinas das cerâmicas são em geral mais complexas do que as dos metais. A ligação atômica nesses materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente; várias cerâmicas exibem uma combinação desses dois tipos de ligação, sendo o nível do caráter iônico dependente das eletronegatividades dos átomos (CALLISTER e RETHWISCH, 2011).

Os materiais cerâmicos são frágeis, e na temperatura ambiente quase sempre fraturam antes de uma deformação plástica. Porém eles são resistentes quando submetidos à compressão, e pouco resistentes quando submetido à tração.

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, sendo assim, pode-se dividi-lo em segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, a seguinte classificação, em geral, é adotada:

Cerâmica vermelha - Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada usado na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e decoração (ABCERAM, 2015).

Cerâmicas de revestimento (Placas cerâmicas) - São aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas, de ambientes internos e externos (ABCERAM, 2015).

Cerâmica branca - Compreende materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor. Esse grupo é subdividido em: louça sanitária; louça de mesa; isoladores elétricos para alta e baixa

tensão; cerâmica artística (decorativa e utilitária); cerâmica técnica para fins diversos (setor químico, elétrico, térmico e mecânico) (ABCERAM, 2015).

Cerâmicas refratárias - Compreendem uma diversidade de produtos, que têm como função suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais. Podem-se classificar os produtos refratários quanto a matéria-prima ou componente químico principal em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnésiano, cromítico, cromítico-magnésiano, carbetto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros (ABCERAM, 2015).

Isolantes térmicos - Os produtos desse segmento podem ser classificados em: refratários isolantes; isolantes térmicos não refratários; fibras ou lãs cerâmicas (ABCERAM, 2015).

Vidrados - São importantes matérias-primas para acabamentos de diversos segmentos cerâmicos. Eles são aplicados na superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Sua finalidade é aprimorar a estética, tornar a cerâmica impermeável e aumentar a resistência mecânica (ABCERAM, 2015).

O vidrado é uma mistura de matérias-primas com granulometria bastante fina, aplicado na forma de suspensão na superfície cerâmica. Durante a sinterização, o vidrado funde e adere ao corpo cerâmico, adquirindo o aspecto vítreo durante o resfriamento (ABCERAM, 2015).

Os vidrados podem estar na forma de frita ou cru:

- Frita é um material de natureza vítrea, preparada a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina, por fusão em temperaturas elevadas, em torno de 1300 °C a 1500 °C. Durante o processo de fabricação, forma-se uma massa fundida que, ao final do processo é resfriada, originando a frita (SÁNCHEZ, 1997).
- O cru constitui-se de uma mistura de matérias-primas numa granulometria bastante fina, que é aplicada, na forma de suspensão, à superfície da cerâmica (ABCERAM, 2015).

Corantes e pigmentos – São substâncias que quando aplicadas a um material lhe conferem cor (CRQ, 2017).

Os corantes são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, promovem somente o tingimento sem proporcionar cobertura, mantendo a transparência do objeto tingido (CRQ, 2017; BONDIOLI; MANFREDINI e OLIVEIRA, 1998).

Pigmento é um particulado sólido, insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e não reage quimicamente ou fisicamente com esse. O pigmento fornece a cor por meio da dispersão mecânica, promovendo simultaneamente a cobertura, a opacidade, o tingimento, conferindo cor e tirando a transparência (CRQ, 2017; BONDIOLI; MANFREDINI e OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos, e cada grupo são subdivididos em pigmentos naturais e sintéticos (CRQ, 2017; BONDIOLI; MANFREDINI e OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos orgânicos são substâncias sintéticas que apresentam em sua estrutura química grupamentos chamados cromóforos, responsáveis por lhes conferir cor. Os pigmentos orgânicos permitem a obtenção de todas as nuances de cores e todos os níveis de resistência, possuem tons muito brilhantes e elevado poder de coloração (CRQ, 2017; BONDIOLI; MANFREDINI e OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos inorgânicos naturais possuem menor cobertura, maior dificuldade de dispersão, são geralmente óxidos. Os inorgânicos sintéticos, por serem produzidos em um processo industrial controlado, apresentam uma excelente estabilidade química e térmica, são os sais de metais como ferro, cobre, cromo, chumbo e cádmio. Atualmente os pigmentos à base de cromo, chumbo e cádmio não são muito utilizados devido a sua toxicidade. O dióxido de titânio é o pigmento branco mais usado, e entre os coloridos, os óxidos de ferro são os mais usados, pois possuem tons desde amarelo e vermelho até preto. Os óxidos apresentam ótima resistência à luz (CRQ, 2017; BONDIOLI; MANFREDINI e OLIVEIRA, 1998).

Na Tabela 1 são apresentados alguns óxidos utilizados para dar cor às fritas e vidrados.

Abrasivos - Algumas indústrias de abrasivos utilizam matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, assim sendo classificadas no segmento cerâmico. O

óxido de alumínio eletrofundido e o carbeto de silício são seus produtos mais conhecidos (ABCERAM, 2015).

Tabela 1 - Óxidos utilizados na coloração de fritas e vidrados (Adaptado de ALVES; GIMENEZ e MAZALI, 2001).

Agente de Coloração	Estado de oxidação	Coloração
Cobre	Cu^{2+}	Azul claro
Cromo	Cr^{3+}	Verde
	Cr^{6+}	Amarelo
Manganês	Mn^{3+}	Violeta
	Mn^{4+}	Preto
Ferro	Fe^{3+}	Marrom-amarelado
	Fe^{2+}	Verde-azulado
Cobalto	Co^{2+}	Azul intenso ou rosa
	Co^{3+}	Verde
Níquel	Ni^{2+}	Marrom, amarelo, verde, azul a violeta, dependendo da matriz vítrea
Vanádio Boratos	V^{3+}	Verde em vidros silicatos; marrom em vidros
Titânio	Ti^{3+}	Violeta
Neodímio	Nd^{3+}	Violeta-avermelhado
Praseodímio	Pr^{3+}	Verde claro
Ouro	Au^0	Rubi (partículas coloidais dispersas na matriz vítrea)
Cádmio	CdS , CdSe	Laranja

Vidro – As principais características dos vidros são a sua transparência ótica e a relativa facilidade com a qual eles podem ser fabricados. É um grupo familiar de materiais cerâmicos utilizados em recipientes, janelas, lentes, a fibra de vidro, dentre outros. (CALLISTER e RETHWISCH, 2011).

Cimento - O cimento pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água, formando uma pedra artificial, que pode ter diferentes formas e volumes. No Brasil existem basicamente oito tipos de cimentos, que variam na sua composição e propriedades. São eles: Cimento Portland Comum (CP I), Cimento Portland Composto (CP II), Cimento Portland de Alto-Forno (CP III), Cimento Portland Pozolânico (CP IV), Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI), Cimento Portland

Resistente a Sulfatos (RS), Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) e Cimento Portland Branco (CPB) (CIMENTO, 2017).

Cal - A cal é obtida pela decomposição térmica de calcário, utilizada na construção civil para elaboração de argamassas, materiais isolantes e tijolos (CALCIDRATA, 2017).

Cerâmica avançada - O desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes, nas mais diferentes áreas, exige materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Esses materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Tais produtos são apresentados nos mais diversos formatos. Eles são classificados em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares (ABCERAM, 2015).

2.4. Cerâmica de revestimento

As cerâmicas de revestimento são os materiais na forma de placas, e normalmente são formadas por duas camadas: uma é a base e outra o vidrado. A base é composta geralmente de argila e a superfície por vidrado.

Os vidrados cerâmicos possuem basicamente duas funções: técnica e estética. A função técnica é cobrir a superfície da cerâmica para garantir uma maior resistência mecânica, tornando-os à prova d'água, sendo assim mais fácil a remoção de qualquer substância suscetível de causar sujeira ou manchas. Além disso, é lisa e livre de porosidade e trincas que resultariam em fácil fratura. A função estética é para dar ao produto cerâmico uma superfície brilhante, colorida, com decorações variadas e atrativas ao usuário (ASHBY e JONES, 2007; ABCERAM, 2015).

A Figura 4 ilustra um ambiente com revestimento na parede e no piso (ANFACER, 2015).



Figura 4 - Cerâmica de revestimento na parede e no piso (ANFACER, 2015).

Durante o processamento, o vidrado se funde completamente, espalha sobre a superfície, muitas vezes criando atraentes padrões e texturas, e umedece a cerâmica de base, penetrando nos poros por tensão superficial (ASHBY e JONES, 2007; CALLISTER e RETHWISCH, 2011).

Os vidrados são camadas finas de material (de 200 μm a 300 μm de espessura) que recobrem a superfície de uma cerâmica, denominada suporte. Sua natureza pode ser exclusivamente vítrea, constituída por uma ou várias fases imiscíveis, ou vitrocrystalina, contendo uma matriz vítrea que ocupa cerca de 80 a 90% da camada e uma ou várias fases cristalinas (SILVA, 2008; BOCH e NIÈPCE, 2007).

As possibilidades de formulação de composição para os vidrados são muitas e, na prática, ajusta-se essa formulação para atender as especificações requeridas para determinado produto cerâmico. Basicamente, o vidrado é composto de (SILVA, 2008; BOCH e NIÈPCE, 2007):

- Vitrificantes (sílica);
- Fundentes (Feldspato, CaCO_3 , MgCO_3);
- Estabilizadores (alumina) que garantem a fusibilidade do vidrado em relação à temperatura final e ao ciclo de queima;
- Opacificantes que alteram a transparência de sua superfície;
- Combinações de óxidos e pigmentos colorantes.

Como a composição do vidrado não é a mesma da cerâmica de base pode haver problemas na estrutura da cerâmica devido à diferença de coeficientes de expansão térmica. Para suavizar tais efeitos, geralmente aplica-se entre a base cerâmica e o vidrado, outra camada denominada engobe. Essa camada apresenta características intermediárias entre a cerâmica de base e o vidrado, tendo como principais funções:

formar uma camada impermeável que evite problemas devido à porosidade da base (manchas de umidade, etc.), favorecer um acoplamento adequado entre vidro e base, evitando-se assim problemas de curvaturas indesejadas, gretamento e descolamento (SÁNCHEZ, 1997).

Dependendo do processo de fabricação, o vidro pode ser aplicado na cerâmica sem sinterizar (à verde) ou pode ser aplicado na mesma após uma prévia sinterização. Em ambos os casos, a cerâmica deverá ser sinterizada, e o processo é denominado monoqueima ou biqueima respectivamente. Nesse último caso submete-se o material a uma temperatura mais baixa do que a primeira sinterização (SILVA, 2005).

Existem várias formas de aplicação dos vidrados, entre elas podemos citar: imersão, pulverização, campana, cortina, disco e gotejamento. No setor de fabricação de placas cerâmicas o método mais utilizado é por campana (SILVA, 2005).

Existe uma sensibilidade às variações da viscosidade do vidro, que pode alterar a quantidade depositada sobre a placa, denominada “gramatura”. Além disso, existe uma diferença na quantidade de vidro depositado entre as bordas e a parte central das cerâmicas de grande formato. Isto é originado devido à forma circular da cortina de vidro. Em todos os sentidos, a viscosidade é um parâmetro imprescindível a ser avaliado no processo produtivo, pois influencia diretamente na quantidade e distribuição do vidro sobre as placas decoradas (CHRISTIANSEN, 2004; BOIX *et al.*, 2013; AVRAMOV; RÜSSEL e KEDING, 2003).

Segundo Ferrari *et al.* (2000), durante a sinterização de uma cerâmica a água adsorvida na superfície do pó e a água quimicamente ligada são eliminadas, com absorção de calor, nas temperaturas a partir de 120 °C até 400 °C. Durante o aquecimento entre as temperaturas de 350 °C até 1100 °C ocorrem também algumas decomposições, tais como as dos carbonatos e sulfatos, com liberação dos gases CO₂, SO₂ e SO₃. Esses gases se deslocam à superfície devida tensão superficial formando os poros. Se a temperatura máxima de queima ou o tempo de permanência sob essa temperatura forem insuficientes, esses gases são aprisionados na região do vidro formando bolhas. A mudança de temperatura proporciona transformações nos cristais, formando uma fase vítrea que se inicia a partir 950 °C.

De acordo com Silva (2005), a temperatura usada nas indústrias cerâmicas varia entre 1000 °C e 1100 °C. Taguchi *et al.* (2012b) estudou o mesmo tipo de resíduo

utilizado nesse trabalho, e verificou que a temperatura de fusão é de aproximadamente 1247 °C. Essa temperatura é considerada alta para o processo industrial de cerâmica de revestimento.

Com a adição de fundentes na proporção adequada, o ponto de fusão do resíduo pode reduzir. O ajuste da composição do resíduo de rochas ornamentais foi realizado por Santos e Gomes (2014), pela adição de NaOH, CaO, K₂O, H₃BO₃ e Al₂O₃ ao resíduo, conforme a Tabela 2. Isto proporcionou a redução do ponto de fusão do resíduo de 1247 °C para temperaturas próximas a 1000 °C, possibilitando assim sua utilização para fins industriais em cerâmica de revestimento (SANTOS e GOMES, 2014).

Tabela 2 - Ajuste da composição do resíduo (RA) (SANTOS e GOMES, 2014).

Componentes	(% em massa)
Resíduo	49,2
NaOH	27,8
H ₃ BO ₃	10,6
Al ₂ O ₃	0,7
KOH	0,8
CaO	10,9

A partir do ajuste da composição do resíduo com aditivos fundentes e estabilizantes, Santos e Gomes (2014) preparou o engobe e o vidrado, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das suspensões de engobe e esmalte (Adaptado de SANTOS e GOMES, 2014).

Composição (% em massa)				
	Argila	Resíduo RA	Água	Carboximetilcelulose
Engobe	22	18	58,8	1,2
Vidrado	-	68,8	30	1,2

Santos e Gomes (2014) produziram amostras de cerâmicas de revestimento, seguindo esses valores propostos de composição, cujas peças sinterizadas a 1100 °C são mostrados na Figura 5.

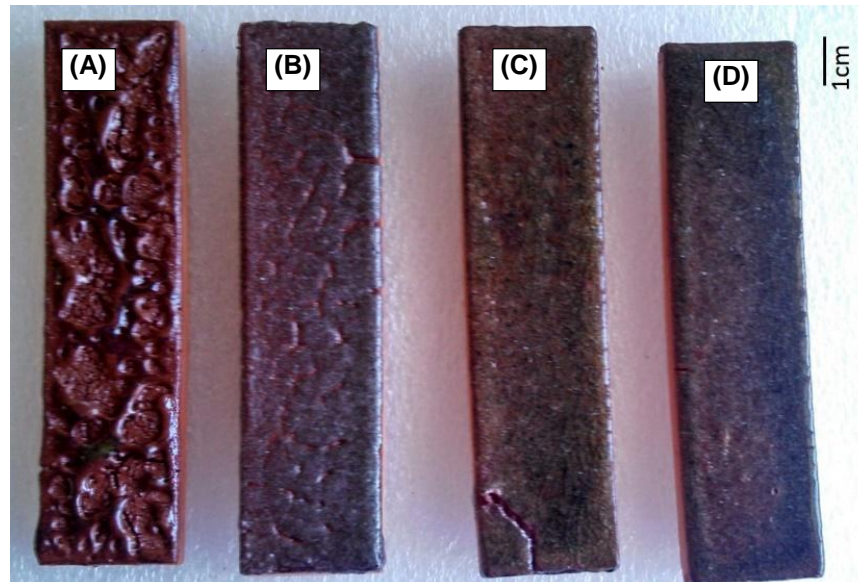


Figura 5 - Amostras de cerâmica vermelha recoberta com (a) engobe, (b) vidrado, (c) engobe+vidrado, (d) engobe+vidrado com 1% de ZnO (SANTOS e GOMES, 2014).

2.5. Caracterização da cerâmica de revestimento

A classificação da cerâmica de revestimento pode ser realizada por meio da norma NBR 13818/1997 (NBR 13818, 1997). De acordo com essa norma, as cerâmicas podem ser submetidas a alguns testes, como de Resistência à Flexão e Carga de Ruptura, Expansão por Umidade, Absorção de Água, Resistência ao Gretamento, Resistência à Abrasão, Resistência ao Ataque Químico e Manchamento.

Resistência à abrasão

A resistência ao desgaste abrasivo para cerâmica de revestimento classifica as placas cerâmicas conforme a Tabela 4, considerando a quantidade de ciclos que essa é submetida ao Abrasímetro, sem apresentar desgaste visual. O resultado dessa classificação é encontrado nas embalagens de cerâmicas como Classe PEI (Porcelain Enamel Institute) (NBR 13818/1997).

Tabela 4 - Classe PEI e a quantidade de ciclos de um ensaio de resistência ao desgaste em cerâmica de revestimento (NBR 13818/1997).

Nº de Ciclos	Classe PEI
100	0
150	1
600	2
750, 1.500	3
2.100, 6.000, 12.000	4
>12.000	5

A recomendação para utilização das cerâmicas de revestimento, baseada na classificação PEI, segundo a resistência ao desgaste superficial, NBR 13818/1997 (NBR 13818, 1997) é:

- PEI 0: Produto é recomendado somente para uso em paredes.
- PEI 1: Produto recomendado para ambientes residenciais onde se caminha geralmente com chinelos ou pés descalços. Exemplo: banheiros e dormitórios residenciais sem portas para o exterior.
- PEI 2: Produto recomendado para ambientes residenciais onde se caminha geralmente com sapatos. Exemplo: todas as dependências residenciais, com exceção das cozinhas e entradas.
- PEI 3: Produto recomendado para ambientes residenciais onde se caminha geralmente com alguma quantidade de sujeira abrasiva que não seja areia e outros materiais de dureza maior que areia (todas as dependências residenciais).
- PEI 4: Produto recomendado para ambientes residenciais (todas as dependências) e comerciais com alto tráfego. Exemplo: restaurantes, churrascarias, lojas, bancos, entradas, caminhos preferenciais, vendas e exposições abertas ao público e outras dependências.
- PEI 5: Produto recomendado para ambientes residenciais e comerciais com tráfego muito elevado. Exemplo: restaurantes, churrascarias, lanchonetes, lojas, bancos, entradas, corredores, exposições abertas ao público, consultório e outras dependências.

Absorção de água

A absorção de água também é um parâmetro de classificação das placas cerâmicas, oferecendo influência direta sobre outras propriedades do produto, como a resistência mecânica por exemplo. As cerâmicas de revestimento são classificadas em função da absorção de água da seguinte maneira (NBR 13818, 1997):

- Porcelanatos: apresentam baixa absorção de água (entre 0 a 0,5%) e resistência mecânica alta;
- Grês: apresenta baixa absorção de água (entre 0,5 a 3%) e resistência mecânica alta;
- Semi-Grês: tem média absorção de água (entre 3 a 6%) e resistência mecânica média;
- Semi-Porosos: apresenta alta absorção de água (entre 6 a 10%) e resistência mecânica baixa;
- Porosos: tem alta absorção de água (acima de 10%) e resistência mecânica baixa.

Segundo Santos e Gomes (2014), as amostras de cerâmica de revestimento com vitrado de resíduo de rocha ornamental apresentaram absorção de água de 19,15% e 21,42%, considerado elevado valor para o setor cerâmico. Este valor foi atribuído a presença de trincas no material.

Características químicas

Na resistência ao ataque químico é verificada a capacidade que a superfície da placa possui de não alterar sua aparência quando em contato com determinados produtos químicos (NBR 13818, 1997). A classificação quanto à resistência ao Ataque a produtos químicos pode ser considerada como A, B e C:

- A - Ótima resistência a produtos químicos;
- B - Ligeira alteração de aspecto;
- C - Alteração de aspecto bem definida.

Santos e Gomes (2014) também realizaram ensaio de resistência ao ataque químico na cerâmica de revestimento com vitrado de resíduo de rocha ornamental, e as amostras foram classificadas como A – Resistência química mais elevada de acordo com a NBR 13818.

A produção de cerâmica de revestimento utilizando resíduo de rocha ornamental depende de diversos fatores, desde a escolha da composição, forma de processamento, até caracterização. É um tema complexo, de cunho tecnológico, mas principalmente pelo incentivo ao aproveitamento sustentável de recursos naturais, abrindo a possibilidade de formação de um produto com maior valor agregado.

3 MATERIAIS

A argila foi cedida pela empresa Abud Wagner em Campos dos Goytacazes - RJ. O resíduo derivado de rochas graníticas serradas em tear de fio diamantado foi cedido pela empresa Pemagran de Cachoeiro de Itapemirim - ES. O resíduo é proveniente da serragem de três tipos de granitos: Iberê Golden, Iberê Crema Bordeaux e Twilight.

Foram utilizados na preparação do engobe e vidrado os seguintes reagentes:

- Hidróxido de sódio – NaOH – P.A, em micropérolas, da empresa Vetec;
- Óxido de cálcio - CaO – P.A, da empresa Dinâmica;
- Hidróxido de potássio - KOH – P.A, da empresa Êxodo Científica;
- Alumina - Al₂O₃ – da empresa Almatiss;
- Ácido Bórico - H₃BO₃ – P.A, da empresa Dinâmica;
- Kaolin – da empresa Sigma Aldrich;
- Carboximetilcelulose – Sal Sódico P.A, da empresa Synth;
- Óxido de ferro III - Fe₂O₃ – P.A, da empresa Dinâmica;
- Óxido de cobre - CuO – P.A, da empresa Dinâmica;
- Óxido de Manganês IV - MnO₂ – P.A, da empresa Êxodo Científica.

4 METODOLOGIA

4.1. Preparação dos pós de resíduo de rochas ornamentais e da argila

A argila e os resíduos foram preparados pelos alunos do Projeto de Iniciação Científica da Professora Dr^a. Simone Pereira Taguchi Borges, e esses foram cedidos para a utilização nessa dissertação. Essa preparação compreende a coleta, secagem e quarteamento da matéria-prima. A coleta das matérias-primas foi realizada conforme a NBR 10007/2004 (NBR 10007, 2004), sendo seguido um padrão também para o armazenamento. Os resíduos inicialmente foram secos naturalmente e, em seguida, em estufa na temperatura de 110 °C, até que se obteve peso constante, garantindo que toda a água contida no material fosse evaporada.

Em função da heterogeneidade dos compostos que geralmente estão presentes em materiais minerais, foi realizado o quarteamento manual. O quarteamento tem como objetivo distribuir melhor os constituintes de um lote de amostras, de forma que pequenas porções representem o total.

Esse processo consiste na divisão em quatro partes iguais de todo o pó, sendo tomadas duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra, e descartadas as partes restantes, (Figura 6). As partes não descartadas são misturadas totalmente, e, o processo de quarteamento é repetido até que se obtenha a quantidade de massa desejada (NBR 10007, 2004).

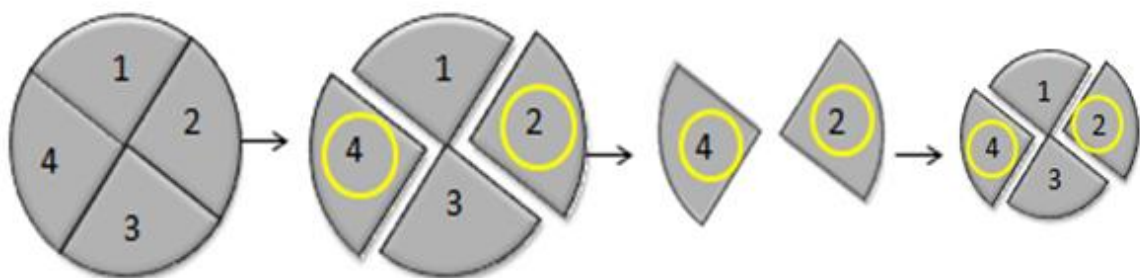


Figura 6 - Quarteamento manual. Adaptado de Brisola e Fernandes (2008).

A argila foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas e retirados os galhos e pedras da amostra. A argila foi moída em moinho de bolas por 6 horas. A amostra foi quarteada conforme descrito anteriormente e passada em peneira de malha 32 *mesh*.

4.2. Conformação das cerâmicas de base

Os pós de argila foram conformados, em prensa uniaxial com matriz de dupla ação de pistões, nas dimensões de aproximadamente 120 mm x 30 mm x 5 mm e carga de prensagem de 2,5 ton.

Previamente foram adicionados 10% de água na argila e essa mistura foi colocada na matriz conforme mostrado na Figura 7 (à esquerda), para posteriormente ser prensada como pode ser observado na Figura 7 (à direita).



Figura 7 - Compactação das bases cerâmicas 120 mm x 30 mm x 5 mm por prensagem uniaxial.

4.3. Ajuste da composição do resíduo, preparação do engobe e do vidrado

A fusão do resíduo de rochas ornamentais acontece em torno de 1247 °C (TAGUCHI, 2012b). Como essa temperatura está acima da utilizada na produção industrial de revestimentos cerâmicos (aproximadamente 1100 °C), utilizar o resíduo puro seria inviável, devido aos custos do processo e aos problemas de trincas e empenamentos que essa temperatura poderia ocasionar. Para reduzir essa temperatura de fusão foi realizado ajustes na composição do resíduo, tomando como base os trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa, conforme mencionado no item 2.4 da Pesquisa Bibliográfica (SANTOS e TAGUCHI, 2013).

Para ajustar a composição do resíduo de rocha ornamental, foram adicionados fundentes e estabilizantes, com quantidades variáveis apenas para a proporção de resíduo/NaOH e denominadas RA1, RA2 e RA3, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição do resíduo.

Composição (%)	RA1	RA2	RA3
Resíduo	49,2	56,9	61,9
NaOH	27,7	20,0	15
CaO	10,9	10,9	10,9
KOH	0,8	0,8	0,8
Al ₂ O ₃	0,7	0,7	0,7
H ₃ BO ₃	10,7	10,7	10,7

Na composição da Tabela 5, foram adicionados NaOH, CaO e KOH ao resíduo para abaixar o ponto de fusão e atuarem como reguladores de fundência. A alumina (Al₂O₃) é introduzida normalmente como estabilizante para alterar o coeficiente de dilatação térmica e para obter efeitos mate. Seu caráter refratário pode diminuir a fundência do vidrado. O ácido bórico (H₃BO₃) auxilia na resistência ao choque térmico durante o resfriamento da cerâmica (SILVA 2005; SÁNCHEZ, 1997).

Utilizando os resíduos ajustados, foram preparados o engobe e o vidrado, seguindo a composição mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do engobe e vidrado (*CMC – Carboximetilcelulose)

Composição (% em massa)	Engobe	Vidrado					
		1	2	3	4	5	6
Argila	20	-	-	-	-	-	-
Resíduo RA1, RA2 ou RA3	10	65,3	61,8	65,3	61,8	65,3	61,8
Caulim	10	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
CMC*	1,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H ₂ O	58,8	28,2	26,7	28,2	26,7	28,2	26,7
Fe ₂ O ₃	-	5	10	-	-	-	-
CuO	-	-	-	5	10	-	-
MnO ₂	-	-	-	-	-	5	10

Para a correta aplicação dos vidrados é necessário que as suspensões apresentem características reológicas adequadas e constantes com o tempo. O caulim é utilizado com a finalidade de evitar a sedimentação das partículas suspensas na água, e clarear o vidrado. O carboximetilcelulose (CMC) é utilizado para estabilizar a suspensão e assegurar que não sejam produzidos defeitos durante a etapa de aplicação (SANCHEZ, 1997).

O óxido de ferro é talvez o óxido mais usado em cerâmica para dar cor, dando tons de âmbar, marrom-vermelhado, verdes, azuis, cinzas e pretos, dependendo da quantidade usada, da temperatura de queima e da atmosfera do forno. Tem relativo poder fundente. É sugerido que seja usado até uma quantidade de 10% em vidrados. O óxido de cobre em quantidades de 5 a 10% produzirá preto metálico. O óxido de manganês, geralmente usado na forma de dióxido de manganês, é muito fundente, e a quantidade sugerida em vidrados é de 1 a 6% (LACAD, 2015).

Os óxidos de ferro, óxido de cobre e óxido de manganês foram utilizados para conferir coloração ao vidrado, sendo marrom para o ferro, e preto para o cobre e manganês. Para fins de comparação entre as quantidades de colorantes nos vidrados foram utilizadas as quantidades de 5% e 10% em massa.

Os reagentes foram todos pesados em balança analítica com precisão de 0,001 g, sendo primeiramente os reagentes higroscópicos (NaOH e KOH) e misturados em água. Os demais reagentes foram pesados e misturados manualmente, em seguida, foram adicionados na mistura de água e reagentes higroscópicos, e por fim agitados manualmente.

O engobe deve ser usado logo após o preparo, pois com o passar do tempo sua viscosidade aumenta devido a presença de argila. A argila é composta de silicato em laminas, que retém a água, aumentando assim a viscosidade (SANCHEZ, 1997).

Antes da aplicação do engobe, a superfície da amostra cerâmica foi levemente umidificada com água, utilizando um spray, com o intuito de minimizar o efeito da tensão superficial. O engobe foi aplicado na cerâmica com pincel e colocados para secar em estufa a 110 °C por 15 minutos.

Depois da superfície de engobe seca, foi aplicado o vidrado, também com pincel, retornado com a amostra cerâmica para a estufa por mais 15 minutos a 110 °C. Passado esse tempo a amostra seguiu para sinterização no forno. Todas as cerâmicas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento.

4.4. Sinterização das placas de cerâmica de base

As cerâmicas de revestimento foram sinterizadas utilizando dois processos: monoqueima e biqueima. No processo de monoqueima as cerâmicas de base (à verde) foram vidradas e sinterizadas seguindo as taxas de aquecimento e isotermas mostradas na Figura 8. No processo de biqueima ocorreu uma pré-queima somente da cerâmica de base à 1000 °C por 1 hora. Após resfriada à temperatura ambiente, o engobe e o vidrado foram aplicados sobre essa cerâmica e novamente sinterizada seguindo a curva mostrada na Figura 8.



Figura 8 - Representação da temperatura versus tempo utilizado para a sinterização das cerâmicas de revestimento.

A isoterma de 150 °C foi utilizada com o intuito de dar tempo para a retirada da água adsorvida na amostra, e à 500 °C para a retirada dos compostos orgânicos e da água quimicamente ligada. A isoterma de 1100 °C por 30 minutos foi proposta para efetivamente sinterizar a amostra. Essa temperatura e tempo são normalmente utilizados nas indústrias de cerâmica de revestimento.

A sinterização ocorreu ao ar, em um forno elétrico Fortelab ME 1700/10 do tipo mufla, Figura 9, que se encontra no laboratório da Engenharia Química da UFES, e o resfriamento foi feito dentro do forno.



Figura 9 - Forno elétrico Fortelab ME 1700/10.

4.5. Densidade relativa da cerâmica de base

A densidade relativa das amostras foi obtida pelo método geométrico (DR), que é dada pela divisão da massa específica aparente (ρ_a) pela massa específica real (ρ). Foram utilizadas três amostras para calcular a média das massas específicas (aparente e real).

A massa específica aparente de cada amostra é dada pela Equação 1. Com uma balança digital obteve-se a massa de cada cerâmica. Com um paquímetro, foram medidos os comprimentos, larguras e alturas, e com eles foi calculado o volume, e consecutivamente, a densidade aparente (ρ aparente) de cada cerâmica, sendo m a massa e V o volume da amostra.

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (1)$$

A massa específica real foi determinada por picnometria. Foi medida a massa do picnômetro com água destilada. Em seguida adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra no picnômetro, o qual foi novamente pesado. A temperatura do ensaio foi registrada. Os ensaios foram realizados em triplicata considerando precisão de três

casas decimais. Na sequência foi calculada a massa específica real (ρ) da argila pela Equação 2, na qual m é a massa da amostra seca, M a massa do picnômetro com água somado a massa de amostra seca, M' a massa do picnômetro com água e amostra, e $d_{\text{água}}$ a densidade da água na temperatura registrada durante o ensaio.

$$\rho = \frac{m}{M - M'} d_{\text{água}} \quad (2)$$

Após isto, calculou-se a densidade relativa da cerâmica à verde (considerando a amostra antes de sinterizar) e a densidade relativa da cerâmica sinterizada, por meio da Equação 3.

$$\%DR = \frac{\rho_a}{\rho} \times 100 \quad (3)$$

4.6. Retração linear

A Retração Linear ($RL\%$) foi obtida por meio da subtração das medidas das amostras cerâmicas antes (L_0) e após a sinterização (L) utilizando um paquímetro analógico. A retração linear é calculada pela Equação 4.

$$RL\% = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

4.7. Microscopia óptica

Foi utilizado o Microscópio Óptico, da marca Olympus GX51, Figura 10, do Laboratório de Engenharia Química da UFES de Alegre, para analisar a superfície das amostras sinterizadas, em diferentes ampliações.



Figura 10 - Microscópio Óptico Olympus GX51.

4.8. Absorção de água

As amostras cerâmicas sinterizadas foram secas em estufa à 110 °C por 24 horas e pesadas em balança analítica. As mesmas foram submergidas em um recipiente com água fervente, com nível de água de 50 mm acima das amostras. Após 2 horas, foi retirada a fonte de calor do recipiente e foi circulada água na temperatura ambiente, nas amostras, até o equilíbrio da temperatura (NBR 13818, 1997). As gotas de água adsorvidas na superfície das amostras foram retiradas com camurça ligeiramente úmida, para eliminar o excesso de água. As massas das amostras foram medidas, e a absorção de água (Abs) foi determinada conforme a Equação 5, na qual m é a massa da amostra úmida e m_0 é a massa da amostra seca. A Figura 11 mostra a disposição das amostras dentro de um banho maria, no ensaio de absorção de água.

$$Abs = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (5)$$



Figura 11 - Amostras sendo submetidas à avaliação de absorção de água (SANTOS e GOMES, 2014).

4.9. Resistência ao ataque químico

Foi avaliada a resistência das peças produzidas quanto à ação de reagentes que simulem substâncias químicas de limpeza doméstica e produtos para tratamento de água de piscinas. As superfícies das amostras foram limpas previamente com álcool etílico e expostas por 24 horas em solução de cloreto de amônia (100 g/L) e solução de ácido clorídrico 3% (v/v). A análise da superfície foi realizada através do método do grafite e por inspeção visual, conforme indica a (NBR 13.818, 1997). A inspeção visual foi feita com o objetivo da procura de defeitos aparentes como manchas, perda de brilho na peça, feita a olho nu. No método do grafite, foram feitos traços retos com um lápis de dureza HB na superfície ensaiada e na não ensaiada. Tentou-se remover os traços com um pano umedecido, e a partir disto a classificação foi feita de acordo com a norma vigente. A Figura 12 representa uma amostra sendo submetida ao ensaio de ataque químico com solução de cloreto de amônia.



Figura 12 - Amostra sendo submetida à avaliação de ataque químico (SANTOS e GOMES, 2014).

4.10. Resistência à abrasão superficial

Foi realizado teste de desgaste com o auxílio de um abrasímetro de dois módulos em aço carbono, Figura 13 (à esquerda), que determina a resistência à abrasão superficial das peças, com controle de rotações, utilizando a classificação PEI. Para tal procedimento, foi colocada, em um dos módulos, uma peça de 100 mm x 100 mm com uma carga contida de 175 gramas de esferas de aço, composta de 70 g de esferas de 5 mm, 52,50 g de esferas de 3 mm, 43,75 g de esferas de 2 mm e 8,75g de esferas de 1 mm, 3 gramas de óxido de alumínio branco e 20 mL de água destilada. As peças foram testadas em diferentes números de ciclos, conforme Tabela 1. Após cada grupo de número de ciclos as peças foram lavadas em água corrente e secas em estufa à 110 °C para posterior análise em câmera de luz, Figura 13 (à direita). O observador deve se posicionar à aproximadamente $(2,00 \pm 0,05)$ m de distância da caixa, para observar amostra, conforme esquema da Figura 14.



Figura 13 - Abrasímetro de 2 módulos, Servitech modelo CT -247 e caixa de luz.

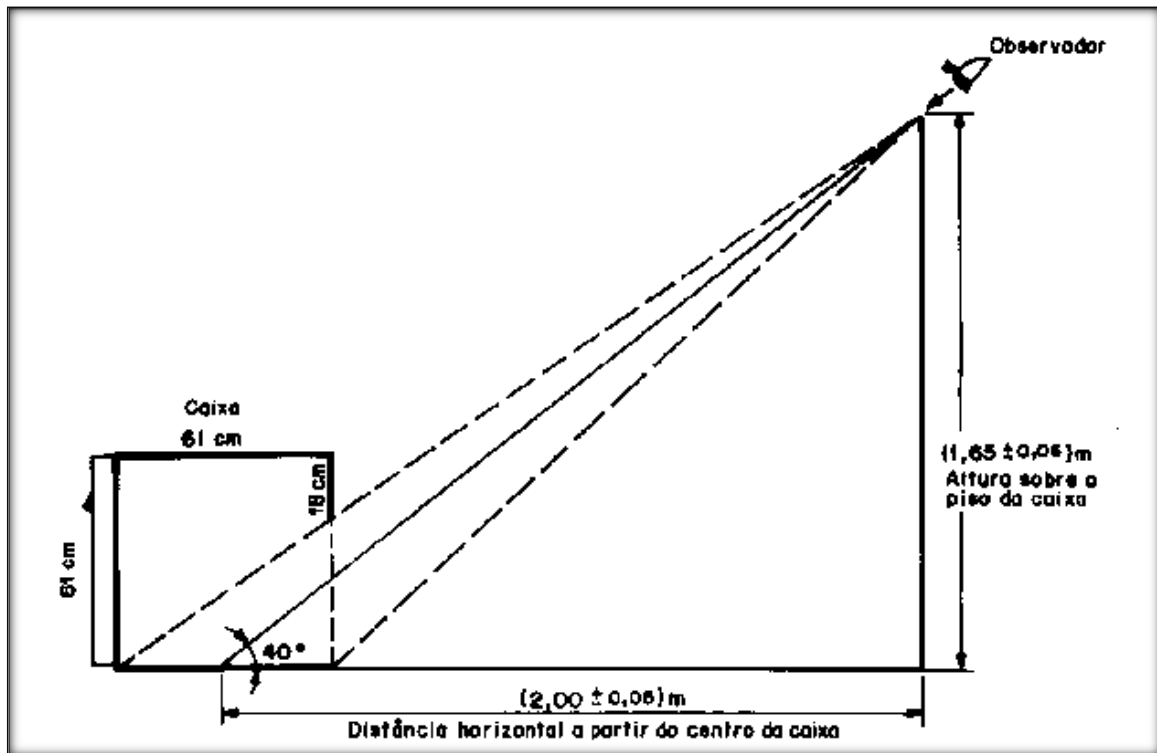


Figura 14 - Posição para observação da amostra após ensaio de abrasão (NBR 13818, 1997).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Massa específica real (ρ), aparente (ρ_a) e densidade relativa (DR)

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de massa específica real da argila, massa específica aparente e densidade relativa da amostra à verde e sinterizada. O valor encontrado para a massa específica real da argila foi de 2,12 g/cm³.

Tabela 7 - Massa específica real, aparente e densidade relativa das amostras.

Amostras	Argila	Cerâmica à verde	Cerâmica Sinterizada
Massa específica real (g/cm ³)	2,12 ± 0,07	-	-
Massa específica aparente (g/cm ³)	-	1,47 ± 0,14	1,65 ± 0,09
Densidade relativa (%)	-	69,3	77,8

Para os cálculos das densidades relativas das amostras foi utilizado o valor de massa específica real da argila. Pazeto; Borlini e Caranassios (2008) encontraram valor de 1,70 g/cm³ de massa específica aparente para cerâmica à verde, e Rodrigues (2016) encontrou valor de 2,76 g/cm³ de massa específica real da argila, valores próximos aos encontrados nesse trabalho. Reis, Della-Sagrilo e Valenzuela-Diaz (2016) encontraram 1,65 g/cm³ de massa específica aparente para cerâmica sinterizada, o mesmo valor encontrado nesse trabalho.

De acordo com Amorós (2000), a densidade relativa define o grau compactação da amostra cerâmica, indicando o volume ocupado pelas partículas na amostra e o volume de espaço vazio (poros) entre estes. Sendo assim a amostra sinterizada apresenta 77,8% de densidade relativa e 22,4% de porosidade. Uma porosidade excessiva pode prejudicar as propriedades mecânicas da peça, mas para a indústria de revestimento essa porosidade pode auxiliar na adesão do engobe e esmalte na superfície cerâmica.

5.2. Retração linear

Pode ser observada na Figura 15 a retração linear das amostras de biqueima, e na Figura 16 a retração linear das amostras sinterizadas por monoqueima.

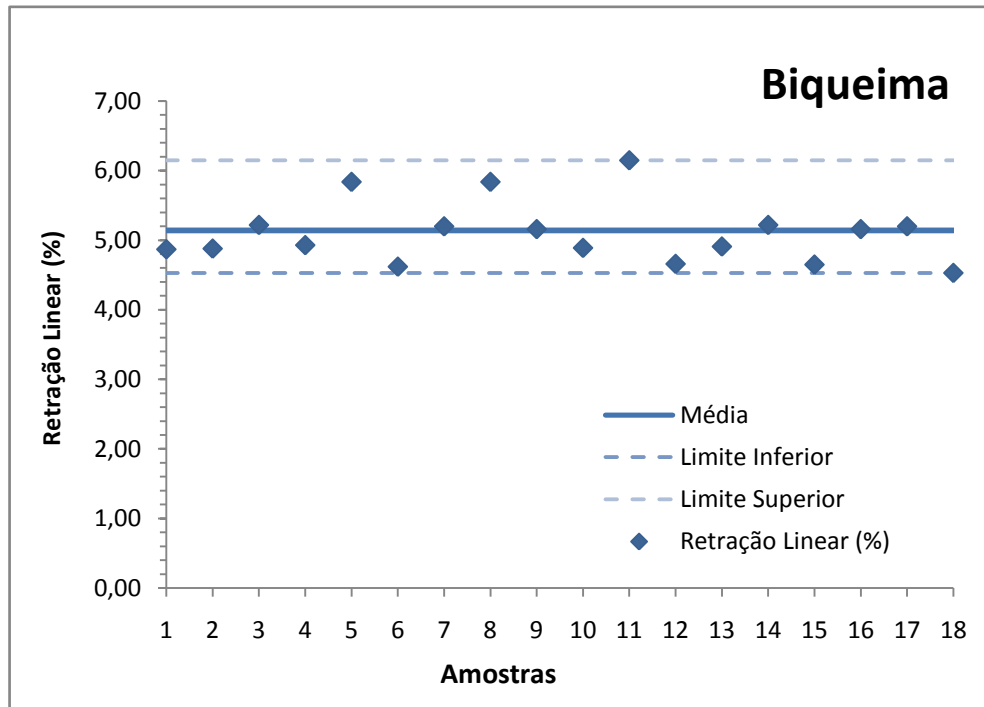


Figura 15 - Retração Linear das amostras sinterizadas por biqueima

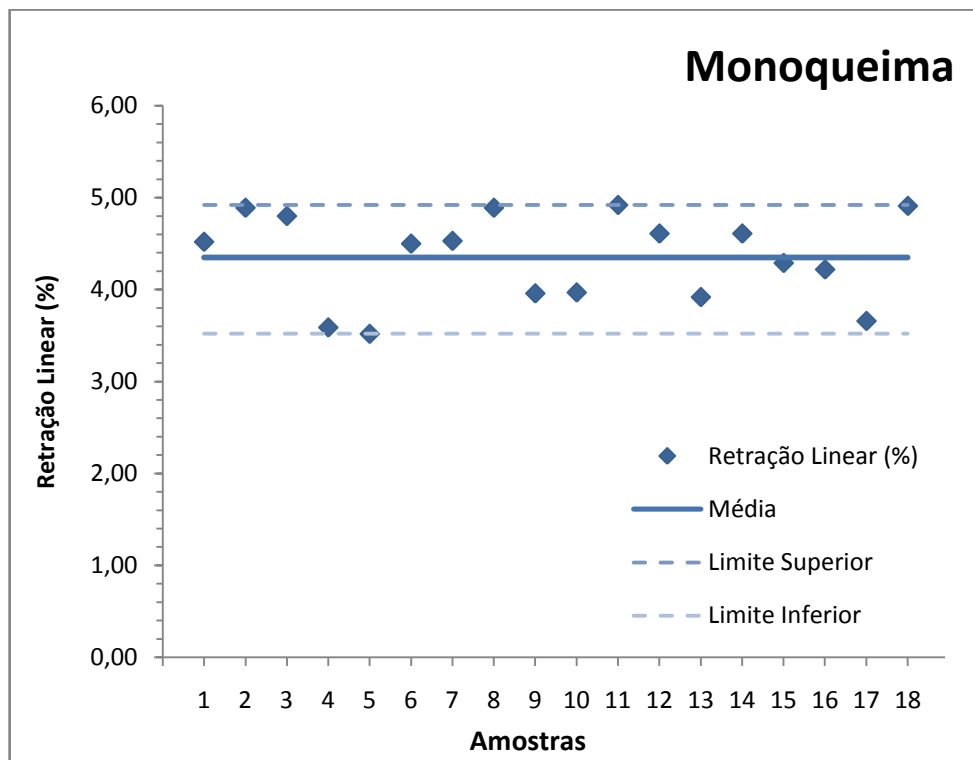


Figura 16 - Retração Linear das amostras sinterizadas por monoqueima.

As amostras sinterizadas por biqueima apresentaram uma média de $5,14 \pm 0,44\%$ de retração linear; o valor mínimo foi de 4,53% e o máximo de 6,15%. Foram realizadas medições do comprimento das amostras de biqueima à verde, após sinterização e após aplicação de engobe e esmalte. O resultado de retração linear mostrado na Figura 15 é referente à peça sinterizada duas vezes, ou seja, uma antes de aplicar o engobe e esmalte, e, outra após a aplicação. Porém, as medidas referentes à retração ocorrida após a primeira sinterização apresentaram o mesmo resultado que após a segunda, indicando que toda a retração acontece já na primeira sinterização.

A retração linear das amostras sinterizadas por monoqueima apresentaram $4,35 \pm 0,44\%$, o valor mínimo foi de 3,52% e o máximo de 4,92%.

Pode-se observar que as amostras cerâmicas sinterizadas por biqueima e monoqueima apresentam uma pequena retração, e isso pode ser favorável para um melhor controle dimensional das peças durante o processamento industrial de cerâmica de revestimento.

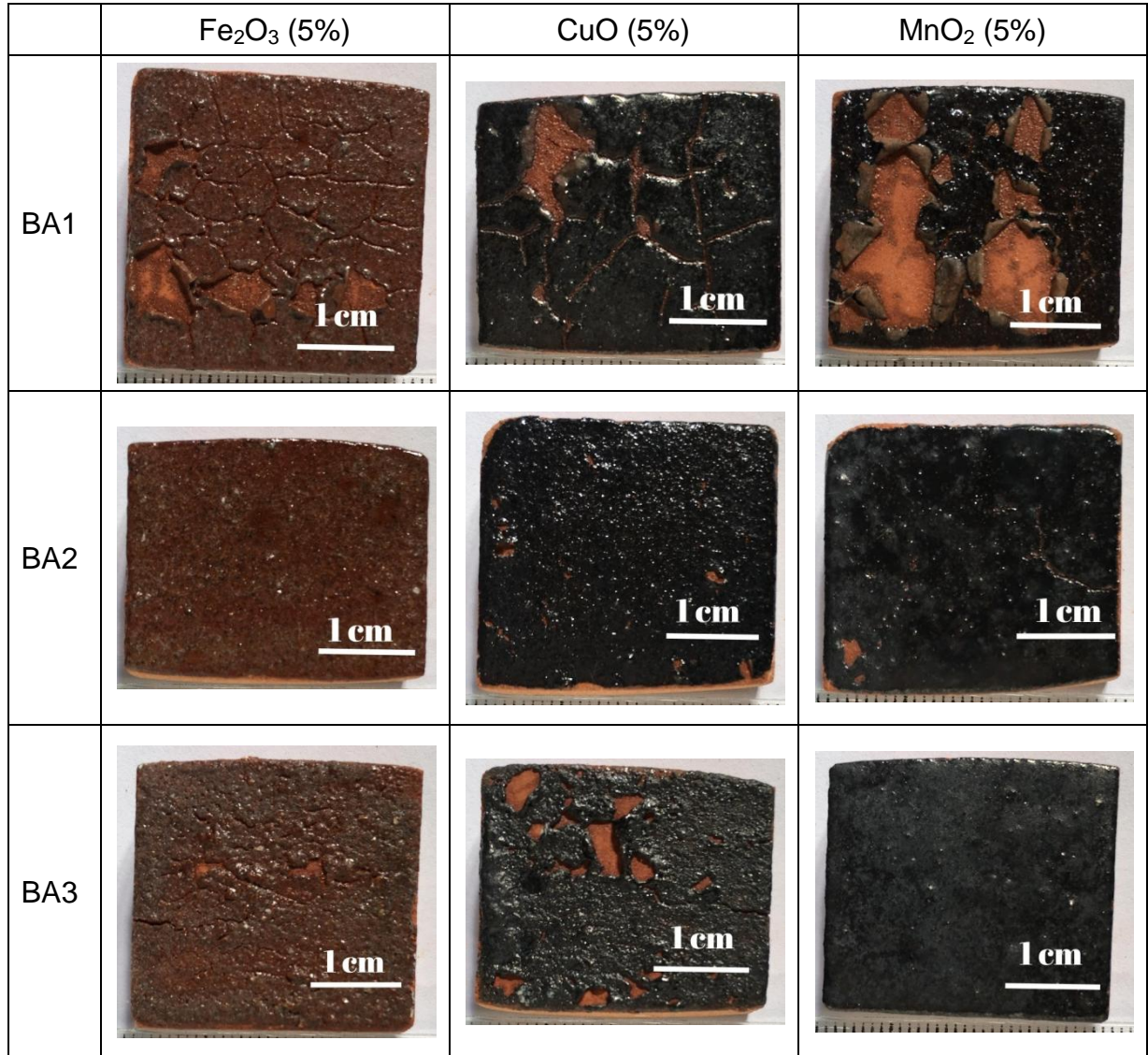
Pazeto; Borlini e Caranassios (2008) encontraram uma retração de 8% para amostra sinterizada a 1100 °C. Segundo Silva (2005), é necessário para a indústria que as cerâmicas não apresentem um alto valor de retração linear, e que esse valor seja muito bem controlado durante o processo de fabricação; Silva encontrou valor de 4,11% para amostra sinterizada a 1100 °C. Ambos Pazeto; Borlini e Caranassios (2008) e Silva (2005) sinterizarão cerâmica vermelha.

5.3. Imagens da superfície das cerâmicas revestidas

Para simplificar o entendimento dos resultados, as cerâmicas de revestimento obtidas por processo de biqueima utilizados os vidrados RA1, RA2 e RA3 serão denominados BA1, BA2 e BA3, e as cerâmicas pelo processo de monoqueima serão MA1, MA2 e MA3. O Quadro 1 mostra as imagens das superfícies das amostras de cerâmica base revestida com BA1, BA2 e BA3, que foram sinterizadas no processo de biqueima, revestidas com vidrado contendo 5% de colorante de Fe_2O_3 , CuO ou MnO_2 . As imagens foram obtidas por meio da câmera do Iphone 6S da Apple, sendo utilizado um suporte fixo para o aparelho, de forma que todas as imagens foram

tiradas com a mesma distância e luminosidade, evitando as diferenças nas cores e brilhos da amostra.

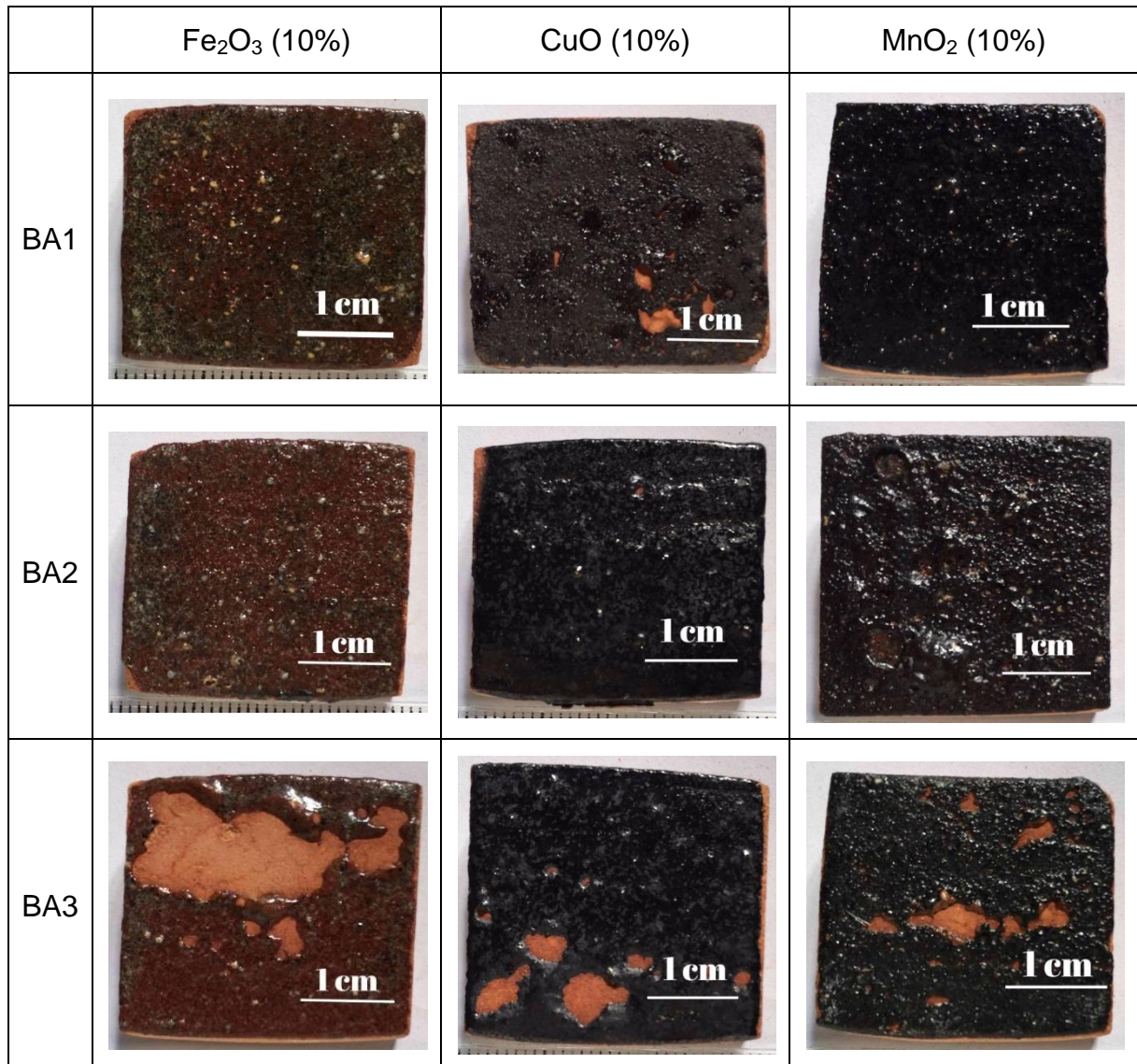
Quadro 1 - Amostras sinterizadas por biqueima, recobertas com vidro contendo 5% de coloração.



Como pode ser observado nas imagens do Quadro 1, sete das nove amostras apresentaram trinca no vidro após biqueima, possivelmente após o resfriamento, devido às tensões residuais ocasionadas por diferença de coeficiente de expansão térmica entre a cerâmica de base e o vidro.

No Quadro 2 podem ser observadas as amostras que foram sinterizadas no processo de biqueima, revestidas com vidro contendo 10% de coloração.

Quadro 2 - Amostras sinterizadas por biqueima, recobertas com vidro contendo 10% de coloração.



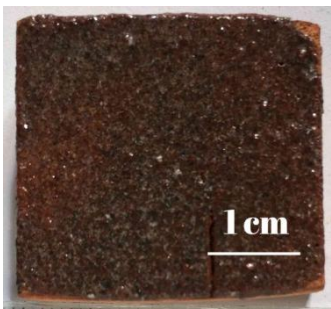
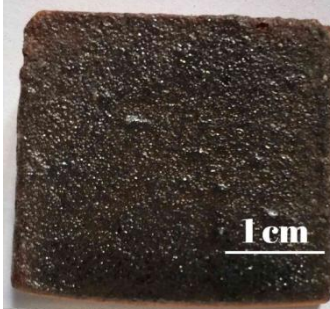



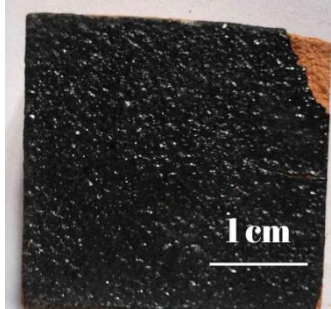
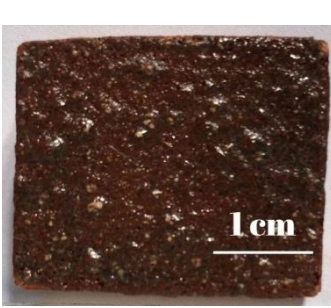
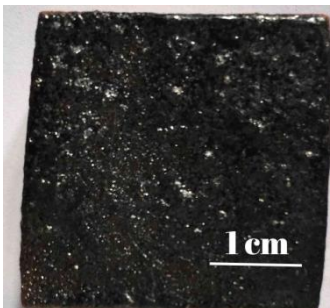

Como pode ser observado nas imagens do Quadro 2, nas amostras de biqueima com a maior porcentagem de coloração houve uma pequena melhora nas quantidades de trincas, pois seis das nove amostras apresentaram descolamento, sendo que a região descolada também foi menor.

Independente das porcentagens de pigmento, o processo de biqueima apresentou um descolamento em algumas amostras, quase que em sua maioria, sendo que alguns deles bastante acentuados. Isto pode ter acontecido devido à aspensão de água utilizado para a aplicação do engobe. Isto normalmente é realizado com o intuito de quebrar as tensões superficiais entre a cerâmica base e a suspensão que será aplicada. Porém, como a cerâmica já estava sinterizada, possivelmente essa água foi desnecessária e excessiva, prejudicando a adesão do vidro.

De acordo com Amorós (2000), durante a vidragem da cerâmica ocorre a passagem de água do vidrado para a cerâmica, como consequência do efeito de sucção capilar exercido pelos poros da peça queimada. Essa capacidade de sucção da peça permite a aplicação do vidrado, e é a responsável pela aderência deste na cerâmica, da textura obtida na camada formada, bem como no tempo de secagem da peça.

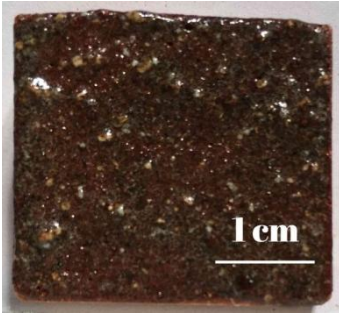
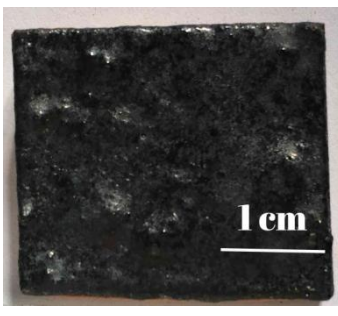
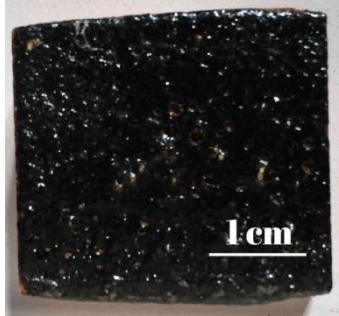
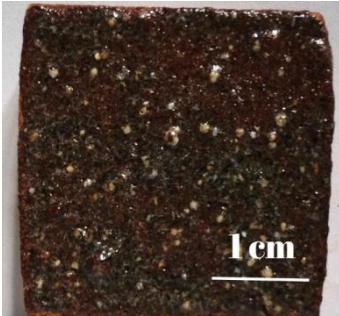
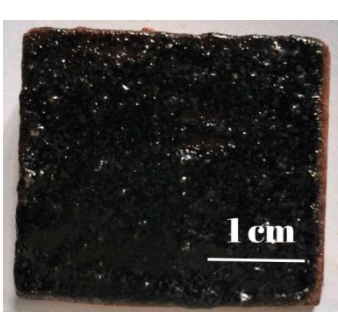
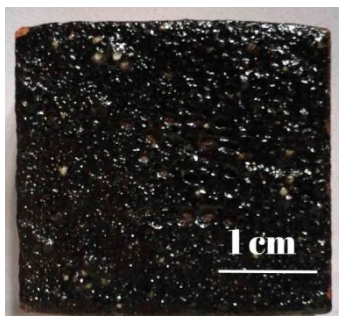
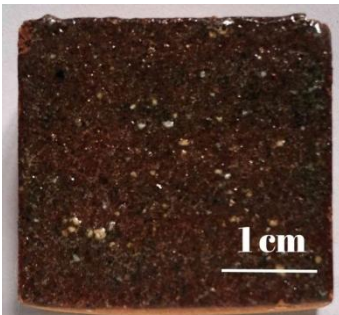
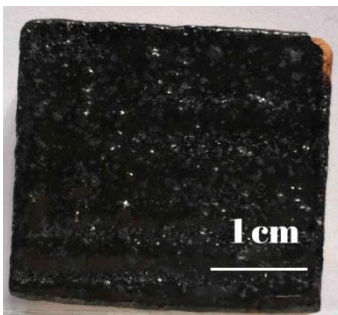
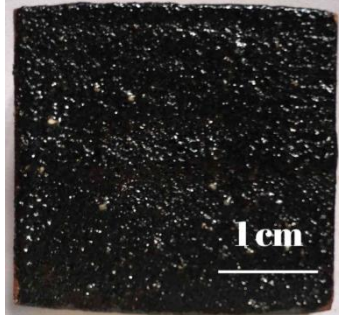
No Quadro 3 podem ser observadas as amostras que foram sinterizadas no processo de monoqueima, revestidas com vidrado contendo 5% de coloração. Como podem ser observadas nessas imagens, as amostras de monoqueima apresentaram uma melhor aderência do vidrado na cerâmica de base, minimizando os efeitos de trinca e descolamento no vidrado.

Quadro 3 - Amostras sinterizadas por monoqueima, recobertas com vidrado contendo 5% de coloração.

	Fe_2O_3 (5%)	CuO (5%)	MnO_2 (5%)
MA1			
MA2			
MA3			

No Quadro 4 podem ser observadas as amostras que foram sinterizadas no processo de monoqueima, revestidas com vidrado contendo 10% de coloração.

Quadro 4 - Amostras sinterizadas por monoqueima, recobertas com vidrado contendo 10% de coloração.

	Fe_2O_3 (10%)	CuO (10%)	MnO_2 (10%)
MA1			
MA2			
MA3			

Como pode ser observado nas imagens do Quadro 4, as amostras de monoqueima com 10% de coloração de Fe_2O_3 , MnO_2 e CuO foram as que apresentaram melhor recobrimento da cerâmica de base.

Porém as amostras com de Fe_2O_3 e CuO apresentaram maior homogeneidade na coloração do ponto de vista estético. Por esses motivos foram selecionadas para reprodução de amostras em tamanho 100 mm x 100 mm.

As amostras com coloração de MnO_2 apresentaram superfície mais irregular, com aspereza ao toque. Essas amostras poderiam ser utilizadas como cerâmica de

revestimento de locais onde necessite de uma maior aderência no piso, como revestimento para ambientes externos. Como esse não é o enfoque do trabalho, essas amostras não foram reproduzidas nas dimensões de 100 mm x 100 mm.

Todas as amostras com 5% e 10% de Fe_2O_3 apresentaram cor marrom. De acordo com Lacad (2015) Fe_2O_3 pode apresentar os tons de âmbar, marrom-vermelhado, verdes, azuis, cinzas e pretos, dependendo da quantidade usada, da temperatura de queima e da atmosfera do forno. Como pode ser observado na Tabela 1 o estado de oxidação Fe^{3+} apresenta cor marrom-amarelada, enquanto o Fe^{2+} apresenta cor verde-azulada. Dessa forma considerando que as amostras foram sinterizadas a 1100 °C em forno elétrico, provavelmente o estado de oxidação do ferro nesse trabalho é Fe^{3+} .

As amostras com 5% e 10% de MnO_2 apresentaram cor preta. De acordo com a Tabela 1 o estado de oxidação Mn^{3+} apresenta cor violeta, enquanto o Mn^{4+} apresenta cor preta. Provavelmente o estado de oxidação do Mn nesse trabalho é Mn^{4+} .

As amostras com 5% e 10% de CuO apresentaram cor preta. De acordo com Lacad (2015) CuO em quantidades de 5 a 10% produzirá preto metálico, e na Tabela 1 o estado de oxidação Cu^{2+} apresenta cor azul claro, portanto provavelmente nesses vidrados o cobre deve estar em outro estado de oxidação ou sofrendo interferência de cor de algum outro constituinte.

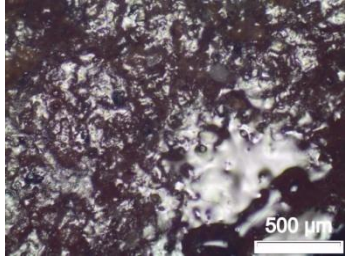
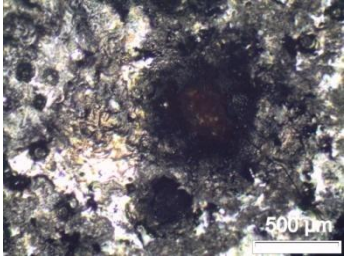
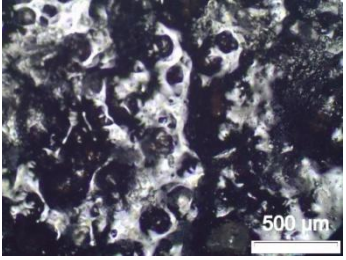
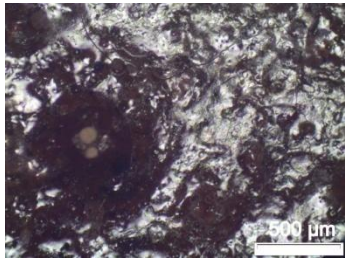
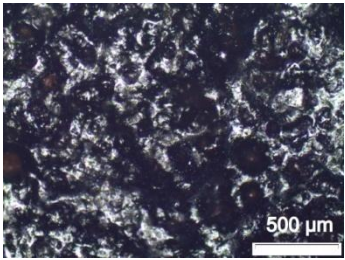
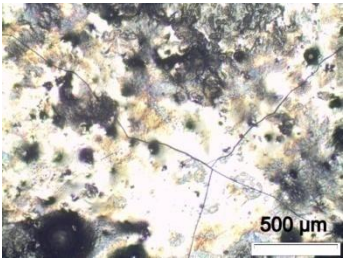
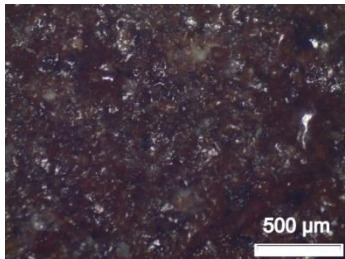
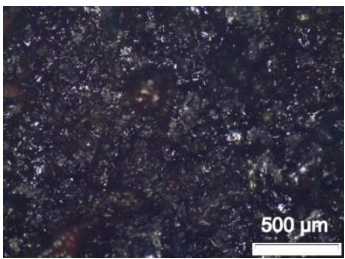
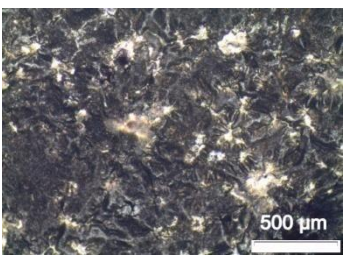
5.4. Morfologia das cerâmicas de revestimento

A morfologia da superfície das cerâmicas de revestimento obtidas por microscopia óptica é mostrada nos Quadros 5 a 8.

No Quadro 5 podem ser observadas as amostras que foram sinterizadas no processo de biqueima, revestidas com vidrado contendo 5% de coloração, e no Quadro 6 com 10% de coloração.

No Quadro 7 podem ser observadas as amostras que foram sinterizadas no processo de monoqueima, revestidas com vidrado contendo 5% de coloração, e no Quadro 8 contendo 10% de coloração.

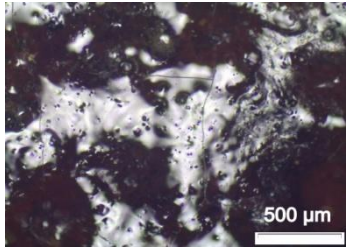
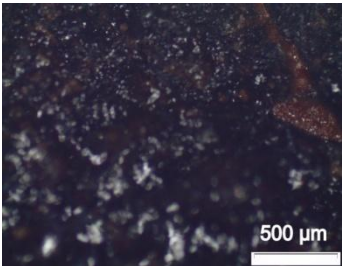
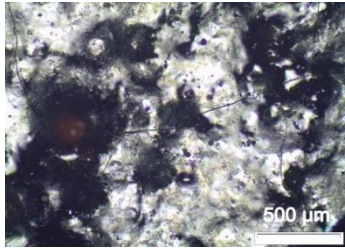
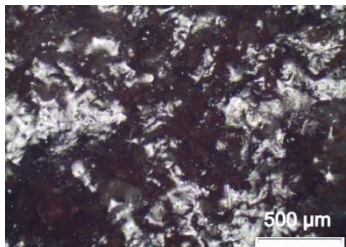
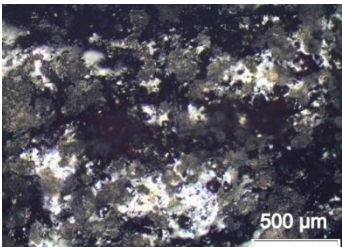
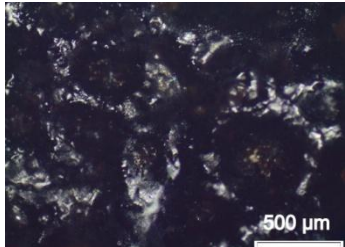
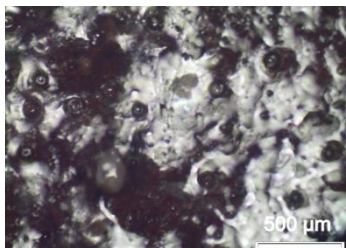
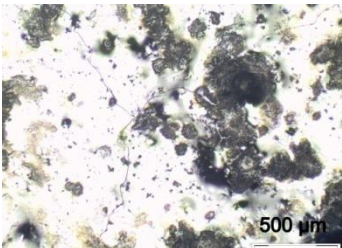
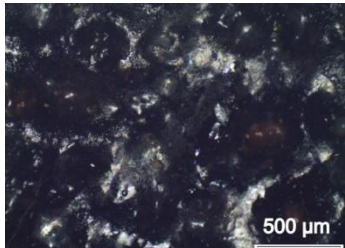
Quadro 5 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por biqueima, vidro contendo 5% de coloração.

	Fe ₂ O ₃ (5%)	CuO (5%)	MnO ₂ (5%)
BA1			
BA2			
BA3			

A microscopia ótica apresentou resultado semelhante para todas as amostras. Nas imagens, pode ser observada a porosidade (regiões mais profundas e escuras). A superfície das amostras não pôde ser polida para garantir as características do revestimento vidrado. Porém, para realizar a microscopia ótica é necessário que as amostras tenham superfície regular e plana; normalmente trata-se de amostras polidas. Dessa forma, não foi possível focar de modo satisfatório para garantir uma boa qualidade de imagem. Além disso, a camada transparente do vidrado dificulta a obtenção de detalhes ligeiramente superiores ou inferiores ao ponto de foco. Nesse grau de ampliação utilizado, e com a superfície da amostra não polida e não atacada

quimicamente, não é possível observar a presença de grãos e seus contornos de grãos, caso alguma parte do vidro tenha se cristalizado.

Quadro 6 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por biqueima, vidro contendo 10% de coloração.

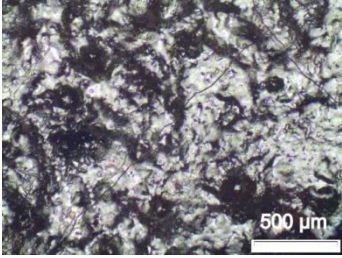
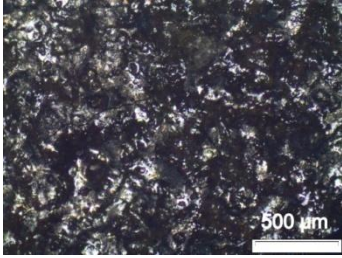
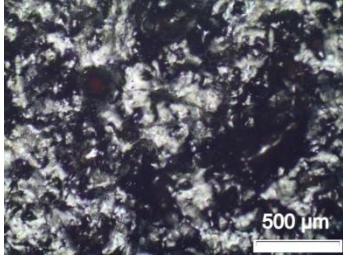
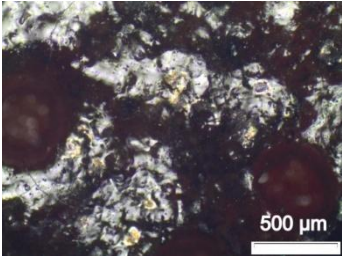
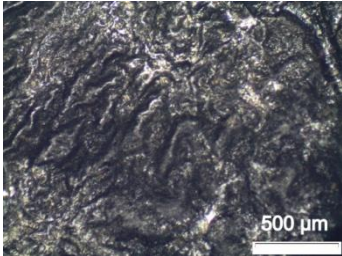
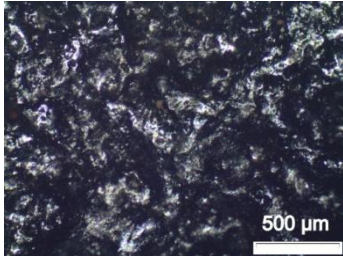
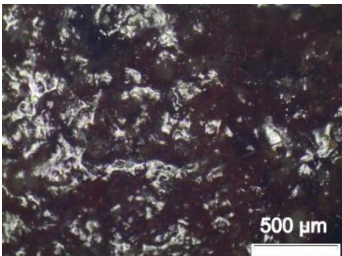
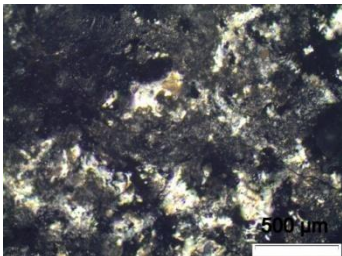
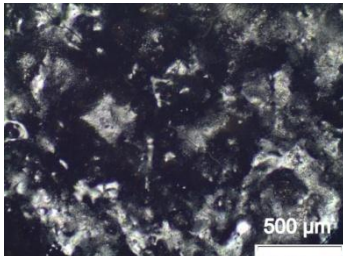
	Fe_2O_3 (10%)	CuO (10%)	MnO_2 (10%)
BA1			
BA2			
BA3			

A porosidade pode ser observada qualitativamente, mas para um resultado quantitativo seria necessário utilizar grandes quantidades de imagens (aproximadamente 400) para se realizar o estudo de “análise de imagens”, o que não é o objetivo desse trabalho.

A existência de porosidade na microestrutura dos vidrados influencia em suas propriedades. As causas dessa porosidade variam e podem ocorrer devido às características físicas e químicas dos vidrados, e aos parâmetros de processamento:

temperatura de queima, espessura da película vidrada e composição do vidrado (ROSSINI, 1992).

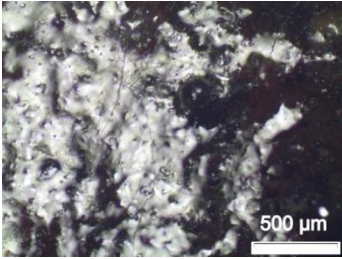
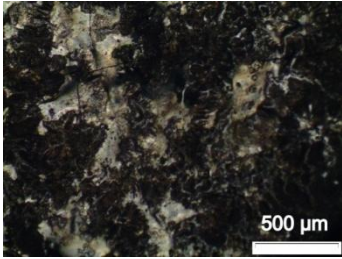
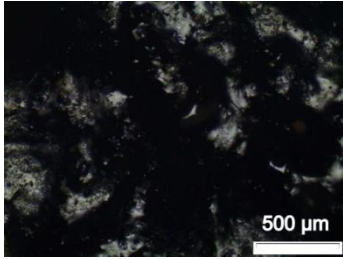
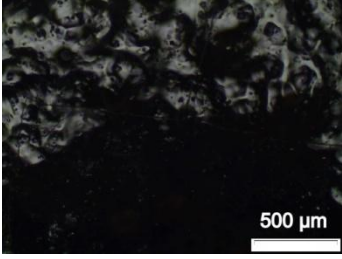
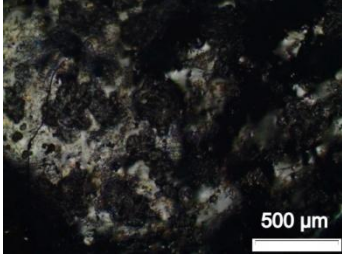
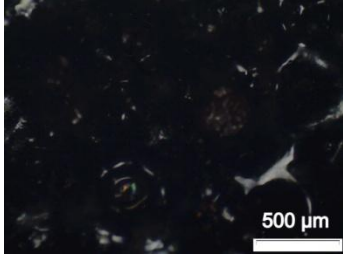
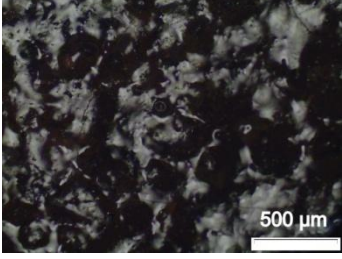
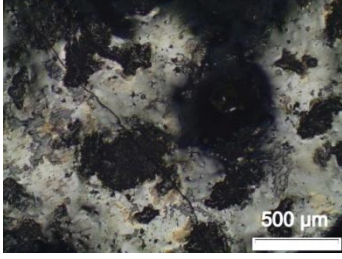
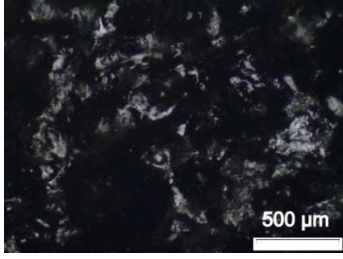
Quadro 7 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por monoqueima, vidrado contendo 5% de coloração.

	Fe ₂ O ₃ (5%)	CuO (5%)	MnO ₂ (5%)
MA1			
MA2			
MA3			

De 700 °C até 1100 °C ocorre à formação da estrutura vítrea e dissolução dos constituintes do vidrado, até atingir a temperatura de queima. Nessa temperatura, as fases gasosas aprisionadas na cerâmica/vidrado atravessam para a superfície, por possuir menor densidade. No início do resfriamento cessa-se esse fenômeno e a superfície se nivela, ficando em repouso. Porém, ao resfriar completamente, o

vidrado apresenta saliências arredondadas, perfeitamente visíveis com iluminação adequada (ROSSINI, 1992), na ordem de 200 μm aproximadamente.

Quadro 8 - Microscopia ótica das amostras sinterizadas por monoqueima, vidro contendo 10% de coloração.

	Fe_2O_3 (10%)	CuO (10%)	MnO_2 (10%)
MA1			
MA2			
MA3			

5.5. Absorção de água

Podem ser observados na Figura 17 os resultados da absorção de água das amostras sinterizadas por biqueima, e na Figura 18 das amostras sinterizadas por monoqueima.

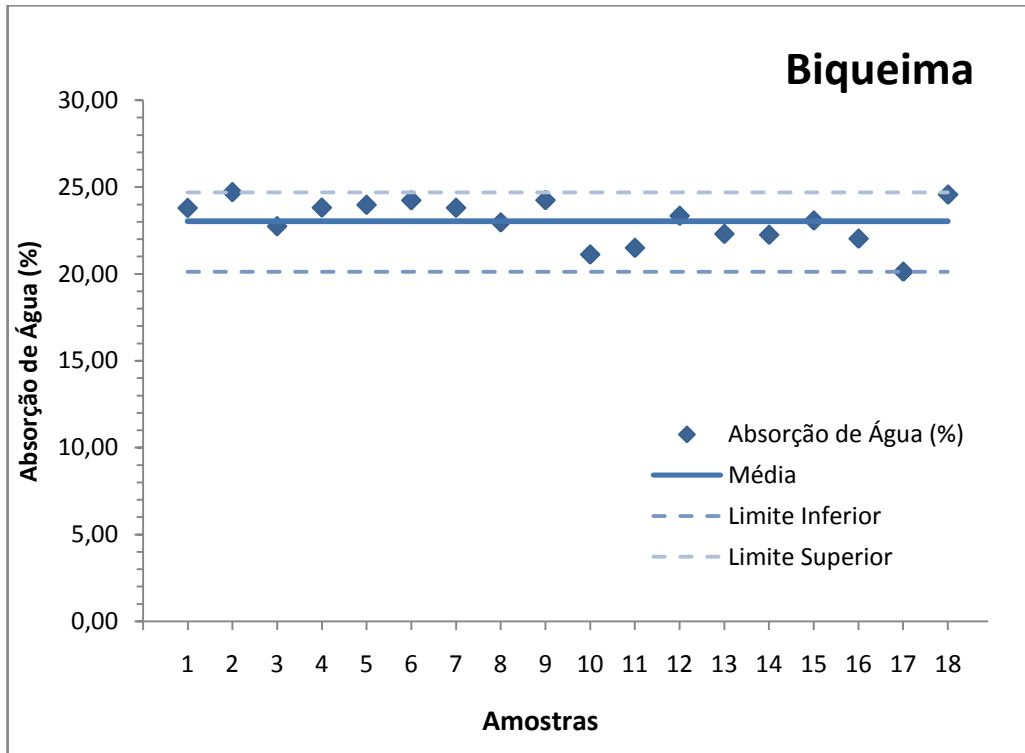


Figura 17 - Absorção de água das amostras sinterizadas por biqueima.

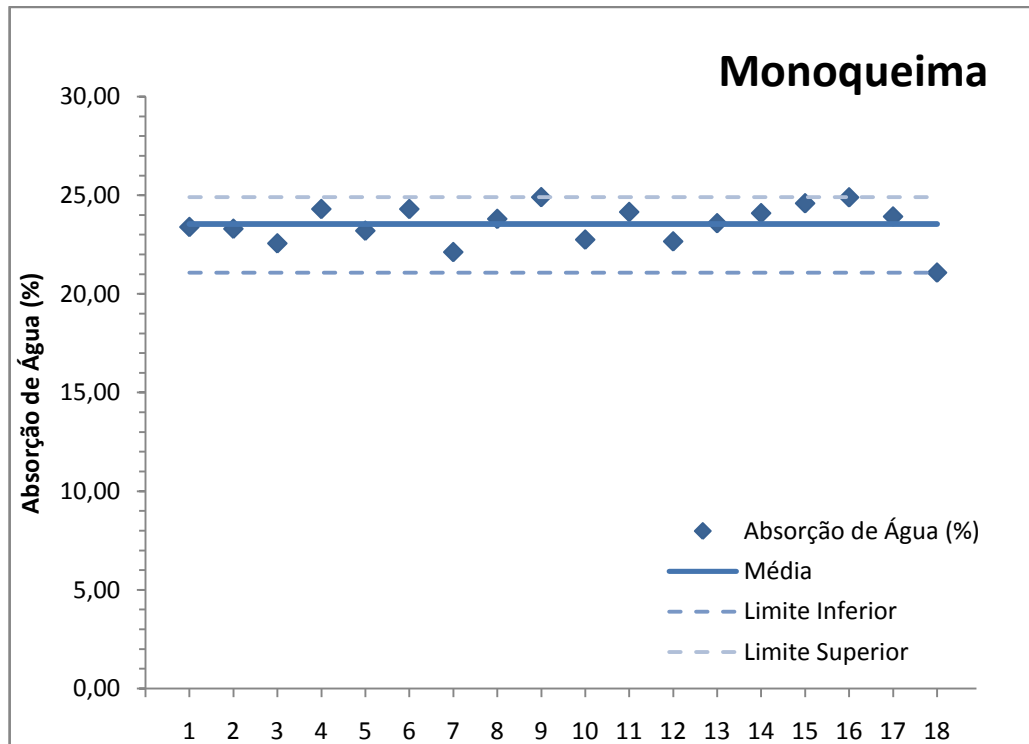


Figura 18 - Absorção de água das amostras sinterizadas por monoqueima.

Os valores de absorção de água ficaram fora dos limites indicado pela norma NBR ABNT 13818, 1997, para cerâmica de revestimento, conforme apresentado na

Pesquisa Bibliográfica, item 2.5: Absorção de água. Esses valores elevados de absorção de água podem ser a consequência das trincas apresentadas nas amostras.

Santos e Gomes (2014), encontraram valores de 20% de absorção de água, próximo ao deste trabalho, também devido às trincas na cerâmica de base. De acordo com Silva (2005), essas trincas podem ocorrer por diversos fatores, dentre eles, falta de controle da porosidade. Os poros fechados podem gerar tensões internas no material, resultando no surgimento de trincas. O teor de umidade da argila antes da prensagem, baixa carga durante o carregamento e um elevado gradiente térmico, também podem gerar trincas.

Todas as amostras de biqueima e monoqueima apresentaram trincas na cerâmica de base, e algumas dessas podem ser observadas nas Figuras 19 e 20.

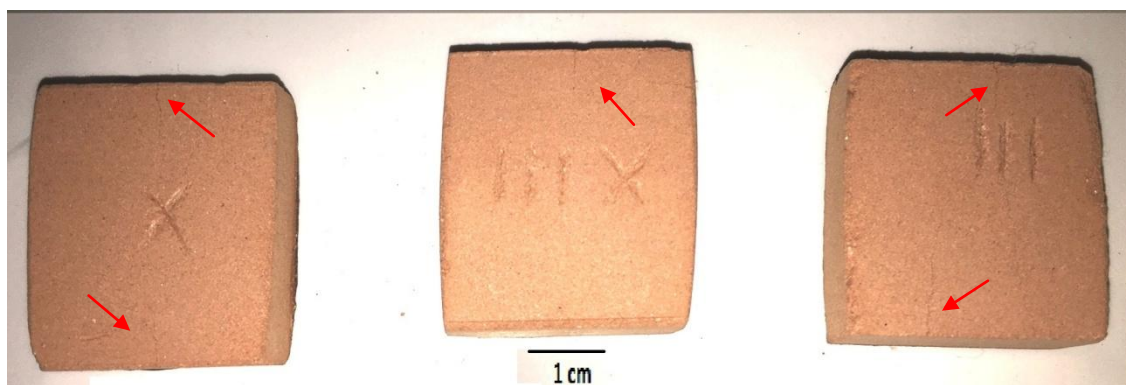


Figura 19 - Verso de três amostras sinterizadas por biqueima.

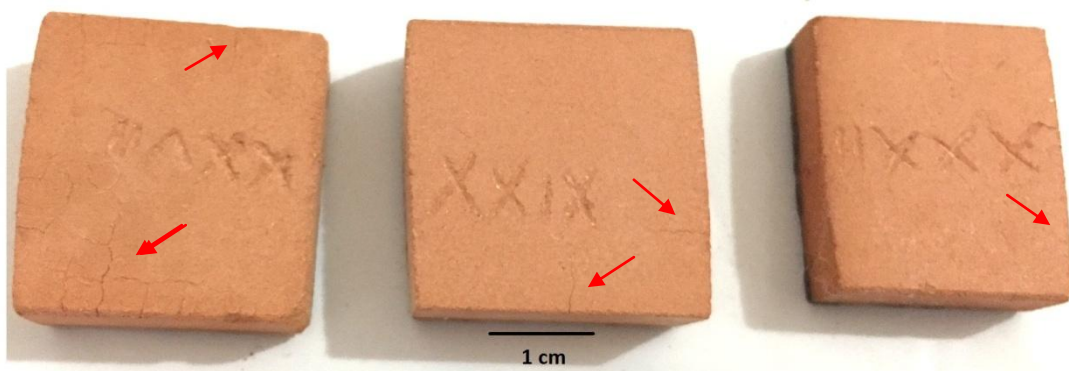


Figura 20 - Verso de três amostras sinterizadas por monoqueima.

As Figuras 19 e 20 são representações das trincas das 18 amostras processadas por biqueima e monoqueima, respectivamente.

5.6. Análise visual das amostras e ataque químico

Após análise das 36 amostras anteriores, foi feita a reprodução das placas que apresentaram as melhores condições superficiais de recobrimento, utilizando dimensões de 100 mm x 100 mm. Nessas peças foram realizados ensaios de ataque químico e abrasão. As repetições foram feitas para as amostras sinterizadas por monoqueima contendo 10% de Fe_2O_3 e 10% CuO para coloração.

Nessas amostras foi observado um empenamento, conforme mostrado nas Figuras 21 e 22. Esse empenamento pode ser devido ao forno apresentar resistências de aquecimento somente em suas laterais, não sinterizando de forma homogênea ao longo da amostra. Segundo Cargnin *et al.* (2011) o forno que não apresenta calor de forma homogênea, gera desvios dimensionais na cerâmica, e a diferença de gradientes de temperatura pode acarretar empenamento.

O encurvamento para cima na amostra, durante o aquecimento, representa tensões de tração na superfície inferior da amostra, mas que seriam aliviadas devido ao efeito da temperatura. Porém, durante o resfriamento, a amostra tende a se contrair e resfriar primeiramente nas superfícies (superior e inferior). Considerando que o coeficiente de expansão térmica da cerâmica de base é semelhante ao do vidrado, a superfície iria retrair na mesma proporção que o centro, porém numa velocidade maior devido a gradiente de temperatura. Dessa forma, imediatamente abaixo da interface cerâmica/vidrado estaria sob compressão enquanto a superfície estaria com tensões de tração. Se essa hipótese for verdadeira, justifica a formação de trincas na superfície após o resfriamento, pois cerâmicas e vidros não são resistentes à tração, e sim a compressão (AMORÓS *et al.*, 1996).

Se a superfície vidrada e a base cerâmica não fossem ligadas e pudessem se retrair livremente, ambos apresentariam retrações diferentes, e ao atingir a temperatura ambiente, haveria uma diferença de tamanho entre o vidrado e a cerâmica (AMORÓS *et al.*, 1996). Isso mostra que as diferenças de coeficiente de expansão térmica dos constituintes podem promover tensões internas nas cerâmicas de revestimento. E se as tensões internas forem muito elevadas, pode provocar a formação de microfissuras ou até mesmo trinca nas cerâmicas.

Outra hipótese seria o empenamento ter sido formado durante o resfriamento, e desta forma a retração da cerâmica de base seria menor que a retração do vidrado

(AMORÓS *et al.*, 1996). Mas para tal poderia ocorrer o descolamento do vidrado/cerâmica ao invés de trinca na superfície do vidrado.

Essas hipóteses poderiam ser mais bem elucidadas se as amostras pudessem ser filmadas durante o aquecimento e/ou fosse realizado dilatometria no vidrado e também na cerâmica de base para verificar os respectivos coeficientes de expansão térmica.

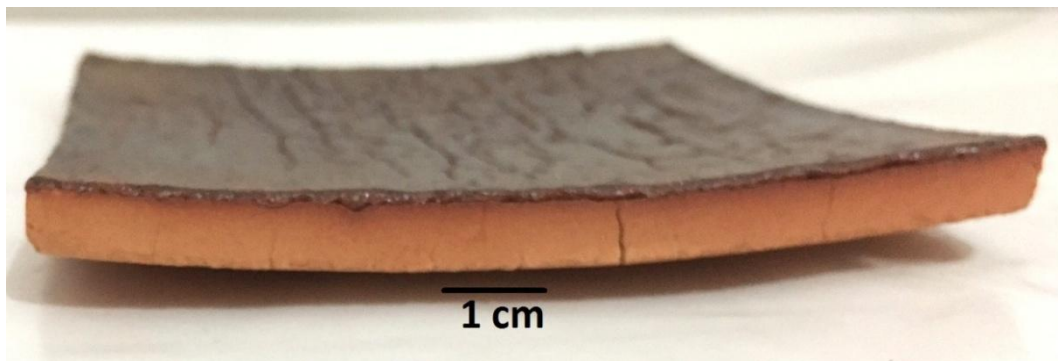


Figura 21 - Vista lateral da amostra MA1 100 mm x 100 mm, com 10% de Fe_2O_3 .

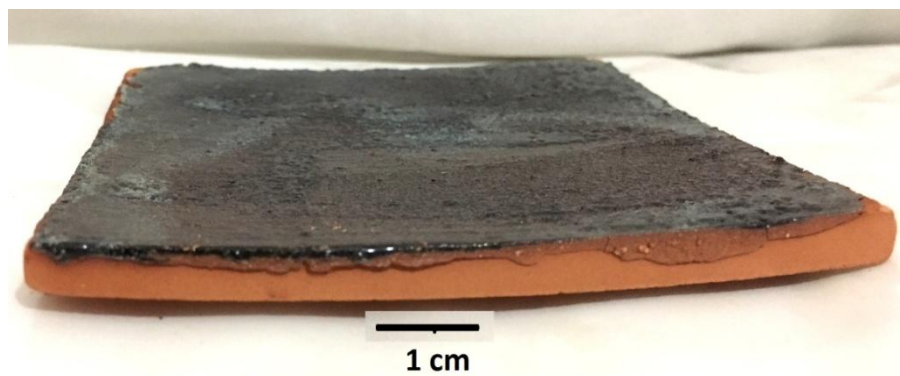


Figura 22 - Vista lateral da amostra MA1 100 mm x 100 mm, com 10% de CuO .

As imagens da superfície das amostras reproduzidas em 100 mm x 100 mm podem ser observadas nas Figuras de 23 a 25.

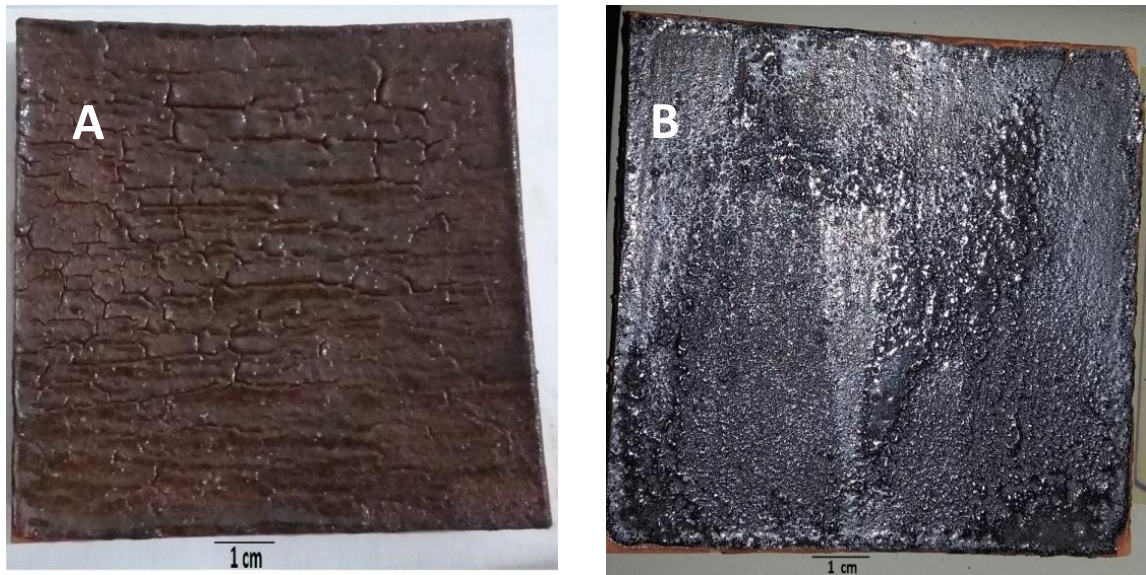


Figura 23 – Amostras MA1 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

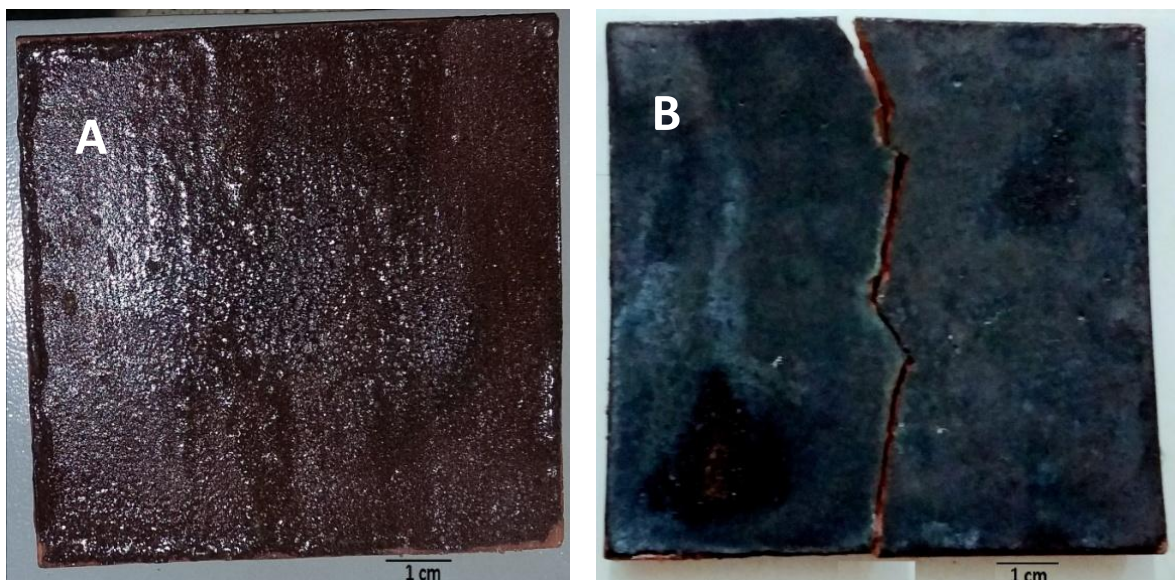


Figura 24 - Amostras MA2 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

Pode-se observar na Figura 23 que as amostras contendo MA1 apresentaram sua superfície menos uniforme. Pode ser observado ainda que a superfície que apresentou melhores aspectos estéticos foi a de composição MA3, que possui maior quantidade de resíduo e menor quantidade de NaOH que as demais. Talvez o excesso de NaOH possa promover a fusão mais rápida do vidro, e conseqüentemente uma possível interação com a cerâmica de base. Isto não deve fazer um efeito ruim durante a sinterização, porém, a fusão mais rápida em elevada temperatura pode determinar uma viscosidade menor do vidro, e que durante a sinterização da peça, pode ocasionar a formação de bolhas e defeitos. Durante o

resfriamento pode promover trincas na superfície da cerâmica por diferença de coeficiente de expansão térmica dos constituintes (base/vidrado).

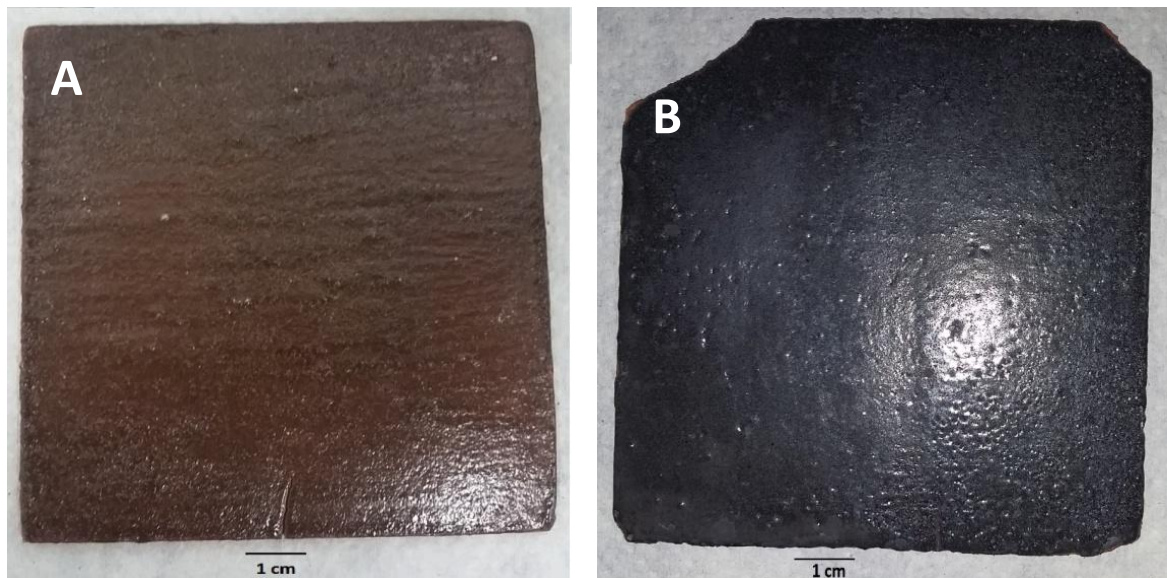


Figura 25 - Amostras MA3 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

5.7. Resistência ao ataque químico

As amostras foram submetidas ao ataque químico com solução ácida (ácido clorídrico), identificada pelo círculo vermelho nas Figuras 26 a 28, e solução básica (amônia), identificada pelo círculo amarelo. A classificação de resistência ao ataque químico também foi feita conforme a norma NBR 13818. Após a execução do ensaio foi realizada uma inspeção visual na superfície da amostra e também nas arestas, procurando por alterações, porém não foi observada nenhuma variação.

Com a avaliação pelo método do lápis de dureza HB, foi possível remover as linhas do lápis com um pano umedecido tanto para o ataque com solução básica (amônia), quanto para a solução ácida (ácido clorídrico).

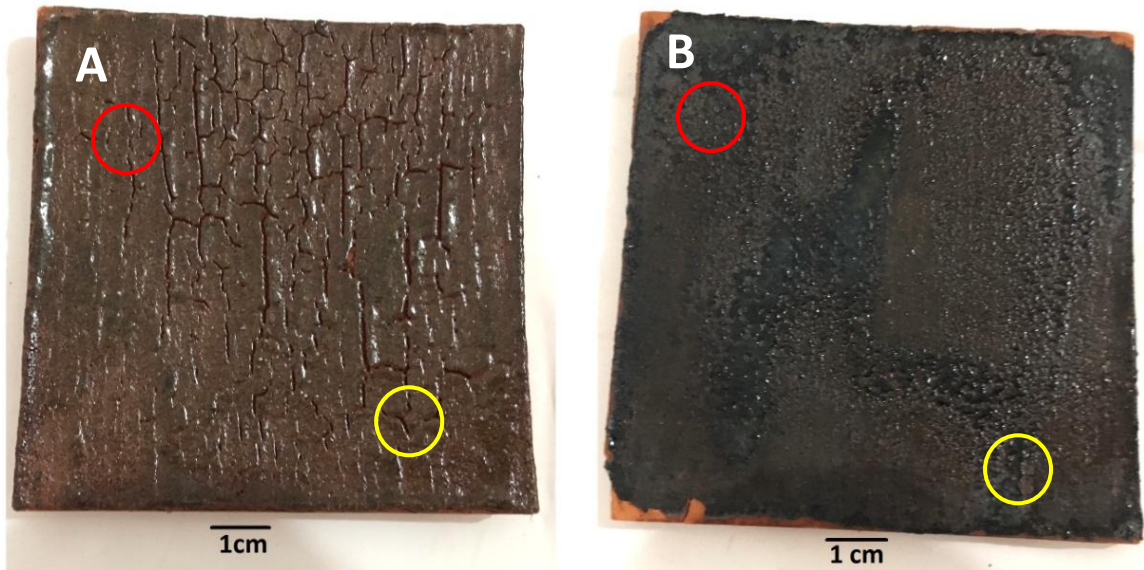


Figura 26 - Amostras MA1 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

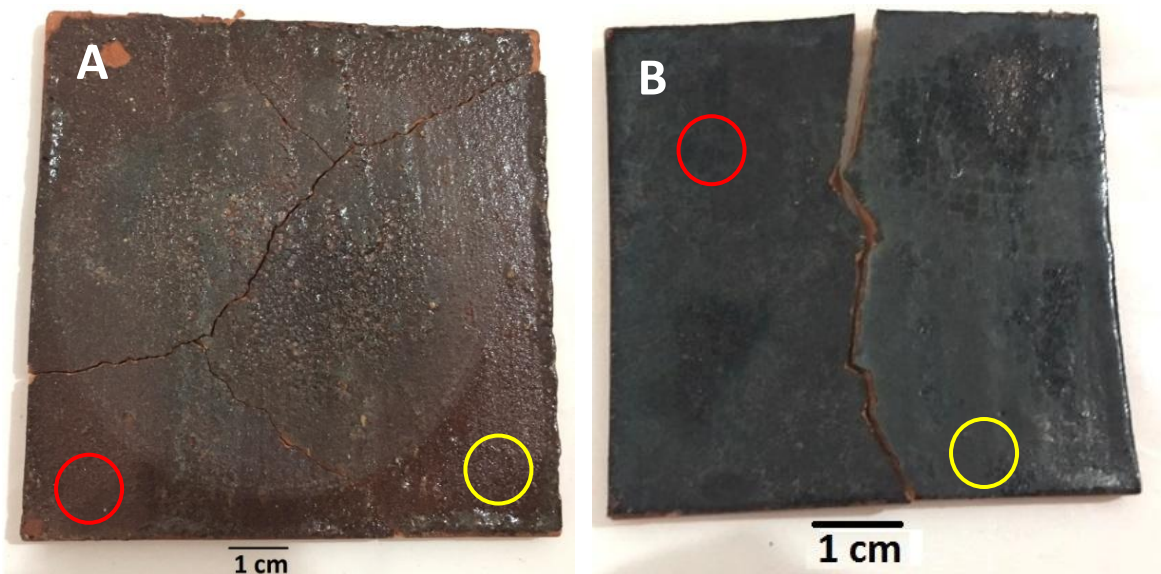


Figura 27 - Amostras MA2 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam as amostras antes do ensaio de ataque químico e as Figuras 26, 27 e 28 após o ataque químico, e podendo ser observado que não houve variação superficial após ensaios. Dessa forma, de acordo com a NBR 13818, a superfície vidrada desse trabalho pode ser classificada como A – Resistência química mais elevada.

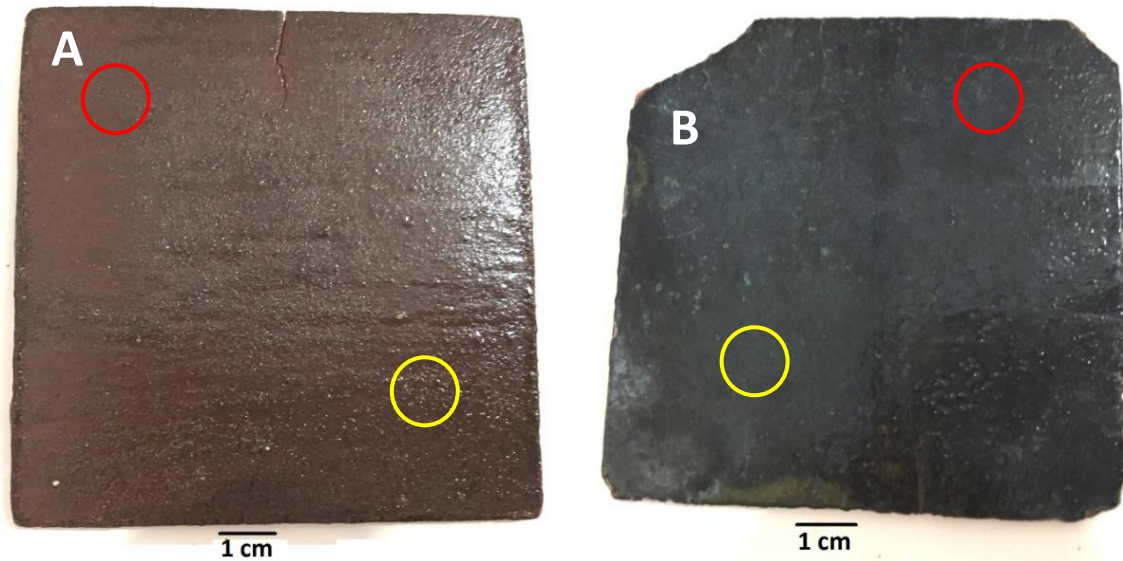


Figura 28 - Amostras MA3 processadas por monoqueima com 10% de: (A) Fe_2O_3 e (B) CuO .

5.8. Ensaio de resistência à abrasão

Devido ao empenamento das amostras, as mesmas quebraram ao serem submetidas ao ensaio de abrasão, sendo possível somente avaliar uma amostra, mostrado na Figura 29, correspondente ao vidro MA2 e coloração de 10% de Fe_2O_3 . O círculo vermelho na amostra representa a área submetida ao ensaio de abrasão.



Figura 29 – Amostra MA2 sinterizada por monoqueima, contendo 10% de Fe_2O_3 submetida ao ensaio de abrasão.

Essa amostra passou por 150 rotações sem apresentar riscos. Após submetida a 600 rotações a amostra quebrou e também puderam ser observados riscos, sendo então classificada como PEI 1 (série anterior). Conforme indicado na Tabela 4 da Pesquisa Bibliográfica, recomenda-se essa cerâmica para ambientes residenciais de baixo fluxo, como quarto por exemplo.

6 CONCLUSÕES

Após sinterização das amostras, observou-se boa aderência do engobe na cerâmica de base, porém, devido uma possível diferença de dilatação térmica entre esses, provocaram o empenamento das amostras, levando a formação de trincas na cerâmica de base. Devido essas trincas, foram obtidos valores elevados de absorção de água. Esse empenamento também pode ser causado pelo fluxo de calor não tão eficiente do forno.

Com o ensaio de desgaste pode-se concluir que a cerâmica de revestimento produzida é ideal para residências ou áreas onde se caminha geralmente com chinelos ou pés descalços, sendo classificada como PEI 1.

As composições de MA1, MA2 e MA3 não apresentaram variações significativas na aparência superficial do vidrado, em relação à formação de trincas e bolhas. As amostras foram classificadas em A quanto ao ensaio de resistência ao ataque químico, considerado ótima resistência.

O óxido de ferro apresentou coloração marrom no vidrado, os óxidos de cobre e manganês apresentaram coloração preta. A quantidade de 10% de corante na composição do vidrado apresentou melhor cobertura da cerâmica de base, que a quantidade de 5%.

Para trabalhos futuros, poderá ser analisado o coeficiente de expansão térmica do vidrado e da cerâmica de base, a fim de entender o problema de curvatura durante a sinterização das amostras, assim como a utilização de um forno mais adequado, com melhor fluxo de calor.

Contudo, é necessário alterar os parâmetros de sinterização para melhorar os resultados, mas sabe-se que é possível a produção de vidrados e engobes a partir de resíduo de rochas ornamentais para vidrar cerâmica vermelha. A produção de cerâmica de revestimento a partir de resíduos de rochas ornamentais é uma medida sustentável para minimizar os impactos ambientais causado por esse setor, agregando valor ao resíduo que seria descartado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. C. Utilização de resíduo de serragem de rocha ornamental com tecnologia de fio diamantado em cerâmica vermelha. 2012, 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2012.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos temáticos – química nova na escola. Edição especial, Fevereiro, 2001.
- AMORÓS, J.L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. Revista Cerâmica Industrial 5, São Paulo, 2000.
- AMORÓS, J.L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. Revista Cerâmica Industrial 1, São Paulo, 1996.
- ANFACER - Associação nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimentos (2008). Guia de Assentamento de Revestimento Cerâmico. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br> Acesso em: 25 junho de 2015.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. v.2. 3.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCERAM). São Paulo, 2015. Disponível em: <http://abceram.org.br> Acesso em: 27 de junho de 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.
- AVRAMOV, I.; RÜSSEL, C.; KEDING, R. Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses. Journal of Non-crystalline solids, vol. 324, pág. 319-327. 2003.
- BOCH, P.; NIËPCE, J. C. Ceramic Materials – Process, Properties and Applications. ISTE, London-UK. P. 29-31; 55-66. 2007.
- BOIX, J.; AGUILELLA, M.; LIORENS, D.; CANTAVELLA, V.; MILIÁN, J. Estudo da distribuição da quantidade esmalte em sistemas de aplicação por campana. Cerâmica Industrial, São Paulo, 2013.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. Cerâmica Industrial, São Paulo, 1998.

BRISOLA, D.F.; FERNANDES, T.L.A.P. Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios X. In: XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, 2008.

CACHOEIRO STONE FAIR. O setor. Cachoeiro de Itapemirim, 2016. Disponível em: <http://cachoeirostonefair.com.br/site/2016/pt/setor> Acesso em: 03 março 2016.

CALCIDRATA. Disponível em: <http://www.calcidrata.pt/calcidrata/index.php/welcome/index> Acesso em: 19 janeiro 2017.

CALLISTER, Jr., W. D; RETHWISCH, D, G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

CARGNIN, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; NONI, A. JR. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo B11a. Revista Cerâmica 57, Sao Paulo, 2011.

CHRISTIANSEN, J. C. Viscosity models for silicate melts. Journal of non-newtonian fluid mechanics, vol. 124, 2004.

CIMENTO. Disponível em: <http://cimento.org> Acesso em: 19 de Janeiro de 2017.

CRQ – Conselho Regional de Química IV Região. São Paulo, 2017. Disponível em: www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos Acesso em: 01 de março de 2017.

FERRARI, K. R.; FIGUEIREDO P. M. F.; MACHADO L. A.; PASCHOAL, J. O. A. Transformações das Matérias Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico, Revista Cerâmica, São Paulo, v.5, 2000.

KNOP, W. R. Estudo da viabilização da incorporação do pó de exaustão em massa cerâmica. 2009. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2009.

LACAD - Laboratório de cerâmica artística à distância. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lacad/matprcolorantes.html> Acesso em: 27 de junho de 2015.

LIMA, R. C. O. Estudo da durabilidade de paredes monolíticas e tijolos de solo-cimento incorporados com resíduo de granito. 2010.107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

LUZ, A. B.; LINS, F. F. Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações, 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MANHÃES, J. P. V. T.; MOREIRA, J. M. S.; HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. Revista Cerâmica, São Paulo, v.55, 2009.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. *Revista Cerâmica*. v.51, n.319, p.180-186, São Paulo, Jul./Set. 2005.

NEVES M. A.; NADAI, C. P.; FONSECA A. B.; PRADO A. C. A.; GIANNOTTI J. D. G; RAYMUNDO, V. pH e umidade dos resíduos finos de beneficiamento de rochas ornamentais. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, n.2, v. 66, p. 239-244, 2013.

OLIVEIRA, C. N.; QUEIRÓZ, J. P. C.; RIBEIRO, R. C. C. Aplicação de Resíduos Oriundos do Corte de Rochas Ornamentais na Produção de Cosméticos. *Anais. XVII Jornada de Iniciação Científica - CETEM, Rio de Janeiro*, 2009.

PAZETO, A. A.; BORLINI, M. C.; CARANASSIOS, A. Caracterização do resíduo proveniente do beneficiamento do granito Iberê Crema Bordeaux e suas aplicações na cerâmica argilosa. *Anais. XVI Jornada de Iniciação Científica - CETEM, Rio de Janeiro*, 2008.

REIS, A. S. Estudo do aproveitamento do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais na fabricação de ladrilho hidráulico piso tátil. 2008, 218 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

REIS, A. S.; DELLA-SAGRILLO, V.P.; VALENZUELA-DIAZ F.R. Caracterização e Propriedades Cerâmicas de Argilas Usadas em Cerâmica Vermelha no Estado do Espírito Santo. 22º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 2016.

RODRIGUES, G. F.; ALVES, J. O.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 203-207, 2011.

RODRIGUES, L. P. Preparação e caracterização de piso cerâmico vitrificado incorporado com resíduo de estação de tratamento de água. 2016, 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

ROSSI, M. A. P. Vidrados cerâmicos. Disponível em: <http://www.portorossi.art.br/vidrados.htm> Acesso em: 27 de junho de 2015.

ROSSINI, W. A. B. Resistência à abrasão de vidrados utilizados para revestimento de pisos cerâmicos. 1992, 151 f. Dissertação Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1992.

SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial*. p.32-40, maio/agosto 1997.

SANTOS, J. C.; GOMES, T. M. Estudo do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais para aplicação em cerâmica. 2014, 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, 2014.

SANTOS, J. C.; TAGUCHI, S.P. Evaluation of technological parameters of red ceramic plates Glazed with dimension stone wastes. In: Sciences & Technology in Contemporary Life 'Impacts and Horizons', 2013, Campos do Jordão. Sciences & Technology in Contemporary Life "Impacts and Horizons" Humboldt Kolleg 2013, 2013.

SILVA J. R. R. Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais dos revestimentos cerâmicos. Dissertação. Universidade Federal do Paraná – UFPR. 67 págs., Curitiba, PR, 2005.

SILVA, A. C. Vidros e Vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais. Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 176 págs. São Paulo, SP, 2008.

SINDIROCHAS – Sindicato da Indústria de Rochas Ornamentais, Cal e Calcário do Estado do Espírito Santo. 2007. Disponível em: <http://www.sindirochas.com.br>
Acesso em: 19 dez. 2007.

SPÍNOLA, V. Potencial Exportador e Política Pública para uma Evolução Virtuosa: a Indústria de Rochas Ornamentais da Bahia. Dissertação. Universidade Federal da Bahia – UFBA. 179 págs., Salvador, BA, 2002.

TAGUCHI, S. P.; SOUZA, P. B.; BORLINI, M. C.; PAZETO, A. A.; RODRIGUES, M. S. Caracterização física e química do resíduo granítico Iberê Crema Boudeax, Iberê Golden e Twilight proveniente do corte utilizando multifios. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, SC, 2012a.

TAGUCHI, S. P.; CUNHA, J. A.; CUNHA, N. A.; SANTOS, F. A.; SILVA, A. C. Produção de vidro a partir de resíduo de rochas ornamentais. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, SC, 2012b.

APÊNDICE

O resultado desse trabalho foi apresentado no Simpósio de Pós-Graduação, no congresso PTECH e encaminhado um artigo para a revista *Materials Science Forum – Advanced Powder Technology X*, sendo aprovado, aguardando publicação. Segue as Figuras 30, 31 e 32 que mostram os certificados de participação nos eventos e a primeira página do artigo enviado para a revista.



Figura 30 - Certificado de apresentação de trabalho no Simpósio de Pós-Graduação Multidisciplinaridade Ciência e Tecnologia, ocorrido de 28 a 30 de maio de 2015, em Alegre - ES.



Figura 31 - Certificado de apresentação de trabalho no Tenth Internatinal Latin American Conference on Powder Technology, ocorrido em 8 a 11 de novembro em Mangaratiba - RJ.

STUDY OF THE COATING CERAMIC PROCESSING PARAMETERS USING DIMENSION STONES WASTES IN THE COMPOSITION OF THE GLAZE

Hastenreiter, L. L. G.^{1,a}; Santos, J. C.^{1,b}; Taguchi, S. P.^{2,c}; Borges Jr, L. A.^{2,d};
Oliveira, G. S.^{1,e} and Sofiati, F. W. P.^{1,f}

¹Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Campus de Alegre, Alto Universitário s/n, C.P. 16, Alegre, ES 29500-000

²Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Rodovia BR 465 - Km 7 - Campus Universitário - Zona Rural, Seropédica - RJ, 23851-970.

^alaralgomes@gmail.com, ^bjulmarcs@gmail.com, ^csimoneptb@hotmail.com.br,

^dluizborgesjr@hotmail.com, ^egabysandrini@hotmail.com, ^ffranklinpeixoto@hotmail.com

Keywords: Waste, dimension stone, coating ceramics, engobe, glaze.

Abstract. The objective of this work was to produce red ceramic glazed with dimension stone waste. The clay and residue were characterized for crystalline phases (XRD), chemical analysis (XRF) and particle size. Additives were added to the residue in order to reduce the melting point of 1280°C to 980°C, because 1100°C is the temperature typically used in industrial sintering of coating ceramics. It was studied different compositions of glaze and analyzed its viscosity. The engobe and the glaze were applied on the red ceramic, previously pressed with 100x100x5mm size, and sintered at 1100°C for 1h, in order to obtain the coating ceramic. These ceramics were analyzed for abrasion resistance, water absorption and chemical attack, according to NBR 13.818/1997, being classified as PEI 1, indicate for use in residential bathrooms and bedrooms without doors outwards, showing the potential use of dimension stone waste for flooring ceramics, mitigating environmental impacts in mineral industry.

Introduction

The ornamental industry has stood out due to the large volume of rocks processed impacting strongly the economy. However, as every mining activities, this industry causes environmental impacts affecting the lives of the community around. Some of these impacts is caused by rock waste when it is benefited. The literature shows that these residues generally are composed of carbonates, oxides such as SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O and CaO, which are typically found in the raw materials used in the manufacture of ceramic products, because they act as fluxes (K₂O, Na₂O and CaO) helping to sinter the ceramic pieces, and friable (SiO₂, Al₂O₃) assisting in sustaining ceramic body¹. Focusing on sustainability and reuse of waste, the production of ceramic coating is possible from residues of ornamental. These may be part of the composition engobes and enamels, covering the ceramic clay base surface. Generally, it applies a layer of engobe in part, before the glaze, which is made of the same materials that comprise the enamel, but with clay content². The glaze increases the mechanical strength and wear resistance, waterproofing product, as well as to color and aesthetic aspect of the final product. Basically, the enamel is composed of vitreous (silica), melting (Feldspar, CaCO₃, MgCO₃) and stabilizers (alumina), which ensure the castability of the glaze towards the final temperature and the firing cycle, opacifiers, which alter the transparency of its surface, and combinations of coloring oxides and pigments. The ability of glassy formulation are often in practice sets this formulation to meet the specifications required for a given ceramic product³.

Figura 32 – Primeira página do artigo encaminhado e aprovado pela revista Materials Science Forum – Advanced Powder Technology X, aguardando publicação.