



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ
Faculdade de Engenharia**

DENYSE MEIRELLES NOCITI

**OBTENÇÃO DE ROCHAS SINTÉTICAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE VIDRO
COMERCIAL E PÓ DE GRANITO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Mecânica na área de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Guaratinguetá
2014

N758o	Nociti, Denyse Meirelles Obtenção de rochas sintéticas a partir de resíduos de vidro comercial e pó de granito / Denyse Meirelles Nociti. - Guaratinguetá, 2015 120 f.: il. Bibliografia: f. 113-120 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015 Orientador: Prof. Dr. Élson de Campos Co-orientador: Prof Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo 1. Vidro 2. Granito I. Título CDU 666.1
-------	---

DENYSE MEIRELLES NOCITI

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP/FEG


Prof. Dr. LUIS ANTONIO GENOVA
IPEN


Prof. Dr. SEBASTIÃO RIBEIRO
EEL/USP

Dezembro de 2014

DADOS CURRICULARES
DENYSE MEIRELLES NOCITI

NASCIMENTO	18.04.1961 – Guaratinguetá – SP
FILIAÇÃO	Deny Nociti Thereza Aparecida Meirelles Nociti
1994/1997	Cursos de Graduação Desenho Industrial – Faculdade Teresa D’Ávila
1998/2001	Engenharia Civil – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
2011/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, área de materiais, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

DEDICATÓRIA

À minha família, razão da minha existência, que em todos os momentos esteve me apoiando, em especial aos meus filhos ***Ingridy, Caroliny e Caio***, aos meus amados netos ***Pedro e João***, aos meus pais, ***Deny e Therezinha***, que me ensinaram a lutar honestamente pelos meus sonhos, aos meus grandes amigos e irmãos ***Tereza, Claudia e Deny*** e a minha querida prima ***Rosangela***.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado condições de lutar e alcançar os objetivos pretendidos. À vida por ter colocado várias pessoas maravilhosas em meu caminho que me incentivaram, apoiaram e foram solidárias nos momentos bons e ruins, manifesto minha infinita gratidão.

INSTITUCIONAIS

À UNESP, especialmente a Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá que, ao abrir as suas portas e colocar à minha disposição recursos físico e financeiro, possibilitou o meu engrandecimento pessoal e intelectual;

À Divisão de Materiais, do Instituto de Aeronáutica e Espaço, do Departamento de Ciência Tecnologia Aeroespacial, onde foram realizados alguns ensaios;

À Escola de Engenharia de Lorena – USP, Laboratório de Cerâmica, onde foram realizados alguns ensaios;

Ao INPE Cachoeira Paulista, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) - Catálise, onde foram realizados alguns ensaios;

Ao Laboratório de Óptica - IEAv/DCTA de São José dos Campos onde foram realizados alguns ensaios;

À pedreira que me forneceu material para que este estudo se realizasse.

PESSOAS

- Ao meu orientador, *Prof. Dr. Elson de Campos*, pela sua dedicação, atenção e brilhante orientação sem medir esforços neste período todo, e além de orientador, ele e sua família, se tornaram meus grandes amigos;

- Ao *Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo*, meu coorientador, pela sua valiosa colaboração prestada durante o desenvolvimento deste trabalho com seu profundo conhecimento técnico-científico e experiência;

- À minha “eterna orientadora” *Profa. Dra. Rosa Maria Bitencourt*, que mesmo longe foi a pessoa que me fez ver a importância da realização deste doutorado;

- Ao *Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto*, que além de oferecer sua amizade, carinho, atenção e grande estímulo para execução deste trabalho, também ofereceu-me

constantes ensinamentos profissionais e de vida que muito contribuíram para vencer as diversas e difíceis etapas desta jornada;

- Ao *Prof. Dr. Sebastião Ribeiro* do Laboratório de Cerâmica da Escola de Engenharia de Lorena – USP, pelos seus sábios ensinamentos, tão importantes nesta tese;

- Ao *Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein* do Laboratório de Imagens de Materiais – FEG, pelo tempo dedicado ao trabalho de microscopia realizado durante esta pesquisa;

- Ao *Prof. MSc. Eliseu Antonio Cavalini*, pelas análises feitas no Laboratório de Plasma do DFQ– FEG;

- Ao *Prof. Dr. Ricardo Vieira* – Laboratório de Catálise Propelente - INPE Cachoeira Paulista, pelos ensaios lá realizados;

- Ao *Mestre Marcos Valentim Ribeiro dos Santos*, Laboratório de Óptica – IEAv pelas imagens realizadas;

- Ao *Prof. Dr. João Marcos Kruszynski de Assis*, pelo apoio na realização da microscopia eletrônica de varredura na AMR/IAE/DCTA;

- Ao *Técnico Domingos Hasmann Neto*, Laboratório do DMT/FEG, por sua dedicação, amizade e pelo apoio na preparação das amostras, pela disponibilidade e dedicação na execução dos ensaios, tornando possível a realização deste trabalho;

- Ao *Técnico Manoel Francisco dos Santos Filho*, do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP pelos ensaios lá realizados;

- Ao *Técnico Wilson Roberto Monteiro* do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP pelos ensaios lá realizados;

- À *Professora Marisa Helena de Oliveira Silva* do COMAER, pelas traduções deste trabalho;

- Aos *meus amigos*, pelo apoio moral que recebi durante a realização deste trabalho, principalmente as minhas amigas e “irmãs”: *Maria Inês, Sonia, Renata, Youmna, Luzia, Ana Helena, Mara, Viviane, Nádia, Denise, Tereza e Eta Maria*;

- Às *Três mulheres maravilhosas que Deus colocou em minha vida Tia Maria Helena, Dona Zilda e Dona Therezinha*.

“Cada sonho que você deixa para trás
é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.”

Steve Job

NOCITI, D. M. **Obtenção de rochas sintéticas a partir de resíduos de vidro comercial e pó de granito.** 2014. 120 f. Tese (Tese de doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2014.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a produção e caracterização microestrutural, mecânica e fractográfica de rochas sintéticas, obtidas por fabricação, a partir da mistura de resíduos dos pós de granito e vidro comercial. Esta pesquisa foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, a meta foi determinar a composição a ser utilizada na mistura e a temperatura de sinterização que produzisse uma rocha sintética com maior resistência mecânica e menor consumo de energia. Nesta fase foram definidas duas composições para produção das amostras: a primeira com massa de 1/3 de pó de granito, 1/3 de pó de vidro âmbar e 1/3 de pó de vidro transparente e uma segunda composição, com 60% de pó de granito, 30% de pó de vidro âmbar e 10% de pó de vidro transparente. Tais amostras foram sinterizadas em temperaturas que variaram de 800°C a 1100°C, e com base nos resultados obtidos pelo ensaio de flexão de três pontos, foi determinada para primeira composição, uma temperatura de sinterização de 850°C e para a segunda 1050°C. Na segunda etapa da pesquisa, aprofundou-se os estudos com relação às rochas sintéticas obtidas, realizando-se medidas de rugosidade, resistência a flexão, tenacidade a fratura pelo método SEVNB (Single-edge V-notch Beam), microdureza, molhabilidade e porosidade aparente. Além de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura. Os resultados obtidos nesta segunda etapa foram comparados com o granito comercial “andorinha” e mostraram que as rochas sintéticas obtidas são altamente promissoras e viáveis. As rochas sintéticas produzidas a partir das duas composições, apresentam menores valores de molhabilidade e porosidade e maiores valores de tensão de ruptura à flexão e microdureza, quando comparados as amostras do granito “andorinha”. Comparando as rochas sintéticas produzidas, a mais relevante, do ponto de vista comercial, foi a primeira (1/3 granito, 1/3 vidro âmbar e 1/3 vidro transparente), pois apresenta maior valor de resistência à flexão e menor valor de temperatura de sinterização, o que representa um ganho econômico considerável.

Palavras-chave: Vidro, granito, reciclagem, tenacidade a fratura pelo método SEVNB, molhabilidade, rochas sintéticas.

NOCITI, D. M. **Synthetic rocks produced from commercial glass waste and granite powder**. 2014. 120 f. Tese Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2014.

ABSTRACT

This paper was intended to produce and characterize synthetic rocks in a microstructural, mechanical and fractographic way. Such rocks were obtained from the mixture of commercial glass waste and granite powder. This research was divided in two steps: in the first one it was to determine the amount of materials used in the mixture and the sintering temperature in order to produce synthetic rocks with higher mechanical strength and lower energy consumption, while in the second the synthetic rocks were submitted to some tests, such as roughness measurement, flexural strength, fracture toughness by the SEVNB method, hardness, wettability and apparent porosity. In this first step two compositions were defined in order to produce the samples. The first composition contained 1/3 of granite powder, 1/3 of ambar glass waste and 1/3 of transparent glass waste; the second one contained 60% of granite powder, 30% of ambar glass waste and 10% of transparent glass waste. It was also determined the sintering temperature: 850°C for the first composition and 1050°C for the second one. Other tests, such as: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry were also performed. The results of the experiments in the second step were compared to “andorinha”, an ordinary kind of Brazilian gray granite and showed that synthetic rocks are very promising and viable. Synthetic rocks presented lower wettability and porosity values and higher flexural strength and hardness values, when compared to the samples of “andorinha”. It could be concluded that the first composition was the most relevant from the commercial point of view (1/3 of granite powder, 1/3 of ambar glass waste and 1/3 of transparent glass waste) for it presents higher flexural strength value and lower sintering temperature value. This represents a considerable economic gain.

Keywords: glass, granite powder, fracture toughness, wettability, synthetic rocks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Ciclo de produção do vidro.	29
Figura 2	- Classificação dos minerais cerâmicos com base na sua aplicação.	31
Figura 3	- Mapa de Ashby – Módulo de elasticidade em função da densidade do material.	32
Figura 4	- Estruturas formadas por $(\text{SiO}_4)^{-4}$: (a) tetraedro isolado; (b) estrutura $\text{Si}_2\text{O}_7^{-6}$ onde cada oxigênio de um tetraedro compartilha com um elétron de Si do outro tetraedro; (c) estrutura Mg_2SiO_4 onde cada íon Mg^{2+} têm seis oxigênio vizinhos dos tetraedros.	33
Figura 5	- Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos particulados.	38
Figura 6	- Diferentes tipos de técnicas de conformação de cerâmicas.	39
Figura 7	- Densificação durante a etapa de sinterização com fase líquida como uma função das fases de: rearranjo, solução-precipitação e a fase final de remoção de poros.	45
Figura 8	- Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido.	46
Figura 9	- Ciclo das Rochas.	48
Figura 10	- Série de reações de Bowen.	49
Figura 11	- Imagem de diferentes tipos de mármore e granitos.	53
Figura 12	- Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.	55
Figura 13	- Fluxograma apresentando a preparação e as análises dos materiais particulados.	57
Figura 14	- Fluxograma representando a etapa 1 da pesquisa.	61
Figura 15	- Fluxograma representando a etapa 2 da pesquisa.	63
Figura 16	- Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão.	66
Figura 17	- Esquema dos parâmetros para o ensaio de tenacidade à fratura pelo método SEVNB.	67
Figura 18	- Representação da seção reta de uma gota depositada sobre uma superfície sólida.	69
Figura 19	- Fotografia do sistema utilizado para medida do ângulo de contato.	70

Figura 20	-	Corpos de prova presas no prato de vidro com cera de abelha.	72
Figura 21	-	Geradora de superfície LOH. Utiliza rebolo diamantado para processamento.	73
Figura 22	-	Exemplo de esmerilhamento – pó # 600.	73
Figura 23	-	Politriz Logitech PM5 – Utilizou-se pasta de diamante de granulação 1 µm marca Arotec.	74
Figura 24	-	Amostras polidas a partir da: a) composição I - b) composição II.	74
Figura 25	-	Difratograma do pó de granito.	78
Figura 26	-	Análise termogravimétrica (ATG) do pó do granito.	79
Figura 27	-	Análise de Calorimetria Diferencial de varredura (DSC) do pó do granito.	80
Figura 28	-	Resultados obtidos com pó de vidro transparente e vidro âmbar submetidos ao tratamento térmico variando a temperatura de 700 °C 1100 °C.	81
Figura 29	-	Análise termogravimétrica do vidro âmbar.	81
Figura 30	-	Análise termogravimétrica do vidro transparente.	82
Figura 31	-	Análise termogravimétrica do vidro âmbar em atmosfera de nitrogênio.	83
Figura 32	-	Análise termogravimétrica do vidro transparente em atmosfera de nitrogênio.	83
Figura 33	-	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do vidro âmbar.	84
Figura 34	-	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do vidro transparente.	84
Figura 35	-	Difratograma de raios X da rocha sintética obtida da composição I.	87
Figura 36	-	Difratograma de raios X da rocha sintética obtida da composição II.	88
Figura 37	-	Análise termogravimétrica (ATG) da composição I.	89
Figura 38	-	Análise termogravimétrica (ATG) da composição II.	89
Figura 39	-	Diagramas de Weibull – $\ln(\ln(1/1-P))$ X $\ln(\sigma)$	90
Figura 40	-	Diagramas de Weibull – Probabilidade de Ruptura em função da Tensão de Ruptura.	92
Figura 41	-	Micrografia feita em um microscópio ótico do entalhe realizado na amostra da composição I.	93
Figura 42	-	Micrografias obtidas por microscópio ótico do granito.	98

Figura 43	- Micrografia obtida por MEV da composição I – 500 X.	99
Figura 44	- Limiarização e histograma obtidos da Figura 43.	99
Figura 45	- Micrografia obtida por MEV composição I – 2.000X.	100
Figura 46	- Micrografia obtida por MEV composição I – 5.000X.	101
Figura 47	- Análise por EDS da região 1 (spectrum 1).	101
Figura 48	- Análise por EDS da região 2.	102
Figura 49	- Micrografia obtida por MEV composição II - 500X.	103
Figura 50	- Limiarização e histograma obtidos da Figura 49.	103
Figura 51	- Micrografia obtida por MEV composição II – 2.000X.	104
Figura 52	- Micrografia adquirida por MEV composição II – 5.000X.	104
Figura 53	- Micrografia obtida por MEV composição II – 9.000X.	105
Figura 54	- Análise por EDS dos grãos de maior tamanho na amostra.	106
Figura 55	- Análise por EDS da região constituída de grãos com formato irregular.	106
Figura 56	- Análise por EDS da região com microestruturas no formato de agulhas.	107
Figura 57	- Amostras da composição I com adição de pigmentos do pó xadrez, sem polimento.	110
Figura 58	- Amostras da composição I com adição de pigmentos do pó xadrez, com polimento.	110
Figura 59	- Rocha sintética, obtida a partir da composição I, com dimensões de 20 x 10 x 2,7 cm.	111
Figura 60	- Fusão da composição I a 1450 °C e recozimento a 800 °C.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Composição dos minerais mostrados nas séries de Reações de Bowen.	50
Tabela 2	- Composição de algumas Rochas Ígneas.	51
Tabela 3	- Características físicas e mineralógicas do granito cinza andorinha.	52
Tabela 4	- Composições definidas das amostras em estudo.	60
Tabela 5	- Classificação granulométrica, em peneiras, do resíduo de granito.	77
Tabela 6	- Resultados da retração e módulo de ruptura em flexão, em função da temperatura de sinterização das cerâmicas obtidas a partir da composição I	85
Tabela 7	- Resultados da retração e módulo de ruptura em flexão, em função da temperatura de sinterização das cerâmicas obtidas a partir da composição II	86
Tabela 8	- Valores da tensão de ruptura característica do material (σ_0), a resistência média (σ_{50}) e o módulo de Weibull (m), para todas as amostras.	90
Tabela 9	- Resultados do ensaio de tenacidade à fratura	94
Tabela 10	- Resultados da microdureza	94
Tabela 11	- Resultados do ângulo de contato e energia de superfície	95
Tabela 12	- Resultados da densidade e porosidade aparente	96
Tabela 13	- Rugosidade Ra e Rt	97
Tabela 14	- Resultados da perda de massa e retração linear da fase 2	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCERAM	-	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAVIDRO	-	Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos
ABRELPE	-	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
aC	-	Antes de Cristo
ASTM	-	American Society for Testing Material
ATG	-	Análise Termogravimétrica
DRX	-	Difratometria de Raios X
DSC	-	Differential Scanning Calorimetry
DTA	-	Differential Thermal Analysis
EDS	-	Energy Dispersive X-ray Detector
FRX	-	Fluorescência de Raios X
FTC	-	Faculdade de Ciências de Lisboa
HIP	-	Prensagem Isostática a Quente
ISO	-	International Organization for Standardization
TGA	-	Thermogravimetric Analysis
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
ONU	-	Organização das Nações Unidas
SEVNB	-	Single-edge V-notch beam
VCS	-	Sinterização Compósita Viscosa

LISTA DE SÍMBOLOS

#	- Malhas
ρ	- Densidade
σ	- Tensão de ruptura
σ_0	- Resistência característica do material que depende da função de distribuição
Al_2O_3	- Alumina
b	- Largura da amostra
BaTiO_3	- Titanato de bário
CaO	- Óxido de cálcio
CaSO_4	- Sulfato de cálcio
E	- Empuxo
f_c	- Força Centrípeta
Fe	- Ferro
g	- Gravidade
h	- Espessura da amostra
K_2O	- Óxido de potássio
K_2SO_4	- Sulfato de potássio
L	- Vão maior dos roletes
l	- Vão menor dos roletes
m	- Massa
m	- Módulo de Weibull
MgO	- Óxido de magnésio
MgSO_4	- Sulfatos de magnésio
m_i	- Massa imersa
MnO_2	- Óxido de manganês
m_s	- Massa seca
m_u	- Massa úmida
n	- Número de giros por minuto
Na_2O	- Óxido de sódio
NaSO_4	- Sulfato de sódio
n_c	- Frequência crítica
P	- Peso
P_i	- Peso imerso

Ps	-	Peso seco
Q	-	Carga aplicada
Y	-	Fator de forma do fator de intensidade de tensão
Ra	-	Rugosidade média
Rt	-	Profundidade total de rugosidade
SO ₃	-	Trióxido de enxofre
TiO ₂	-	Titânia
v	-	Velocidade
V	-	Volume
CO ₂	-	Dióxido de carbono
α-Fe ₂ O ₃	-	Hematita
π	-	3,141516
SiO ₂	-	Sílica
Mg	-	Magnésio

UNIDADES

°C	- Graus Celsius
g	- Grama
h	- Hora
kg	- Quilograma
kgf	- Quilograma força
m	- Metro
min	- Minuto
MPa	- Mega Pascal = 10^6 Pascal
m ²	- Metro quadrado
mm	- Milímetro
m ² /g	- Metro quadrado por grama
s	- Segundo
m/min	- Metros por minutos
rpm	- Rotação por minuto
g/l	- Grama por litro
meshes	- Malhas por polegadas quadradas
g/cm ³	- Gramas por centímetros cúbicos
μm	- Micrometro= 10^{-6} m
mm ³	- Milímetro cúbico
cm	- Centímetro
t/ano	- Toneladas por ano
kg/habitantes/ano	- Quilograma por habitantes por ano
kN/ m ³	- Quilo Newton por metro cúbico
Å	- Angström 1 Å = 10^{-10} m

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	JUSTIFICATIVAS	25
1.2	OBJETIVO	25
1.3	METODOLOGIA	25
1.4	ESTRUTURA DO TEXTO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	27
2.2	MATERIAIS CERÂMICOS	30
2.2.1	Classificação dos materiais cerâmicos	34
2.2.2	Matérias-primas naturais das cerâmicas	34
2.2.3	Processamento das cerâmicas a partir de matérias primas particuladas	37
2.3	ROCHAS ÍGNEAS	47
2.3.1	Pó da rocha granito comercialmente conhecido como “pó de pedra”	51
2.4	VIDRO	53
2.4.1	Características do estado vítreo	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	AS MATÉRIAS PRIMAS	57
3.1.1	Pó de granito	58
3.1.1.1	Preparação do pó de granito	58
3.1.2	Vidro âmbar e vidro transparente	59
3.1.2.1	Preparação dos pós de vidros	59
3.2	ROCHAS SINTÉTICAS	60
3.2.1	Etapa 1: Determinação das composições e da temperatura de sinterização	60

3.2.2	Etapa 2: Estudo das cerâmicas obtidas	62
3.3	ENSAIOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS	64
3.3.1	Difratometria de raios X	64
3.3.2	Análise térmica	64
3.3.3	Ensaio de flexão em três pontos	65
3.3.4	Tenacidade à fratura, K_{IC}	66
3.3.5	Dureza	68
3.3.6	Determinação do ângulo de contato (θ)	69
3.3.7	Determinação da densidade e porosidade aparente (por meio do método baseado no Princípio de Arquimedes)	71
3.3.8	Rugosimetria	71
3.3.9	Perda de massa e retração linear	75
3.3.10	Análise microestrutural	75
3.3.10.1	Microscopia ótica	75
3.3.10.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersa	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1	MATÉRIA-PRIMA	77
4.1.1	Distribuição granulométrica do pó do granito	77
4.1.2	Difração de raios X do pó de granito	77
4.1.3	Análise térmica (ATG e DSC) do pó de granito	79
4.1.4	Análise térmica dos vidros	80
4.2	FASE 1: QUANTIDADE DE PÓS DE VIDRO E GRANITO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO A SEREM ADOTADAS NA PRODUÇÃO DE ROCHAS SINTÉTICAS	85
4.2.1	Análise dos resultados de flexão e retração linear	85
4.3.	FASE 2: ANÁLISE DAS ROCHAS SINTÉTICAS OBTIDAS A PARTIR DAS COMPOSIÇÕES I E II	86

4.3.1	Difração de raios X da composição I e II	86
4.3.2	Análise térmica da composição I e II	88
4.3.3	Resistência à flexão em três pontos	89
4.3.4	Tenacidade à fratura por SEVNB	92
4.3.5	Microdureza Vickers.	94
4.3.6	Molhabilidade	95
4.3.7	Porosidade aparente	96
4.3.8	Rugosidade	96
4.3.9	Perda de massa e retração linear	97
4.3.10	Microscopia óptica	97
4.3.11	Microscopia eletrônica de varredura e EDS	98
4.3.11.1	Microscopia eletrônica de varredura e EDS da composição I	98
4.3.11.2	Microscopia eletrônica de varredura e EDS da composição II	102
5	CONCLUSÕES	108
6	TRABALHOS FUTUROS	109
6.1	AMPLIAÇÃO DA CAPACIDADE DE UTILIZAÇÃO DA ROCHA SINTÉTICA	109
6.1.1	Adição de pigmentos a rocha sintética	109
6.1.2	Desenvolvimento de amostras com dimensões maiores	111
6.1.3	Fusão da composição I a 1.450 °C e recozimento a 800 °C	111
	REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

O setor da construção civil requer grande demanda de materiais cerâmicos, como: tijolos, lajotas, pisos cerâmicos e azulejos. Destacam-se os materiais destinados ao acabamento de superfície, pois são de grande valia no mercado mundial, tendo como precursores as rochas ornamentais, por possuírem propriedades mecânicas e características estéticas de grande interesse comercial.

A necessidade por parte do mercado de novos produtos que apresentem propriedades cada vez melhores, tem estimulado extraordinariamente a investigação focada na aplicação de materiais com propriedades interessantes e de baixo custo (CADIOLI; BAITELLO, 2009). Por isso, vários estudos de reciclagem de materiais cerâmicos vêm sendo desenvolvidos, como: adição de rejeitos industriais em cerâmicas vermelhas (NOCITI, 2011), cinética de cristalização de vitrocerâmicos obtidos a partir de resíduos do setor siderúrgico (LUZA et al., 2012), utilização de lama industrial proveniente do corte de mármore e granito (SEGADÃES et al., 2003), utilização de escória de cobre na fabricação de tijolos maciços em solo-cimento (NEM, 1995), utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha (PEREIRA FILHO, 2002), rejeito de catalisador da indústria petrolífera em produtos cerâmicos (ACCHAR, 2009), entre outros.

Com a conscientização do ser humano sobre a importância da preservação da natureza, surge o uso de novas técnicas construtivas, que garantem menor impacto ambiental a partir da utilização dos rejeitos, tendo em vista que os rejeitos industriais são problemas no mundo todo.

A preocupação com a preservação do meio-ambiente, combinada com a falta de algumas matérias-primas, está impulsionando as pesquisas para reutilização ou adição dos rejeitos em processos industriais. Segundo Basegio (2001), a indústria de materiais cerâmicos apresenta grande potencial para absorver os rejeitos sólidos industriais. Isto ocorre, basicamente, em função da heterogeneidade das matérias-primas utilizadas, geralmente argilosas. Em condições favoráveis de temperatura e concentração de reagentes, a argila absorve e reage com os metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas, reduzindo a toxicidade do material. Em muitos casos, a utilização de rejeitos é dificultada pelas impurezas ou contaminações incorporadas durante seu processamento. Por isso, há preocupação de um estudo prévio da utilização ou adição de rejeitos em uma queima, pois podem, por exemplo, se transformar ou liberar substâncias tóxicas, tornando-se um risco para as pessoas envolvidas no processo e ao meio ambiente (NOCITI, 2011).

O Brasil possui uma variada produção de substâncias minerais, podendo-se destacar: ferro, ouro, chumbo, prata, carvão, agregados para a construção civil, gipsita e cassiterita. A atividade de extração mineral está intimamente relacionada com o meio ambiente, em virtude do grande volume de material que é extraído, causando grandes devastações, gerando impactos ambientais significativos, caracterizado, principalmente, pelo grande volume de rejeitos produzidos (CHAVES 2009).

Mata (1998) já afirmava que a incorporação de vidro reciclado às matérias-primas naturais tinha adquirido grande importância no processo de fabricação, devido as questões ambientais e econômicas. Do ponto de vista ambiental, a adição de “cacos”(vidro para reciclagem) permite uma considerável redução na produção de resíduos sólidos por embalagens descartáveis e promove simultaneamente a redução das dificuldades na extração e utilização dos minerais que constituem as matérias-primas do vidro. Coelho (2000) explanou em seu artigo que estava aumentando mundialmente o uso de vidro reciclado em substituição à matéria-prima mineral virgem em diversos tipos de vidro.

Segundo Assis (2006), o montante de vidro descartado (garrafas, vasilhames diversos, vidros planos da construção civil, etc.) representa, em nível mundial, algo em torno de 7,5% em peso do total de lixo doméstico gerado e que os EUA consomem, em média, um volume de embalagens de vidro superior a 30 kg/habitante/ano e, no Brasil, esses valores são estimados em 5,57 kg per capita por ano, o que, segundo ele, de uma forma geral, traduz em milhares de toneladas de material vítreo diariamente rejeitados e acumulados como lixo.

De acordo com dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, no período de 2008 a 2010, houve um crescimento considerável na geração de resíduos sólidos, devido ao crescimento populacional urbano, bem como, ao aumento da renda per capita. Por exemplo em 2008 foram gerados 52.933.296 t/ano de resíduos; em 2009 foram 57.011.136 t/ano, 7,7% superior ao gerado em 2008 e 60.868.080 t/ano em 2010, 6,8% superior ao produzido em 2009. (ABRELPE, 2010)

Embora as pesquisas e os avanços técnicos sejam constantes na direção de transformar e reciclar vidros usados em produtos úteis e de interesse comercial, pouco tem sido conseguido na prática além da transformação dos vasilhames descartados em novos vasilhames de qualidade igual ou inferior ou em fibras para uso como isolantes ou para preenchimentos diversos. A manutenção das características originais de um vidro é sem dúvida o gargalo da reciclagem. A mistura de composições altera as características físicas do material e,

principalmente para os vidros coloridos, a variedade de padrões gera tons indefinidos e não reprodutíveis (MATA, 1998).

Segundo Mata (1998), é possível reduzir o consumo de combustíveis na geração de energia, minimizando os problemas de poluição ambiental. Para Assis (2006), o grande atrativo na reciclagem do vidro recai na economia energética e de matéria prima para o produtor. De uma forma geral, 55% dos custos de produção vêm da aquisição de matéria prima, 30 % de mão de obra e 15% da energia. Cada quilograma de vidro reciclado, na forma moída, substitui 6,6 quilogramas de areia e a refusão de 1 tonelada consome em média 70% menos energia do que a requerida para a fabricação inicial. Além do mais, vidros produzidos com material reciclado reduzem a quantidade de emissão de poluentes no ar em cerca de 20% e na água na ordem de 50% (MATA, 1998).

Segundo Souza (2013), os materiais vitrocerâmicos têm despertado grande interesse, nos últimos anos, nos meios científico e tecnológico. Dados divulgados pelas estatísticas anuais, painéis científicos, volume de artigos publicados, trabalhos e patentes registradas, oferecendo tecnologias viáveis com possibilidades de transferência ao setor produtivo, são indicadores potenciais desses materiais com características diferenciadas e em plena expansão no mercado. Por apresentar características próprias, em geral, as vitrocerâmicas obtidas de formulações de matérias-primas puras, têm como referência, características de baixa dilatação boas propriedades dielétricas e alta resistência mecânica. Já, as vitrocerâmicas oriundas de rochas basálticas trazem características de grande inércia química, boa condutividade elétrica, alta resistência à abrasão e boa resistência mecânica (VICENTE-MINGARRO et al., 1993).

Segundo Silva (2005), a indústria de beneficiamento de mármore e granito vem despertando cada vez mais o interesse dos ambientalistas. Nas diversas etapas de produção (nomeadamente, extração, corte, serragem e polimento dos blocos de pedra), as perdas podem ser da ordem de 30 a 40%. E que em grande parte dos casos, não existe nenhuma preocupação com o meio ambiente, sendo o rejeito jogado diretamente em lagoas e rios, sem nenhum tratamento prévio, o que, apesar das lamas de serragem não serem consideradas resíduo perigoso (classe I), constitui um sério problema ambiental.

De acordo com Menezes (2007), em todo o mundo, milhões de toneladas de resíduos inorgânicos são produzidos a cada dia nas atividades de mineração e beneficiamento mineral. Tradicionalmente esses resíduos são descartados em aterros e, muito comumente, são jogados diretamente no meio ambiente, sem qualquer processo de tratamento ou imobilização. Todavia, alternativas de reciclagem devem ser investigadas e, sempre que possível, implementadas.

1.1 JUSTIFICATIVAS

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho foi a preocupação com o meio ambiente, a falta de matéria prima, a importância da reciclagem e a busca de um produto de baixo custo com boas características físicas e mecânicas.

Os problemas sociais e ecológicos necessitam de grande atenção e todos os países devem buscar soluções que impeçam que catástrofes ambientais atinjam as nações. Neste contexto, qualquer solução para a utilização de um rejeito, sem dúvida alguma, é um grande passo (NOCITI, 2011).

A engenharia é cada vez mais responsável para garantir que os materiais de engenharia não afetem adversamente o ambiente em que todos vivem. A reciclagem é um modo eficaz de limitar o impacto dos materiais sobre o meio ambiente.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é demonstrar que os resíduos provenientes da extração do granito e da moagem de vidros comerciais podem ser reaproveitados na construção civil como material cerâmico na produção de pias, soleiras e revestimentos. Neste projeto serão estudadas e produzidas rochas sintéticas obtidas a partir da mistura do resíduo de granito e vidro moído, que após a etapa de sinterização deverão apresentar resistência mecânica compatível para os processos de corte e polimento, típico das “pedras” de granito e mármore.

Dentre os pontos que qualificam esta pesquisa pode-se destacar: o uso de vidros com cores variadas, não existe uma restrição no sentido da manutenção das características originais do vidro; as amostras a serem obtidas por meio de processos tradicionais de conformação de materiais cerâmicos particulados – prensagem uniaxial e sinterização em forno elétrico; toda matéria-prima a ser utilizada é de fácil obtenção; a sinterização em baixa temperatura, visando à economia de energia e um destino ecologicamente correto aos rejeitos. Enfim, este projeto busca contribuir para o desenvolvimento sustentável do setor.

1.3 METODOLOGIA

Para a realização desta tese foram concluídas as seguintes metas:

- a) Caracterização das propriedades físicas e químicas das matérias-primas e das cerâmicas sinterizadas, realizando ensaios tais como: difratometria de raios X, análise

termogravimétrica (ATG), análise de calorimetria de difração de varredura (DSC), determinação da molhabilidade, variação dimensional, determinação da porosidade e resistência à flexão, tenacidade à fratura.

b) Quantificar a porcentagem do pó de pedra, do pó de vidro âmbar e do vidro transparente, para serem utilizados na pesquisa.

c) Comparar amostras obtidas das composições com as obtidas do granito “Andorinha”, que hoje apresenta o melhor custo benefício do mercado.

1.4 ESTRUTURA DO TEXTO

O texto é composto de cinco capítulos:

No primeiro capítulo tem-se a introdução: contextualização do problema, objetivo e estrutura do texto.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica abordando os temas como cerâmicas, granito e vidro.

Os ensaios realizados fazem parte do Capítulo 3. Os experimentos definidos para a pesquisa compreendem a difratometria de raios X e análises granulométrica e térmica nas matérias primas. Além disso, ensaios de flexão em três pontos, difratometria de raios X, método SEVNB para medida da tenacidade à fratura, porosidade, retração linear, molhabilidade, análise de MEV e EDS, microdureza, perda de massa e rugosimetria realizadas nas amostras sinterizadas.

No Capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados obtidos nos experimentos, ou seja, uma análise crítica dos resultados isolados de cada ensaio e depois uma análise conjunta dos resultados para uma maior compreensão da utilização dos rejeitos na fabricação de rochas sintéticas.

O Capítulo 5 destina-se às considerações finais onde se apresenta uma síntese das principais análises efetuadas e conclusões obtidas no desenvolvimento da pesquisa, avaliando-se o atendimento dos objetivos propostos.

No Capítulo 6 são sugeridos alguns trabalhos futuros, apontando estudos específicos sobre adição de cores, fusão em altas temperaturas acompanhados de recozimento, entre outras sugestões para continuidade desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A questão ambiental tem sido tema de debates em diversos eventos internacionais, como as conferências da Organização das Nações Unidas – ONU, ocorridas em Estocolmo (1972), Tbilisi (1977), Rio de Janeiro (1992), Thessaloniki (1997), Johannesburgo (2002). A necessidade de revisar a relação homem-ambiente tem ganhando a atenção dos governantes, da iniciativa privada, da comunidade científica, da mídia e da sociedade civil. (SULAIMAN, 2011).

Na década passada, os efeitos do aquecimento global e as previsões pouco otimistas dos cientistas trouxeram à tona o tema da sustentabilidade. Em todas as áreas, começaram a surgir produtos “verdes” e soluções que agredem menos a natureza. O mundo, pouco a pouco, começou a se conscientizar de que é preciso preservar o meio ambiente (ABRAVIDRO, 2013).

A definição mais aceita para desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das futuras gerações. É o desenvolvimento que não esgota os recursos para o futuro.

Segundo Sgarbi et al (2008), os estudos sobre a sustentabilidade têm apresentado um crescente interesse na comunidade acadêmica, despertando não só o interesse dos estudiosos da área socioambiental, mas também dos pesquisadores de temas como estratégia, competição, gestão, dentre outros.

A necessidade da criação de soluções alternativas para a produção tem mostrado o desenvolvimento sustentável como uma forma possível de obter o equilíbrio entre crescimento econômico, equidade social e ambiental. (SGARBI et. al. 2008).

O processo de reciclagem reduz a utilização dos recursos naturais, economiza água, energia, gera trabalho e renda para milhares de pessoas, seja no mercado formal ou informal de trabalho. A reciclagem promove benefícios ambientais, sociais e econômicos (FARIA, 2010).

Finalmente, se reconhece o preço de fatores como o meio ambiente, o impacto sobre as comunidades e a longevidade dos funcionários, o que pode significar uma visão mais ampla de sustentar a lucratividade da empresa ao longo do tempo. (BACHA et. al., 2010).

Os rejeitos industriais são atualmente motivos de preocupação de ambientalistas, políticos e da sociedade. Assim novas leis são elaboradas e aperfeiçoadas, como o Projeto Lei 121/2003 que “Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, seus princípios, objetivos e instrumentos, e estabelece diretrizes e normas de ordem pública e interesse social para o gerenciamento dos diferentes tipos de resíduos sólidos”. A utilização destes materiais para a obtenção de um produto apresenta, dentre outras, a vantagem de diminuir a quantidade de rejeito a ser descartada na natureza, além de agregar valor a um resíduo indesejável, e possibilita também gerar novos empregos.(MOTHÉ FILHO et al., 2005 a)).

A construção civil encontra-se hoje em posição de destaque no quesito desenvolvimento econômico e social do Brasil, em contrapartida, também encontra-se como grande gerador de impactos ambientais, modificando paisagens e aumentando, de maneira assustadora, a geração de resíduos.(Portal Resíduos Sólidos acesso 01/05/2014).

O setor de Resíduos Sólidos da Construção Civil se depara com o grande desafio de conciliar sua atividade produtiva e lucrativa com o desenvolvimento sustentável consciente. Neste sentido, a Lei 12.305/2010, também conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos, regula o manejo ambientalmente correto dos resíduos sólidos, implementa metas de redução, reutilização, reciclagem no intuito de reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos para destinação final. (Portal Resíduos Sólidos acesso 01/05/2014).

Segundo Moura et al.(2002), a construção civil é o setor da atividade tecnológica que consome grande volume de recursos naturais e parece ser o mais indicado para absorver os resíduos sólidos.

Dois tipos de resíduos que podem ser absorvidos pela construção civil são os provenientes da extração e manipulação das rochas ornamentais e dos oriundos dos vidros utilizados para embalagens de alimentos e bebidas. Ressaltando, que as sobras de vidros são, normalmente, recolhidos pela vidraçaria e encaminhado as indústrias de vidros para entrarem como “caco” para produção de novos vidros.

A produção de rochas ornamentais, na maioria das empresas brasileiras, é feita a partir da serragem em chapas de grandes blocos de pedra, em equipamentos chamados teares. Na serragem, cerca de 25% a 30% do bloco são transformados em pó que é depositado nos pátios das empresas. No Brasil, a quantidade estimada da geração conjunta do resíduo de corte de mármore e granito é de 240.000 toneladas/ano, distribuídas principalmente entre Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba.

Com a grande quantidade de resíduo gerada e tentando contribuir para um maior desenvolvimento sustentável e um maior aproveitamento de resíduos na construção civil,

alguns pesquisadores já estudam o resíduo resultante do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de argamassas (CALMON et al., 1997), tijolos cerâmicos (NEVES et al., 1999), peças cerâmicas (LIMA FILHO et al., 1999) e concretos (GONÇALVES, 2000). Para que este resíduo seja utilizado é necessária sua caracterização física, química e ambiental.

O vidro, além de não ficar à margem dessa discussão, também assume papel central nela. Isso porque ele é material 100% reciclável, o que o torna um item único no universo da construção civil. Por meio da reciclagem, ele pode ser utilizado infinitamente, sem perda de qualidade, Abravidro (2013). Na Figura 1 é apresentada uma ilustração do ciclo de produção do vidro.

De acordo com Abravidro (2013) a reciclagem traz benefícios que vão muito além do interior da fábrica. Sem a necessidade de extração e transporte de matéria-prima original, como areia e barrilha, gera-se economia no consumo de energia (elétrica e combustível) e ainda se reduz a emissão de CO₂, devido ao não-uso das máquinas necessárias para essas tarefas. Isso sem falar na economia das próprias matérias-primas.

Figura 1 – Ciclo de Produção do vidro.



Outra vantagem é a diminuição do volume de vidro que vai parar nos lixões e aterros sanitários, o que representa grande ganho ambiental, pois o material demora aproximadamente 5 mil anos para se decompor. Com a implementação de redes de coleta, também são criados novos postos de trabalho, um benefício social. (ABRAVIDRO, 2013).

2.2 MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são materiais sólidos inorgânicos, não metálicos, constituídos por elementos metálicos e não metálicos, por ligações principalmente iônicas e/ou covalentes, desenvolvidas durante um tratamento térmico apropriado.

Recentemente foi desenvolvida uma nova geração desses materiais e o termo “cerâmica” tomou um significado muito mais amplo. Em um grau ou outro, esses novos materiais possuem um efeito consideravelmente drástico sobre a indústria atual. O que chamamos de “cerâmica avançada” ou “cerâmica de engenharia”, geralmente, são materiais com maiores solicitações e obtidas a partir de matéria prima mais pura (CALLISTER, 2008).

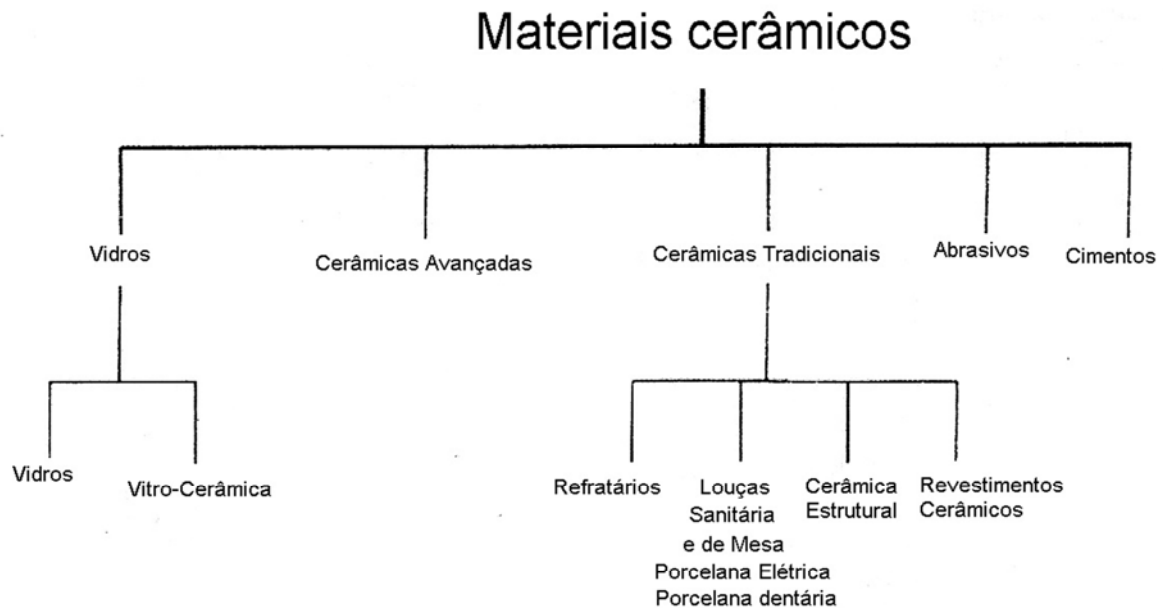
De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM - 2011) os materiais cerâmicos podem ser naturais e sintéticos.

O primeiro tipo engloba os materiais cerâmicos encontrados na natureza como rochas, óxidos, e o segundo tipo engloba os materiais industrializados como tijolos, concretos, abrasivos, vidrados, isolantes dielétricos, vidros, refratários, materiais magnéticos não metálicos, etc. (VAN VLACK, 1984). As composições podem ser à base de silicatos ou materiais cerâmicos à base de óxidos não silicatos. Exemplo de materiais cerâmicos à base de silicatos são: refratário de sílica, refratário de argila, refratário de mulita, porcelana elétrica, cimento portland. (SHACKELFORD, 2008)

Exemplos de materiais cerâmicos à base de óxidos não silicatos: refratário de alumina, alumina, magnésia, refratário de magnésia, refratário de periclásio, espinélio, titanato de bário, tória, dióxido de urânio, etc. (SHACKELFORD, 2008). A Figura 2 mostra a classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.

As propriedades dos materiais cerâmicos são, geralmente, diferentes das propriedades dos metais e polímeros e são consideradas, portanto, complementares, embora haja em alguns casos, superposição de propriedades entre esses materiais.

Figura 2 – Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.

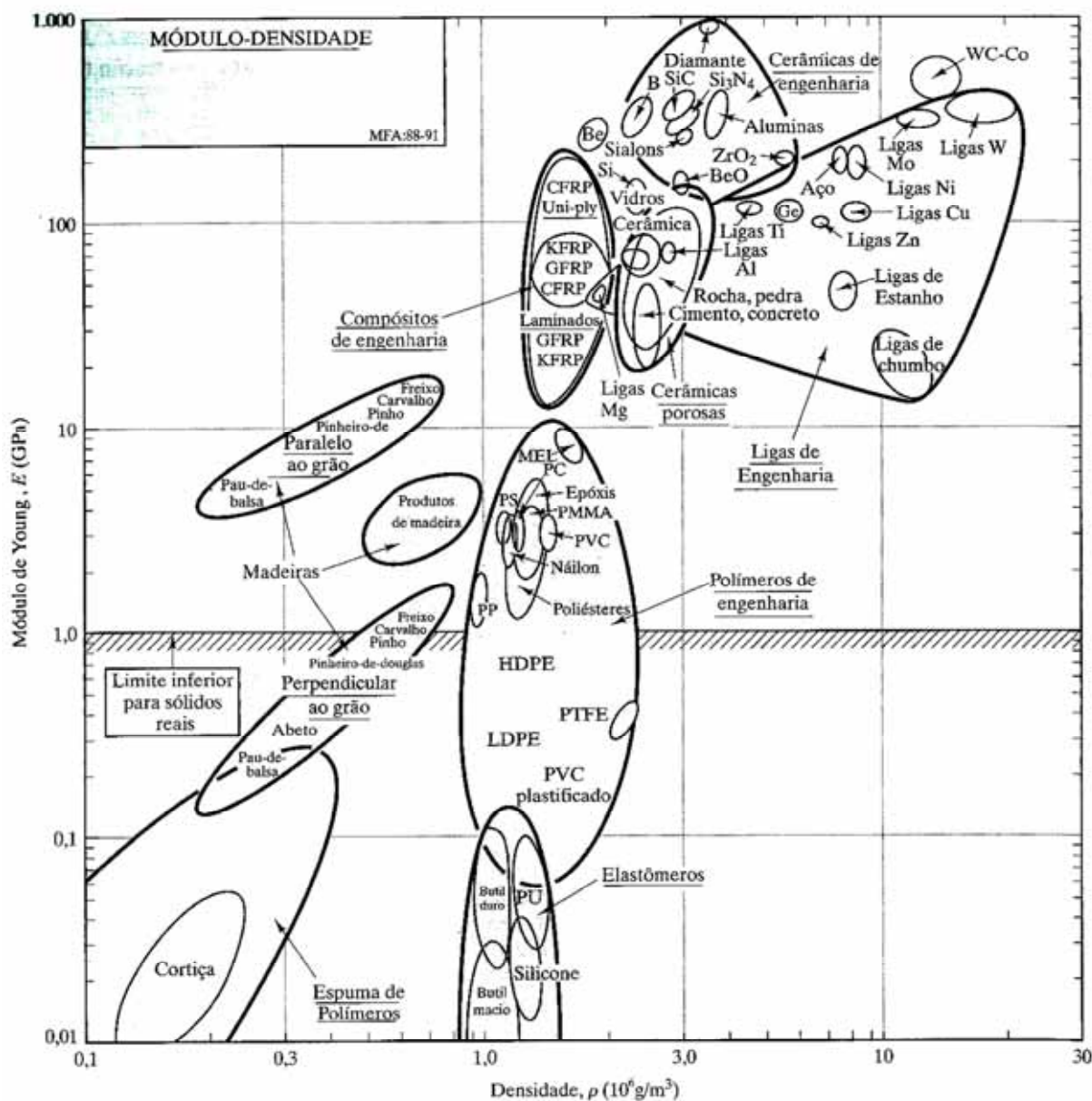


Fonte: Adaptado do Callister 2008.

A Figura 3 mostra o mapa de Ashby que indica o módulo de elasticidade em função da densidade dos materiais. Pode-se observar que os materiais cerâmicos têm maior módulo de elasticidade e densidade que os polímeros, menor densidade que as ligas metálicas, mas módulo de elasticidade similar as ligas. Materiais cerâmicos, ligas e compósitos tem algumas propriedades que são similares e complementares.

Os materiais cerâmicos cristalinos apresentam características estruturais semelhantes as dos metais, em escala atômica, onde os átomos constituintes assumem ordenação regular e repetitiva de estrutura cristalina. As estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos são mais complexas do que dos metais. A analogia que se faz é que as estruturas cerâmicas são constituídas de íons carregados eletricamente ao invés de átomos das estruturas metálicas. Os íons constituintes das estruturas cerâmicas são formados por, no mínimo, dois elementos. Por exemplo, os silicatos cerâmicos (solo, rochas, argilas, etc.) são constituídos principalmente de silício e oxigênio em que os átomos têm arranjo tetraédrico.

Figura 3 – Mapa de Ashby – Módulo de elasticidade em função da densidade do material.

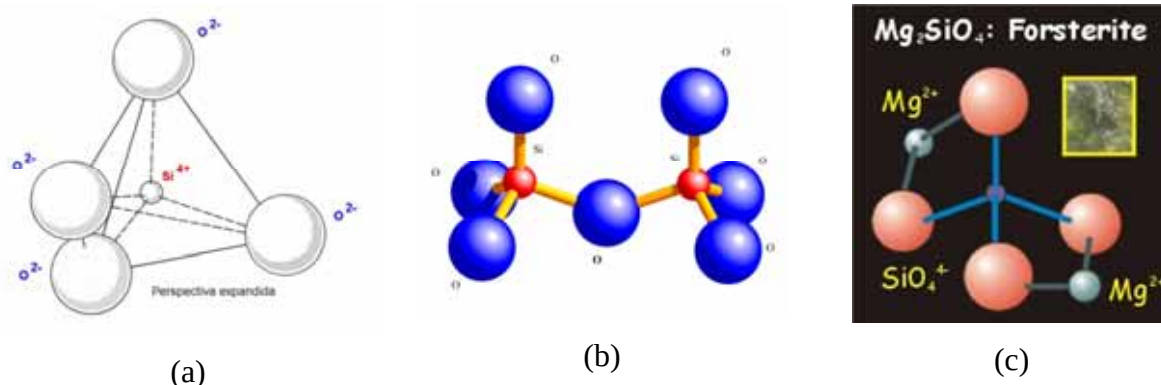


Fonte: Adaptado de SHACKELFORD, 2008

Para cerâmicas a base de silicatos, cada átomo de silício é envolvido por quatro átomos de oxigênio situados no vértice de um tetraedro. As ligações interatômicas Si-O são covalentes, direcionais e relativamente fortes. Como o átomo de oxigênio tem valência seis, no tetraedro, não atinge a estabilidade eletrônica visto que cada átomo de oxigênio compartilha um elétron com o silício. Portanto, cada um dos quatro átomos de oxigênio fica com sete elétrons na camada de valência. Então há uma carga -4 associada ao tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-4}$, considerada uma unidade básica (à semelhança da célula cúbica ou hexagonal dos metais) carregada negativamente.

Há duas formas dos átomos de oxigênio atingirem a estabilidade: (a) cada átomo de oxigênio compartilhar um par de elétrons com um segundo átomo de silício; (b) obter um elétron de outros átomos metálicos configurando um íon $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{metal})^+$. Na Figura 4 ilustram-se algumas estruturas de silicatos.

Figura 4 – Estruturas formadas por $(\text{SiO}_4)^{4-}$: (a) tetraedro isolado; (b) estrutura $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ onde cada oxigênio de um tetraedro compartilha com um elétron de Si do outro tetraedro; (c) estrutura Mg_2SiO_4 onde cada íon Mg^{2+} têm seis oxigênio vizinhos dos tetraedros.



Fonte: Imagem de (SiO_4) - Acesso 01 de maio de 2014.

Quando os átomos se arranjam de maneira regular e ordenada ter-se-ia uma estrutura cristalina. Por exemplo, se a estrutura for tridimensional, em que cada átomo de oxigênio do vértice de cada tetraedro compartilhe com tetraedro adjacente, resultaria no silicato quimicamente mais simples, o dióxido de silício (SiO_2), também chamado de sílica.

Muitos materiais cerâmicos podem ser obtidos com estrutura amorfa (não cristalina) por técnicas e processamentos simples. Esses sólidos não cristalinos são imperfeitos mas têm direções com alto grau de aleatoriedade atômica que caracteriza o líquido. Têm composição química semelhantes as dos materiais cerâmicos cristalinos e são chamados vidros.

Na estrutura amorfa a ordem de curto alcance é mantida e a ordem de longo alcance é perdida. A unidade básica do vidro é o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Os vidros comuns são obtidos com adição de CaO , Na_2O e outros óxidos. Os cátions Ca^{2+} e Na^+ se alojam no reticulado provocando alto grau de desordem, privilegiando a formação de estrutura amorfa.

Os vidros são frágeis como os materiais cerâmicos cristalinos, mas têm algumas propriedades importantes, sob o ponto de vista de engenharia como: inércia química, transparência, principalmente para a luz visível.

2.2.1 Classificação dos materiais cerâmicos

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo, o que induz a dividi-lo em segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização. Dessa forma, a Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM - 2011) adota a seguinte classificação: Cerâmica vermelha; Materiais de revestimento (placas cerâmicas); Cerâmica Branca; Materiais refratários; Isolantes térmicos; Fritas e corantes; e Vidro, Cimento e Cal, que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica. Além disso, tem-se a Cerâmica de alta tecnologia ou cerâmica avançada, geralmente atribuí-se ao desenvolvimento dos capacitores cerâmicos de titanato de bário (BaTiO_3) e às velas de ignição de alumina (Al_2O_3), na década de 40, o surgimento de um novo grupo de materiais chamados de cerâmicas avançadas.

2.2.2 Matérias-primas naturais das cerâmicas

Grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria de cerâmica tradicional é natural, encontrando-se em jazidas espalhadas na crosta terrestre. Após a mineração, os materiais devem ser beneficiados, isto é desagregados ou moídos, classificados de acordo com a granulometria e, muitas vezes, também purificados. O processo de fabricação tem início após essas operações. Já as matérias-primas sintéticas são fornecidas prontas para uso, necessitando apenas, em alguns casos, de um ajuste granulométrico.

As matérias-primas para produtos de aplicação em grande escala tais como tijolos, concreto, refratários, recebem pouco ou nenhum processamento prévio, ao passo que, aquelas que se destinam a produção de cerâmicas de alta tecnologia, são produzidas com rigor.

As matérias-primas sintéticas são aquelas que, individualmente ou em mistura, foram submetidas a um tratamento térmico, que pode ser calcinação, sinterização, fusão e fusão/redução e produzidas por processo químico (ABCERAM, 2011).

As principais matérias-primas são: andalusita, argila, bauxita, calcita, cromita, dolomita, feldspato, filitos cerâmicos, grafita, magnesita, materiais fundentes, pirofilita, quartzo, silimanita, talco, wollastonita e zircônia.

A argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina inferior a 0,004 mm, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais, sais solúveis e matéria orgânica. Os minerais característicos das argilas são os argilominerais:

quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados pertencentes aos grupos da caulinita, esmectita, illita e também clorita e vermiculita, de graduação fina, podendo conter ainda outros elementos como ferro, lítio, potássio e outros.

Eles são a mistura de substâncias minerais resultantes, principalmente, da desagregação do feldspato das rochas ígneas e metamórfas, por ação da água e gás carbônico. Como as rochas ígneas e os feldspatos são de diversos tipos, há também diversos tipos de argilominerais. Ocorrem, então, depósitos de natureza extremamente variada. Não existem duas jazidas de argila rigorosamente iguais. Às vezes há diferenças acentuadas até numa mesma jazida. (NOCITI, 2011)

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

Os argilominerais são filossilicatos hidratados que se apresentam em forma de cristais muito pequenos ($<4-8\mu\text{m}$) em forma de lâminas hexagonais ou fibras. A estrutura cristalina desses minerais, com poucas exceções, consiste de um arranjo de folhas, formando as camadas, o que justifica a denominação de silicatos em folhas ou filossilicato. As camadas individuais são compostas de duas, três ou quatro folhas com estruturas tetraédricas de SiO_2 e estruturas octaédricas de brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Formam-se diferentes argilominerais dependendo do tipo de combinação destas estruturas. Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água, desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem e compactação (GRUN, 2007).

A caulinita é o argilomineral mais comumente encontrado nas argilas. A estrutura básica é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias. A montmorilonita é caracterizada por partículas extremamente finas, sua fórmula geral é dada por $(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$. Sua principal característica é a capacidade para absorver moléculas de água entre as camadas e, devido a isto, argilas ricas neste argilomineral apresentam uma forte tendência a causar trincas de secagem, além de apresentar elevada plasticidade (GRUN, 2007).

As illitas apresentam uma parte do silício substituído por alumínio, além de conter mais água entre as camadas e ter uma parte do potássio substituído por cálcio e magnésio. Sua composição química exata é de difícil determinação devido ao fato de apresentarem sempre contaminação por impurezas de difícil eliminação. Por possuírem potássio em sua estrutura, apresentam uma boa resistência mecânica após a sinterização.

Além dos argilominerais, as argilas têm suas propriedades definidas em função da presença de sílica, carbonatos, feldspatos, talco, micas, compostos de ferro e titânio, além de sais solúveis e matéria orgânica. (GRUN, 2007).

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

De um modo geral, as argilas mais adequadas à fabricação de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilos minerais illita, de camadas mistas illita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita e pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro. As argilas para materiais refratários são essencialmente cauliníticas, devendo apresentar baixos teores de compostos alcalinos, alcalinos-terrosos e de ferro podendo conter ainda em alguns tipos, gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). As argilas para cerâmicas brancas são semelhantes às empregadas na indústrias de refratários sendo que, para algumas aplicações, a maior restrição é a presença de ferro e, para outras, dependendo do tipo de massa, além do ferro, a gibbsita. No caso de materiais de revestimento são empregadas argilas semelhantes às utilizadas para a produção de cerâmica vermelha ou as empregadas para cerâmica branca e materiais refratários (NOCITI, 2011).

O feldspato é um termo que abrange uma série de aluminossilicatos, alcalinos ou alcalinos terrosos. Os feldspatos naturais são, normalmente, uma mistura em diversas proporções de alumino-silicatos de potássio, de sódio, de cálcio, de lítio e, ocasionalmente, de bário e cério.

Segundo Suguio (2010), os seguintes tipos de feldspato têm sido encontrados nas rochas sedimentares: ortoclásico, sanidina, microclínio e plagioclásios. Para uma indústria cerâmica, os feldspatos de maior importância são o potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e o sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), por terem temperatura de fusão relativamente baixa, assim sendo, empregados como geradores de “Massa Vítreas” nas massas cerâmicas e nos vidrados. No entanto, eles dificilmente são encontrados puros, em geral se apresentam em mistura, podendo também estar associados a outras impurezas.

Os feldspatos são instáveis sob condições hidrotermais e, quando submetidos ao interperismo químico, sofrem vários tipos de alteração tais como caulinização, sericitização e vacuolização (formação de bolhas). (SUGUIO, 2010)

O quartzo é uma forma cristalina da sílica (SiO_2), sendo as outras duas a cristobalita e a tridimita. Ele cristaliza no sistema hexagonal, apresenta densidade $2,65 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão na ordem de 1720°C .

O quartzo é estável abaixo de 870 °C, apresentando-se em variedades cristalinas como quartzo hialino, ametista, quartzo leitoso, esfumado, etc. São variedades, a calcedônia, o sílex, a ágata, o jaspe, etc. Depósitos clásticos, como: cascalhos, seixos, arenitos e quartzitos, são formados, principalmente, de quartzo. Encontra-se também fragmentado em pequenas partículas, formando grandes concentrações naturais (areias), resultante de alteração das rochas.

A maioria dos grãos de quartzo, presente em sedimentos, exibe inclusões em geral como vacúolos isolados ou fileiras de vacúolos preenchidos por líquido e/ou gás. As inclusões minerais (micrólitos) são mais raras e constituídas por turmalina, mica, rutilo acicular, magnetita, feldspato e zircão. As inclusões fluidas ou de minerais dispostas com arranjo zonado paralelo às faces cristalinas indicam que o quartzo cresceu em uma cavidade aberta, sob forma de preenchimento de veio ou de geodo (SUGUIO, 2010).

O quartzo é um dos minerais mais abundantes nas rochas sedimentares porque apresenta alta dureza e não exibe clivagem. Para que ocorra o arredondamento de partículas arenosas de quartzo é necessário um transporte por longa distância e, então, comumente, são angulosas ou subangulosas (SUGUIO 2010).

A alta resistência física também faz com que as formas originais, presentes nas rochas matrizes, sejam preservadas e os grãos tendem a ser mais ou menos equidimensionais, quando derivados de rochas graníticas e mais alongados quando originados de rochas gnaíssicas.

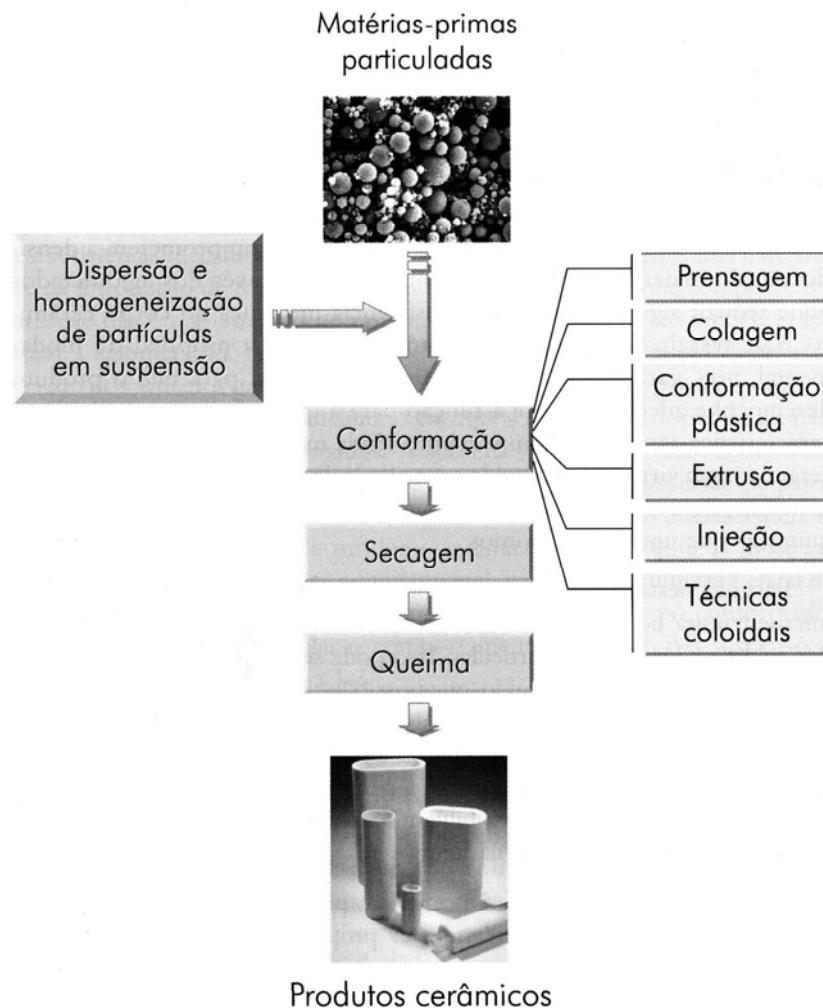
Por abrasão os grãos de quartzo podem chegar à 2-3 µm de diâmetro, mas granulações da ordem de 0,010 a 0,020 mm constituem praticamente os limites inferiores, quando presentes em lamitos.

O quartzo é utilizado em massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento, sendo fundamental para o controle de dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada, 70% da composição do vidro é de sílica (SiO₂).

2.2.3 Processamento das cerâmicas a partir de matérias primas particuladas.

A Figura 5 mostra as principais etapas do processamento das cerâmicas pela metodologia de conformação e sinterização dos pós.

Figura 5 – Principais etapas usualmente envolvidas no processamento de materiais cerâmicos a partir de particulados



Fonte - Pandolfelli et al, 2000.

Uma das maiores preocupações na aplicação dos materiais cerâmicos está relacionada ao seu método de fabricação. Normalmente, as matérias-primas particuladas, em geral, passam por um processo de caracterização e, de acordo com o objetivo e o processo, passam por uma preparação do pó (mistura e moagem), visando a homogeneização do material. Esse procedimento é seguido por peneiramento ou classificação granulométrica, com o objetivo de produzir um produto com uma faixa de tamanho das partículas desejada.

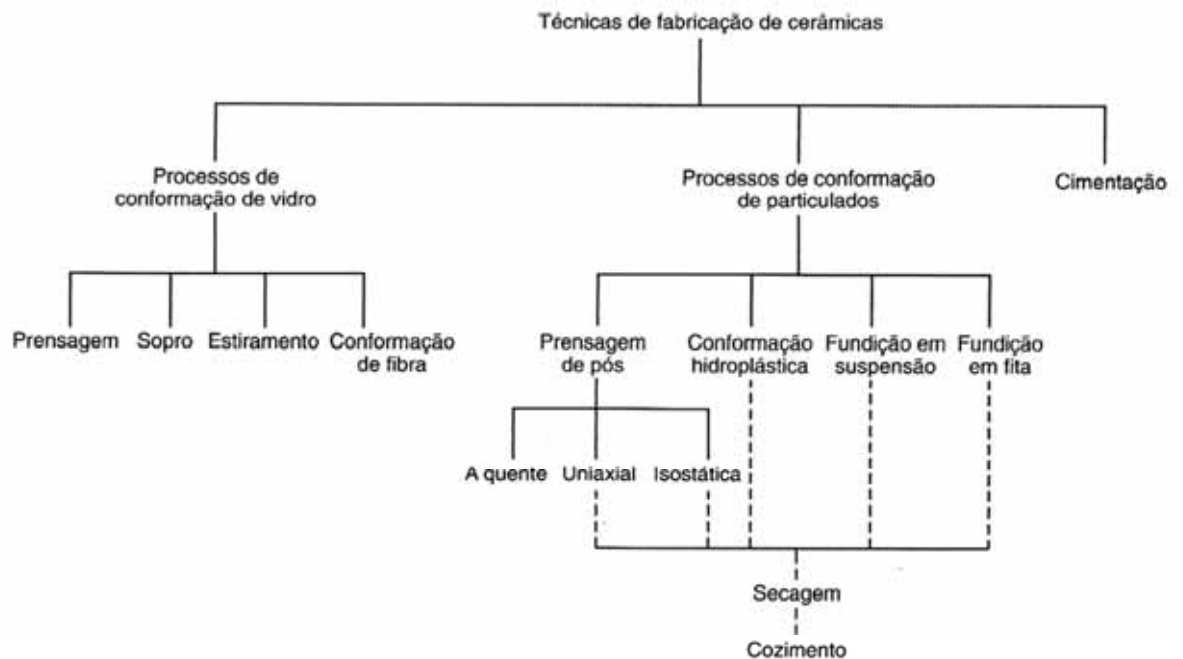
Fatores que influenciam no processamento das cerâmicas:

- pureza: quanto mais pura a matéria prima maior a resistência mecânica, mas principalmente melhora as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e outras.

- tamanho das partículas: quanto menor o tamanho melhor a densificação. Normalmente menor que 1 μm para cerâmicas avançadas. Em geral, se utiliza vários tamanhos de partículas, pois isso conduz a uma cerâmica com menor porosidade a “verde” (porosidade depois da compactação mas antes da sinterização). Quanto menor o tamanho das partículas maior a reatividade entre elas reduzindo a temperatura e o tempo necessário na sinterização e produzindo uma cerâmica menos porosa.

Um esquema taxonômico para os vários tipos de técnicas de conformação das cerâmicas está apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Diferentes tipos de técnicas de conformação das cerâmicas.



Fonte: Callister Jr., 2008

Os métodos de conformação de peças cerâmicas são, geralmente, divididos nas classes: prensagem a seco, colagem de barbotina, moldagem plástica, extrusão, injeção e técnicas coloidais. De acordo com o objetivo e o processo, deve-se preparar de maneira diferente o pó, envolvendo mistura e moagem.

O processo de prensagem é utilizado para produção de isolantes elétricos, ladrilhos, azulejos, telhas e tijolos refratários. Na prensagem uniaxial o pó é compactado em um molde metálico por meio de uma pressão aplicada em uma única direção. É um método fácil, de

baixo custo, que permite alta produtividade, embora esteja restrito a formas relativamente simples e apresente distribuição não uniforme na compactação (RICHERSON, 2006). Empenamentos, distorções e presença de trincas, após sinterização, são conseqüências dessa característica que decorre do atrito existente entre as partículas do pó ou do atrito entre as partículas e a parede do recipiente (RICHERSON, 2006). Para minimizar os referidos problemas, as seguintes providências podem ser adotadas: utilização de lubrificantes (vaselina ou estearina) - com objetivo de reduzir o atrito entre as paredes do molde e as partículas; adição de ligantes à composição (álcool polivinílico, por exemplo) e utilização de prensagem isostática.

O processo de colagem (*slip casting*) consiste essencialmente em verter uma suspensão coloidal, também chamada barbotina, em um molde seco de gesso, o qual absorve água. Após a formação de uma camada com a espessura desejada, a barbotina restante é drenada, e após secar parcialmente e se destacar do molde a peça é então removida (REED, 1995; XU, 2001; MEI, 2003; TAKAGI, 2004). Este método é usado normalmente em cerâmicas artísticas e em peças de grande porte na indústria de canos e sanitários, para a confecção de grandes recipientes e para revestimentos de tanques industriais (VAN VLACK, 1984).

A conformação de massas plásticas é o método mais antigo de conformação de argilas, podendo ser efetuado manualmente na fabricação de utensílios domésticos e decorativos, nos quais é comum o uso de tornos de oleiro.

Na conformação por extrusão emprega-se uma massa plástica, porém, mais rígida que a anterior, que, de um modo geral, é forçada através de um molde para formar uma coluna contínua, a qual pode ser cortada em comprimentos apropriados (NORTON, 1973).

Na conformação por injeção, um polímero termoplástico é adicionado ao material cerâmico. Por meio de uma injetora, aplica-se a massa fundida em um molde metálico, conformando-se a peça que adquire resistência mecânica à verde após o resfriamento (TAKAGI, 2004).

Uma das últimas etapas do processamento de um material cerâmico é a secagem, sendo esta muito importante, principalmente nos materiais confeccionados por conformação hidropulástica e colagem. Nos produtos fabricados por prensagem a seco, é menor a importância devido à pequena quantidade de água presente nos corpos. O tempo de secagem deve ser precisamente determinado a fim de que se evite danificar a peça com trincas ou empenamento. O projeto de um processo eficiente de secagem de um produto cerâmico exige o conhecimento da distribuição do líquido no interior da peça e também da cinética que rege a movimentação desses líquidos para fora dela (PANDOLFELLI, et al. 2000).

Depois de secos os produtos cerâmicos são normalmente “*queimados*” em altas temperaturas dependendo da composição e das propriedades desejadas a temperatura pode ultrapassar os 2000 °C. Durante a etapa da “queima” ocorre a sinterização dos materiais. (SILVA; JÚNIOR, 1998).

A sinterização provoca várias alterações no produto cerâmico. Entre elas pode-se destacar: redução na área específica total e do volume aparente total, bem como a densificação, melhores propriedades químicas, físicas e mecânicas e o aumento na resistência mecânica (SILVA; JÚNIOR, 1998; VAN VLACK, 1984; MONTEDO, 2005). Vale ressaltar, que nem sempre ocorre densificação durante a etapa de sinterização.

Há vasta bibliografia abordando os aspectos relevantes da sinterização, como em Kingery, Bowen & Uhlmann (1976), Reed (1995), Van Vlack (1984) e, especialmente, em Barsoum (1997) e Thümmeler & Oberacker (1993).

O processo de sinterização é uma das etapas principais do processamento, e de extrema importância para a metalurgia do pó (Pallone, 1995), e também de grande interesse para este trabalho. Portanto, uma atenção maior será dada a esta etapa do processamento.

Sinterização definido como o tratamento térmico para unir partículas, reduzindo a área de superfície e formando uma estrutura coerente e predominantemente sólida mediante mecanismos de transporte que normalmente ocorrem em escala atômica.

Para Montedo (2005), a sinterização pode ser compreendida como um conjunto de transformações ativadas mediante um tratamento térmico apropriado, em que uma redução da superfície específica do material e de sua porosidade permite a obtenção de um corpo compacto e resistente. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, seguida mediante;

- diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas e contato das partículas;
- diminuição do volume do poro e/ou esferoidização destes;
- eliminação das concentrações dos defeitos de rede de não-equilíbrio (defeitos de ponto, discordâncias) na massa do pó, sendo residual do processo de conformação;
- eliminação de estados de não-equilíbrio devido à solubilidades sólida mútua ou pela radiotividade química, no caso de sistemas multicomponentes.

Dois diferentes processos de sinterização são descritos a seguir:

Na sinterização por fase sólida todos os constituintes do compactado permanecem sólidos durante todo o processo, não ocorre fusão ou formação de fase líquida e o transporte da matéria ocorre por difusão. Neste caso, pode ocorrer com ou sem solubilidade sólida dos componentes.

As mudanças que ocorrem durante a sinterização foram divididas nos seguintes estágios, para melhor compreensão desta etapa (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995):

1. *Inicial* – etapa do processo na qual tem-se a formação dos contatos entre as partículas (formação e crescimento do pescoço), antes que qualquer crescimento de grãos possa ocorrer. O crescimento do pescoço se dá por difusão de matéria, ocasionado por tensões e gradientes de concentração de vacâncias. Nesse estágio a retração total é no máximo de 5%.
2. *Intermediário* – é caracterizado por uma elevada densificação do corpo (até 90% da densidade teórica), com o surgimento dos contornos de grãos e um certo crescimento de grão. Neste estágio normalmente os contornos dos grãos se estendem de um poro a outro, mas a inibição de seu movimento não é tão grande quanto no estágio inicial. Os poros se retraem e assumem a forma de canais interconectados, interceptados por contornos dos grãos.
3. *Final* – caracterizado pela transição da fase de poros contínuos para uma fase descontínua. Estes poros fechados, posicionados nas junções dos contornos dos grãos podem ser totalmente eliminados (completa densificação) ou, no caso de ocorrer crescimento anormal dos grãos, poderão ser envolvidos e aprisionados no interior dos mesmos, impossibilitando sua eliminação.

A sinterização por fase sólida é extremamente influenciado por diversas variáveis dentre as quais se destaca:

O tamanho das partículas (Yan, 1987), onde normalmente, as partículas de tamanho menor no pó inicial levam a uma rápida taxa de densificação. Segundo a lei de Herring, que pode ser aplicada a dois ou mais sistemas de partículas sólidas idênticas, exceto pela diferença

nas dimensões das partículas, quando os valores de r_1 (raio da partícula 1) e r_2 (raio da partícula 2) forem iguais, o tempo de sinterização também será igual. Porém se r_1 for 1 μm e r_2 igual a 0,01 μm , encontra-se $t_2 = 10^{-6}$ ou $10^{-8}t_1$. Tal afirmação se baseia na equação (1):

$$t_2 = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^n t_1, \quad (1)$$

sendo: t_1 – tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_1 ;

t_2 – tempo para sinterizar um arranjo de partículas esféricas de raio r_2 ;

n – associado aos mecanismos de transporte de massa, normalmente com o valor de 3 ou 4.

Os aglomerados e agregados (Yan, 1987) que surgem em vários estágios do processamento e são grupos de partículas ligadas por forças superficiais, porém nos aglomerados as ligações são fracas e nos agregados são fortes. O maior problema gerado são os vazios entre os aglomerados e agregados que são muitos maiores que os existentes entre as partículas, portanto requerem maior tempo de sinterização e maior dificuldade para eliminação destes. Tratamentos de desaglomeração melhoram sensivelmente a sinterização do pó cerâmico.

A morfologia das partículas (Yan, 1987), onde os pós com formas isotrópicas tem influência na densificação das amostras. Partículas em forma de agulhas tendem a produzir “pobre” alinhamento, gerando um numero maior de poros, com tamanhos médios maiores.

A distribuição do tamanho das partículas (Yan, 1987; Tarì, 1999) tem efeito sobre a densidade final o que pode ser estudado analisando o balanceamento entre o arraste de poros e a força de movimento do crescimento dos grãos nos compactos com diferentes distribuição de tamanhos de grãos. A distribuição no estágio final da sinterização é similar à distribuição inicial do pó, se nenhuma modificação extraordinária ocorrer. Para uma faixa estreita de distribuição de partículas é normal se esperar densificação superior a 99%, enquanto que para distribuições não uniformes se obtém sinterizações com densidades próximas de 91%.

A **sinterização por fase líquida** consiste na densificação obtida pela sinterização na presença de uma fase líquida. Nesse caso, a fase sólida deve ter alguma solubilidade no líquido, na temperatura de queima, tal que uma parte importante da densificação ocorra por dissolução e reprecitação do sólido. Isso produz o aumento do tamanho das partículas e a mudança de suas formas. (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995).

Segundo Montedo (2005), a quantidade de fase líquida pode chegar a 30% em volume na temperatura de sinterização, desde que o líquido possua uma boa molhabilidade em relação ao sólido e que haja uma boa solubilidade do sólido no líquido.

Segundo Vieira (1983), as características físicas e químicas dos componentes são de grande importância para sinterização, pois alteram as propriedades do material resultante. São fatores relevantes:

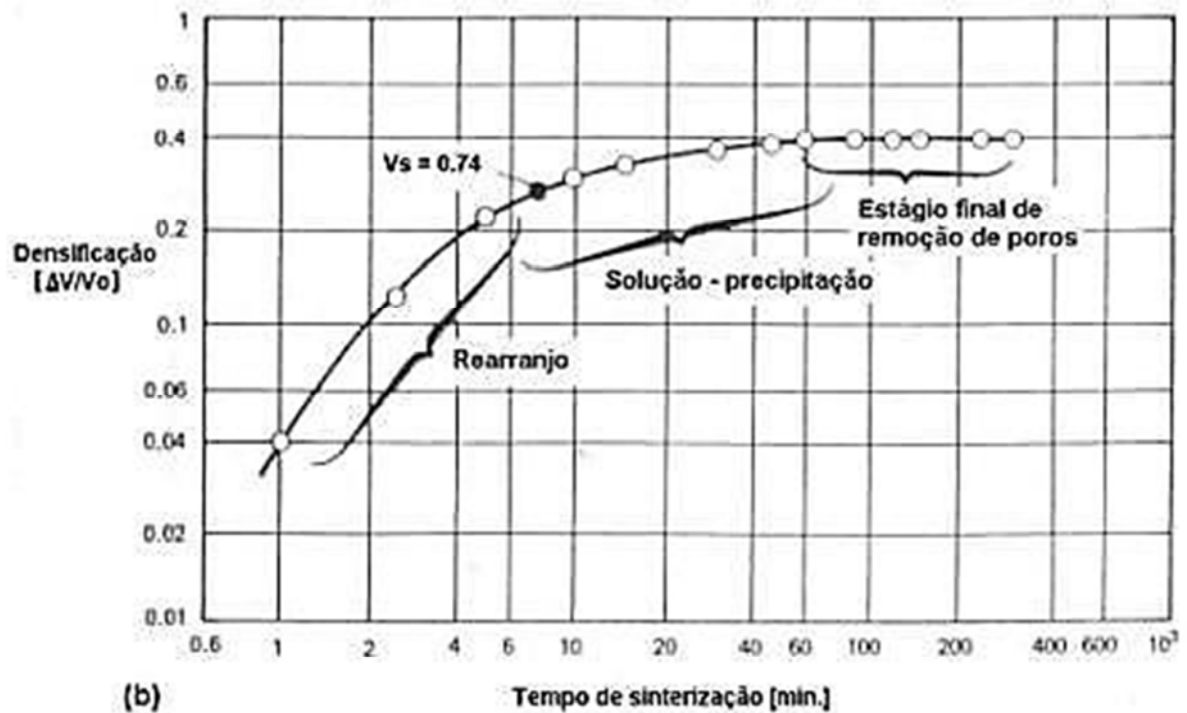
- a composição química, que determina os compostos químicos formados, em outras palavras, as fases durante o processo termicamente ativado;
- o tamanho e forma de partículas do pó inicial;
- a existência de aglomerados de partículas e/ou poros, que dificultam a difusão atômica durante a sinterização, prejudicando a densificação do material; e
- a homogeneidade e granulometria.

Na sinterização com fase líquida, têm-se três estágios bem definidos: rearranjo de partículas, solução-precipitação e coalescência.

- I Rearranjo de partículas: acontece a formação de um fluxo viscoso de um líquido que molha o sólido, se espalha e junta as partículas por pressão capilar, causando alguma densificação.
- II Solução-precipitação: nessa fase há a dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes; contatos partícula-partícula e precipitação em grãos não comprimidos; cantos agudos e precipitação em superfícies côncavas.
- III Coalescência: é quando ocorre o crescimento de grão de modo a formar um esqueleto sólido de partículas (LEE, 1996).

Na Figura 7 tem-se o gráfico da densificação em função do tempo de sinterização para um vidro de Al_2O_3 -MAS (Magnésium-Alumino-Silicate), sinterizado a 1600 °C (KWON, 1991).

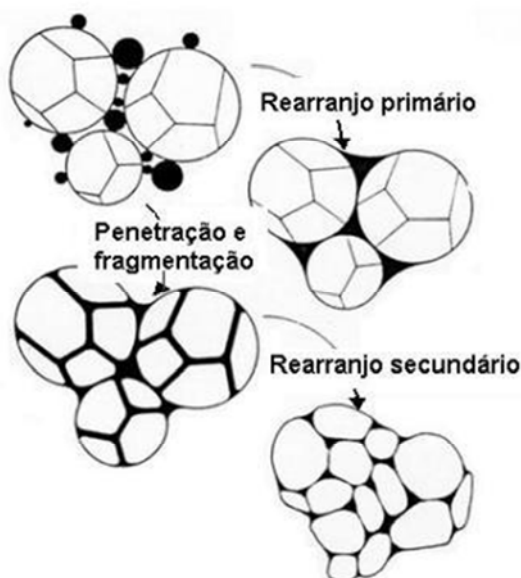
Figura 7. Densificação durante a etapa de sinterização com fase líquida como uma função das fases de: rearranjo, solução-precipitação e a fase final de remoção de poros.



Fonte: KWON, 1991.

Na tendência de diminuir a energia do sistema, a fase líquida migra para as regiões com capilares menores. Como os poros menores são mais fáceis de serem preenchidos, é favorável usar partículas o menor possível. O rearranjo das partículas ocorre em função das forças capilares oriundas do líquido que molha as partículas sólidas. Causando um re-empacotamento das partículas e conseqüentemente aumentando a densificação. A fase líquida também auxilia os contatos entre as partículas sólidas, por compressão, o que diminui a energia superficial do sistema. A formação de contatos é o antecessor da coalescência e da acomodação de grãos. Durante o empacotamento, os formatos irregulares das partículas produzem nelas mesmas, o cisalhamento, o que contribui para um rearranjo melhor ainda. Em conseqüência disso, as partículas são recompactadas com o líquido escoando-se entre elas (GERMAN, 1996), conforme pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido.



Fonte: GERMAN, 1996.

De acordo com Marins (2008), no estágio inicial da sinterização com fase líquida, vários processos consecutivos e simultâneos podem ocorrer, incluindo fusão, “molhamento”, espalhamento e redistribuição do líquido. Ambos, sólido e líquido estão submetidos ao rearranjo por causa do desbalanceamento das forças de capilaridade em volta das partículas sólidas, que resulta no movimento rotacional das partículas. Os filmes líquidos entre as partículas podem atuar também como um lubrificante.

O rearranjo das partículas continua na direção da redução da porosidade. Como a densidade aumenta, geralmente, a resistência também aumenta, devido à aglomeração de partículas vizinhas, até a formação de uma estrutura compacta e fechada.

A sinterização compósita viscosa (VCS) ou vitrificação difere da sinterização por fase líquida em função da quantidade de líquido ser maior que 20%. Processo normalmente usado em porcelanas. Caracterizado pela densificação com o auxílio de uma grande quantidade de fase líquida viscosa. Nesse processo é determinante que a quantidade de líquido seja suficiente para preencher completamente os poros (Kingery, 1976; Schneider Jr et al, 1991; Oliveira, 1995).

O escoamento viscoso predomina no processo de sinterização das partículas vítreas. Dois exemplos podem ser citados; o primeiro é a operação, bastante comum, de pulverização de fritas vítreas como cobertura de produtos cerâmicos conformados ou metais. A operação de

queima sinteriza as partículas do vidro formando um vidro não-poroso ou um esmalte vítreo. A única força motriz disponível para atingir o fluxo de material necessário é a energia superficial (pois a força da gravidade é contra o fluxo). O segundo exemplo envolve a sinterização dos produtos vidrados obtidos da barbotinas. Pequenas partículas de vidro são aglomeradas em um produto pouco poroso através do escoamento viscoso e devido a tensões superficiais. As temperaturas elevadas aumentam intensamente a velocidade de sinterização, pois a velocidade do fluxo, analogamente à viscosidade, está relacionada logaritmicamente com o inverso da temperatura. (VAN VLACK, 1984).

2.3 ROCHAS ÍGNEAS

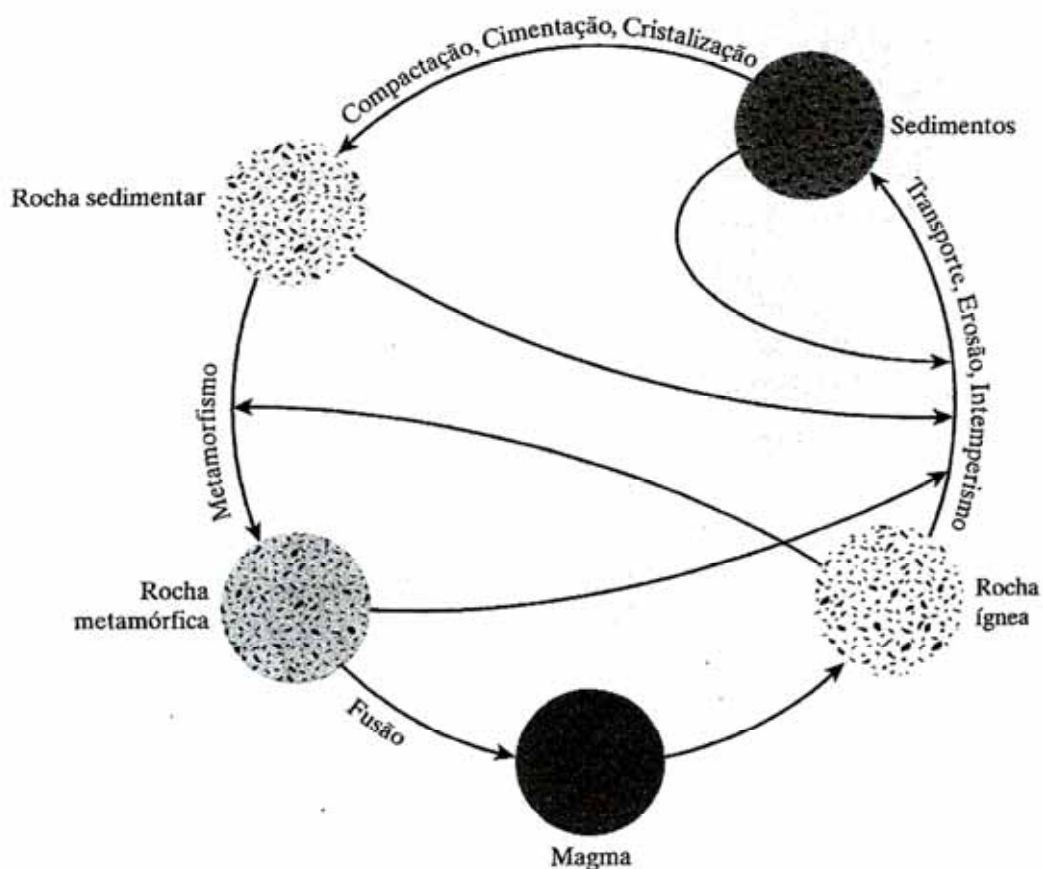
Quanto a sua origem as rochas podem ser divididas em três tipos básicos: ígneas, sedimentares e metamórficas. A Figura 9 mostra um diagrama do *ciclo das rochas* e os processos associados a eles.

Segundo Teixeira (et. al., 2000), o termo Ígneo tem sua raiz no latim *ignis* e refere-se aquilo que tem sua origem no fogo, ou seja, rochas ígneas são aquelas cuja formação se deu a altas temperaturas, a partir de matéria mineral fundida em grandes profundidades e que, às vezes, extravasa à superfície do planeta por meio dos vulcões, de maneira espetacular. O material fundido em partes profundas no interior da Terra, denominado magma, pode deslocar-se no interior da crosta, em direção a regiões de menor pressão. À medida que o magma se desloca para regiões mais “frias”, perde calor e se consolida, cristalizando as fases minerais que constituirão as rochas ígneas ou magmáticas.

Para Das (2007), as rochas ígneas são formadas pela solidificação do magma fundido e expelido do fundo do manto terrestre. Após a ejeção por *erupção fissural* ou por *erupção vulcânica*, uma parte do magma fundido esfria na superfície da terra. Às vezes o magma cessa a sua mobilidade abaixo da superfície da terra e esfria para formar rochas ígneas intrusivas denominadas *rochas plutônicas*.

As rochas intrusivas formadas no passado podem ser expostas a superfícies como resultado do processo contínuo de erosão dos materiais que uma vez as cobriam. Os tipos de rochas ígneas formadas pelo resfriamento do magma dependem de fatores tais como a composição do magma e a taxa de resfriamento associada a ele.

Figura 9 – Ciclo das Rochas.



Fonte: DAS, 2007.

Segundo Das (2007), pelo princípio da relação de Bowen pode-se explicar melhor a taxa de resfriamento do magma e os diferentes tipos de rochas: ele descreve a sequência pela qual novos minerais são formados por resfriamento do magma. Os cristais dos minerais ficam maiores e alguns deles sedimentam. Os que permanecem suspensos no líquido reagem com o material fundido remanescente para formar um novo mineral sob temperatura inferior. Esse processo continua até que todo o corpo do material fundido seja solidificado.

Na Figura 10 apresenta-se a série de reações de Bowen, que classificou estas reações em dois grupos: (1) *série de reação ferromagnesiânica descontínua*, na qual os minerais formados são diferentes em suas composições químicas e estruturas cristalinas e (2) *série de reação de feldspato plagioclásio contínua*, na qual os minerais formados têm diferentes composições químicas com estrutura cristalina similar.

Figura 10 – Série de reações de Bowen.



Fonte: DAS, 2007.

Assim, dependendo das proporções dos minerais disponíveis, diferentes tipos de rochas ígneas são formados. Granito, gabro e basalto são alguns tipos comuns de rocha ígnea geralmente encontrados no campo. Na Tabela 1 mostra-se a composição geral de algumas rochas ígneas.

Os magmas apresentam variações composicionais significativas em função de sua gênese e dos processos modificadores que podem ocorrer durante a sua cristalização. A variedade composicional das rochas ígneas é consequência natural da variedade composicional dos magmas a partir dos quais se consolidaram.

Tabela 1 - Composição dos minerais mostrados nas Séries de Reações de Bowen.

Mineral	Composição
Olivina	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
Augita	$\text{Ca, Na}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Al, Si}_2\text{O}_6)$
Hornblenda	Silicato ferromagnésiano complexo de Ca, Na, Mg, Ti e Al.
Biotita (mica preta)	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Plagioclásio {	Feldspato cálcico $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
	Feldspato sódico $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Ortoclásio (feldspato potássico)	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Mucosvita (mica branca)	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Quartzo	SiO_2

Fonte: DAS, 2007.

Na Tabela 2 apresenta-se a composição de algumas rochas ígneas. Há tipos de rochas ígneas mais comuns, que ocorrem em volume significativo, como constituintes fundamentais da crosta: granitos e basaltos são os mais representativos. Outros tipos mais raros, ocorrendo em sítios geológicos particulares e em volume reduzido, às vezes como verdadeiras curiosidades geológicas, como é o caso, por exemplo, dos carbonatitos. Estas rochas são cristalizadas a partir de magmas de composição carbonática (predominam minerais como a calcita e a dolomita), e não silicática, como a maioria das rochas ígneas. (TEIXEIRA et. al., 2000).

Segundo Teixeira (2000), as rochas ígneas são as predominantes na crosta terrestre, perfazendo mais de 70% do seu volume, constituem o arcabouço de toda “arquitetura” crustal.

Tabela 2 – Composição de algumas Rochas Ígneas.

Nome da rocha	Modo de ocorrência	Textura	Minerais abundantes	Minerais menos abundantes
Granito	Intrusivo	Grossa	Quartzo, feldspato sódico,	Biotita, muscovita,
Riólito	Extrusivo	Fina	Feldspato potássico	Hornblenda
Gabro	Intrusivo	Grossa	Plagioclásio,	Hornblenda, biotita,
Basalto	Extrusivo	Fina	piraxênios, olivina	magnetita
Diorita	Intrusivo	Grossa	Plagioclásio,	Biotita, piroxênios
Andesita	Extrusivo	Fina	hornblenda	(quartzo normalmente ausente)
Sienita	Intrusivo	Grossa	Feldspato potássico	Feldspato sódico,
Tranquito	Extrusivo	Fina		biotita, hornblenda
Peridotito	Intrusivo	Grossa	Olivina, piroxênios	Óxidos de ferro

Fonte: DAS, 2007.

2.3.1 Pó de rocha granito comercialmente conhecido como “pó de pedra”

Como foi mencionado, o granito são rochas ígneas ácidas de ocorrência intrusiva, textura grossa com composição de minerais como cristais de feldspatos potássicos (ortoclásio ou microclínio), plagioclásio, quartzo e mica (biotita e muscovita) como minerais essenciais; anfibólio pode ocorrer como acessório.

Macroscopicamente, o quartzo é reconhecido como o mineral incolor ou fumê, geralmente translúcido, muito comum nos granitos, podendo-se também encontrá-lo na cor azulada em rochas específicas. Os feldspatos (microclínio, ortoclásio e plagioclásios), são os principais balizadores do padrão cromático das rochas silicáticas, conferindo as colorações avermelhada, rosada e creme-acinzentada nos granitos homogêneos (isótropos) e orientados/movimentados (anisótropos). A cor negra variavelmente impregnada na matriz das

rochas silicáticas, é conferida pelos minerais máficos (silicatos ferro-magnesianos), sobretudo anfibólio (hornblenda) e mica (biotita). Nos granitos mais leucocráticos (claros), portanto com menor quantidade de minerais ferro-magnesianos, o quartzo e o feldspato compõem normalmente entre 85% e 95% da rocha (TEIXEIRA et al., 2003; ABIROCHAS, 2013).

Assim, as propriedades físicas dos granitos variam intensamente de acordo com o teor de cada um dos minerais descritos acima, por isso, são muitas as variedades de granitos reconhecidas. Na Tabela 3 observa-se características físicas e mineralógicas comuns a um granito cinza andorinha, sendo o exemplo em questão, de uma amostra cuja procedência é de Majé-RJ, fornecido pela marmoraria Silva Areal Mármore e Granitos Ltda (DRM-RJ, 2003). Não foram encontrados dados confiáveis na literatura sobre as propriedades físicas e composição mineralógica especificamente do granito marrom absoluto, ou granito chocolate como aqui denominado.

Tabela 3 – Características físicas e mineralógicas do granito cinza andorinha

Classificação Petrográfica	Biotita Granito
Composição Mineralógica	
Plagioclásio	25%
Microclina	25 – 30%
Quartzo	20%
Biotita	15 – 20%
Opacos	5%
Minerais acessórios (muscovita, allanita, apatita, Clorita, hidróxido de ferro, sericita)	<5%
Características Tecnológicas	
Massa específica	2,693
Porosidade Aparente (%)	0,71
Absorção de água (%)	0,27
Compressão Uniaxial (MPa)	145,2
Desgaste Amsler (mm/100m)	0,94
Dilatação Térmica Linear ($10^3/m\ ^\circ C$)	10,1
Flexão em Quatro Pontos (MPa)	21,73
Impacto de Corpo Duro (m)	0,60

Fonte: DRM, 2003.

Existem muitas variedades de granitos, diferenciadas na textura (grossa, média ou fina) e na coloração (avermelhada, rosada, amarela e cinza). Em geral, apresentam estrutura compacta e resistência mecânica relativamente alta e são usados para revestimento externo e interno de edificações e pedra britada, também, recomendados para calçamento, devido à sua alta resistência ao desgaste e ao impacto.

Diversos são os campos de utilização das rochas em obras civis. As aplicações que demandam maior consumo destes materiais, e por terem maior significado econômico, são: agregados para concreto, agregados para lastro de ferrovias, agregados para pavimentos, rocha para enrolamento e rochas para revestimentos. Alguns tons de granito são apresentados na Figura 11, as quais foram obtidas em uma empresa especializada na comercialização de rochas para pias, bancadas e revestimentos.

Figura 11 – Série de diferentes tipos de mármore e granitos.



Fonte: AUTORA, 2014.

2.4 VIDRO

Sabe-se que o vidro é um dos materiais mais antigos da humanidade. Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis História*, atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passando algum tempo de fogo vivo escorria uma substância líquida e

brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. Porém, peças de vidro foram descobertas no antigo Egito que datam 3000 a.C. Não obstante, há indícios de que a descoberta e manufatura do vidro provém da Mesopotâmia a aproximadamente 4500 a.C. (IDALGO JUNIOR, 2005).

Tendo em vista a fácil adequação e a versatilidade do vidro, passaram a ser utilizados em todos os ramos que necessita o homem, como por exemplo: na construção civil, em casa, na indústria, na ciência, em artes entre outras utilidades, por ser tratar de um material muito versátil. Trata-se de um material 100% reciclável que podem ser reutilizados após limpeza adequada, Abravidro (2013).

Por ser translúcido ou transparente, deixa visível seu interior, não há necessidade do uso de aditivos para proteger seu conteúdo, podem ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos. Consegue-se, hoje, ter vidros que podem ser utilizados para filtrar, conter, transmitir ou mesmo resistir às radiações eletromagnéticas pertencentes a quase todas as faixas do espectro.

As ligações interatômicas ditam as propriedades dos materiais, pela microestrutura e pelos defeitos. Pode ser incorporada a maioria dos elementos da tabela periódica na composição química dos vidros, por isto apresentam uma vasta variação das propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas e químicas. Diferentemente de décadas atrás que o vidro era considerado um material de pouca resistência. Atualmente, devido as técnicas de têmpera térmica e química, o vidro é um material de altíssima resistência mecânica utilizada em automóveis, aviões, blindagem, lentes de óculos, entre outros.

Já as composições que apresentam coeficiente de expansão térmica próximo a zero, como por exemplo a sílica vítrea e outras, podem sofrer variações bruscas de temperatura sem alterações dimensionais ou mesmo trincas. Os vidros também são considerados isolantes elétricos, mas se os vidros forem porosos e impregnados com metais passam a ser fibras supercondutoras de eletricidade. Alguns são condutores iônicos e têm aplicação como eletrólitos sólidos.

2.4.1 Características do estado vítreo

Segundo Buchner (2011), vidros são definidos como sólidos amorfos, obtidos a partir de líquidos resfriados rapidamente. Os vidros, bem como os demais materiais amorfos, possuem um conjunto de átomos distribuídos aleatoriamente no espaço. Esses materiais são isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da orientação espacial.

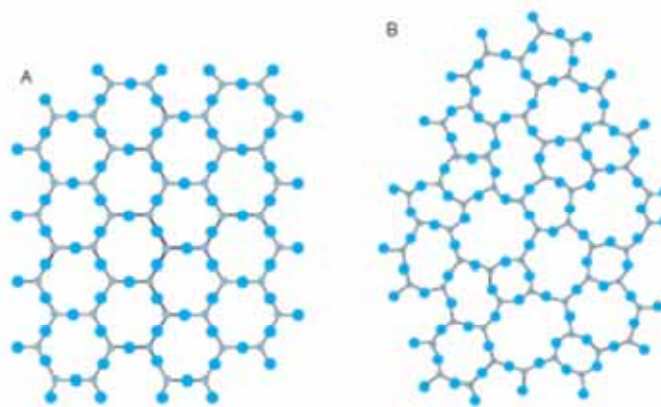
Segundo Navarro (1991), os vidros, tradicionalmente, são conhecidos como sólidos inorgânicos, obtidos por fusão e resfriados em condições que não proporcionem cristalização.

Vidros também são definidos como líquidos super-resfriados, que atingiram um estado de grande viscosidade, adquirindo rigidez suficiente para se comportar como um sólido. Dessa forma, devido à dificuldade de mobilidade atômica, não ocorreria ordenamento cristalino de longa distância (SHELBY, 2005).

Além disso, vidros podem ser definidos como sólidos não cristalinos, portanto, com ausência de simetria e periodicidades translacional, que exibem o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtidos a partir de qualquer material inorgânico (vidros cerâmicos), orgânico ou metálico e podendo ser fabricados através de qualquer técnica de preparação.

Segundo Piva (2013), todos os vidros encontrados até hoje compartilham duas características comuns: (1) não exibem arranjo atômico de longo alcance; (2) exibem um comportamento dependente do tempo de transformação. Esse comportamento ocorre ao longo de uma faixa de temperatura conhecida como região de transição vítrea. Os vidros não apresentam uma ordenação reticular. Seus íons constituintes estão irregularmente dispostos, formando uma estrutura mais ou menos distorcida, em função das condições de resfriamento, impedindo uma ordenação regular. A Figura 12 mostra a representação esquemática de um arranjo atômico simétrico e periódico de um cristal (a) e de um arranjo desordenado típico de um vidro (b):

Figura 12 – Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.



A sílica vítrea, é um material de muitas aplicações na indústria de tecnologia avançada, uma vez que possui propriedades diferenciadas, tais como: baixo coeficiente de dilatação térmica, baixo coeficiente de condutividade térmica, alta durabilidade química, estabilidade a altas temperaturas e a alta transparência óptica em um longo intervalo do espectro luminoso. Além disso, a sílica fundida, diferentemente das outras fases principais do SiO_2 , é isotrópica e portanto suas propriedades não variam com a mudança da direção e medição (BARAZANI, 2011).

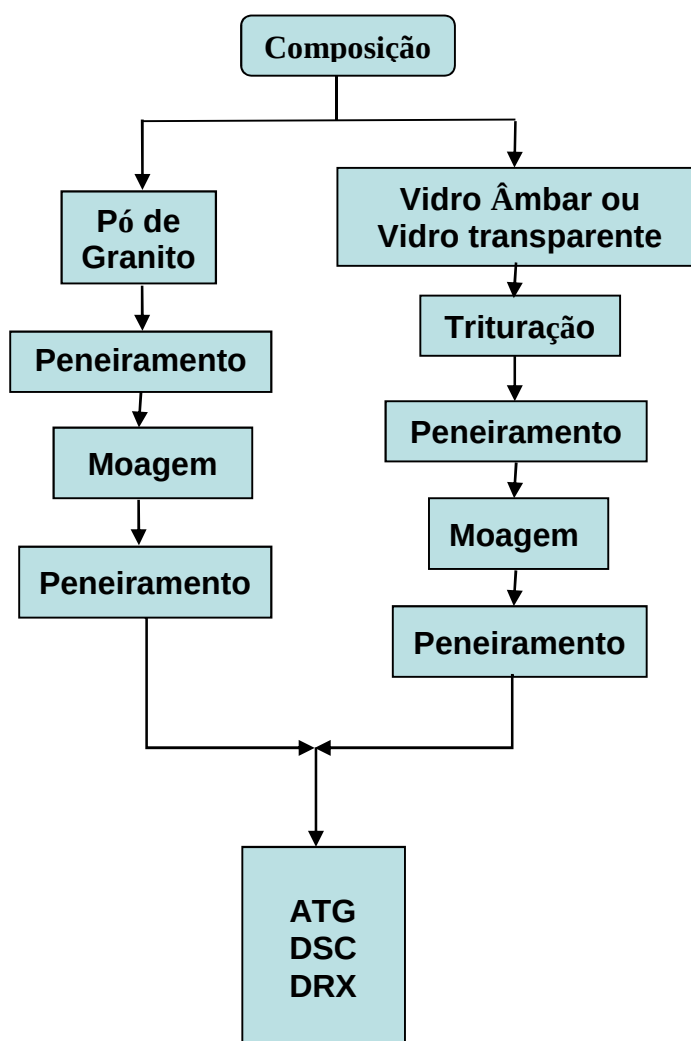
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, as técnicas empregadas para caracterização destas e o processamento e caracterização das rochas sintéticas sinterizadas.

3.1 AS MATÉRIAS PRIMAS

Na Figura 13 apresenta-se um fluxograma mostrando como foram processadas as matérias primas e os ensaios de caracterização destas.

Figura 13 - Fluxograma apresentando a preparação e as análises dos materiais particulados.



Como material precursor particulado foi utilizado o resíduo de granito (pó de granito) e vidros moídos, que foram obtidos a partir da moagem de vasilhames utilizados no envase de alimentos, sendo que se optou pelos vidros mais comuns: o transparente e o de cor âmbar.

3.1.1 Pó de granito

O pó de granito foi fornecido por uma mineradora da região do Vale do Paraíba. Este pó é obtido após sucessivos processos de detonação e britagem de rochas, é comercialmente conhecido como “pó de pedra”.

Sabe-se que na região do Vale do Paraíba tem-se uma vasta quantidade desta rocha, por isso a escolha da mesma para o estudo deste trabalho, visando a facilidade de obtenção e a proximidade com as indústrias cerâmicas da região.

3.1.1.1 Preparação do pó de granito

O pó de granito foi inicialmente colocado em um conjunto de peneiras em uma mesa vibratória Bertel, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos FEG –UNESP, com a seguinte distribuição:

- Peneira 25# (710 μm)
- Peneira 30 # (600 μm)
- Peneira 40 # (425 μm)
- Peneira 50 # (300 μm)
- Fundo

Por ser um material de granulometria muito grosseira optou-se por moer o pó de granito para que pudesse passar em peneira 300#. O material particulado foi colocado em um moinho de bolas SL 35 Solab, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da FEG – UNESP, com rotação de 350 rpm e bolas de alumina, a seco por 24 h. Após este processo o material passou pela peneira 325 # (45 μm).

Segundo Ribeiro (2001), a moagem intermitente em moinhos de bolas é um processo de redução granulométrica, frequente na preparação de pastas cerâmicas (porcelana, faiança, grês, e terracota) e de vidrados. Habitualmente a sua utilização limita-se à moagem das

matérias-primas vulgarmente designadas por não plásticas (ou duras), nomeadamente: areias, calcitas, dolomitas, feldspatos e fritas.

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para: melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo, durante a queima); misturar de um modo mais uniforme vários materiais durante o processo de preparação de uma pasta e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (por exemplo nos corantes) (RIBEIRO, 2001).

Sabe-se também que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo, no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas características finais do produto.

3.1.2 Vidro âmbar e vidro transparente

Nesta pesquisa optou-se por utilizar dois tipos de vidro, o âmbar e o transparente, que são usados para embalagem de alimentos e bebidas. Estes vidros estão entre os mais produzidos pela indústria vidreira, foi fácil adquiri-los em um local de descarte, depósitos de materiais de reciclagem, além disso, apresentam baixo custo e com composição química mais conhecida.

Segundo Shackelford (2008), a composição básica do vidro comercial para embalagem é: SiO_2 73%, Al_2O_3 2%, Na_2O 14% e CaO 10%. Sendo que o restante da composição é constituído de diferentes aditivos.

3.1.2.1 Preparação dos pós de vidros

Os vidros, de cor âmbar e transparente, foram preparados da mesma forma, primeiramente as embalagens foram lavadas e secas. Logo após foram trituradas até ficar com fragmentos de aproximadamente de 0,5 x 0,5 cm.

Após este procedimento colocou-se o material no moinho (SL 35 Solabcom), com rotação de 350 rpm e bolas de alumina, por 24 h, em moagem a seco, no Laboratório de Materiais Cerâmicos FEG –UNESP. Em seguida, o material passou pela peneira 200 # (75 μm).

3.2 ROCHAS SINTÉTICAS

Para a obtenção das rochas sintéticas, este trabalho foi dividido em duas etapas, que foram realizadas de forma consecutivas. Na primeira etapa, ou etapa 1, foram determinadas as composições para a produção das cerâmicas e, após essa determinação, sinterizadas em diferentes temperaturas. Nesta etapa buscava-se, dentre as amostras produzidas, as que apresentassem a maior resistência mecânica e, se possível, com o menor consumo de energia para sua produção.

Após estas definições, na etapa 2, as análises se concentraram na produção e numa caracterização mais ampla das amostras que obtiveram melhor resultado, além da realização de uma análise comparativa com amostras obtidas do granito “andorinha” (nome comercial).

3.2.1 Etapa 1: Determinação das composições e da temperatura de sinterização

Com o intuito de produzir uma amostra de referência para o estudo, optou-se por ter uma composição base em quantidades iguais das matérias-primas baseado no sistema ternário. Desta forma, a composição base, ou composição I, foi produzida com partes iguais dos vidros e do pó de granito. Já na composição II visou-se a obtenção de uma cerâmica que apresentasse uma coloração mais próxima do cinza, optou-se então por maior uso do pó de granito 60%, adicionando 30% do vidro âmbar escolhido pela coloração e 10% do vidro transparente. Na Tabela 4 apresentam-se as composições definidas.

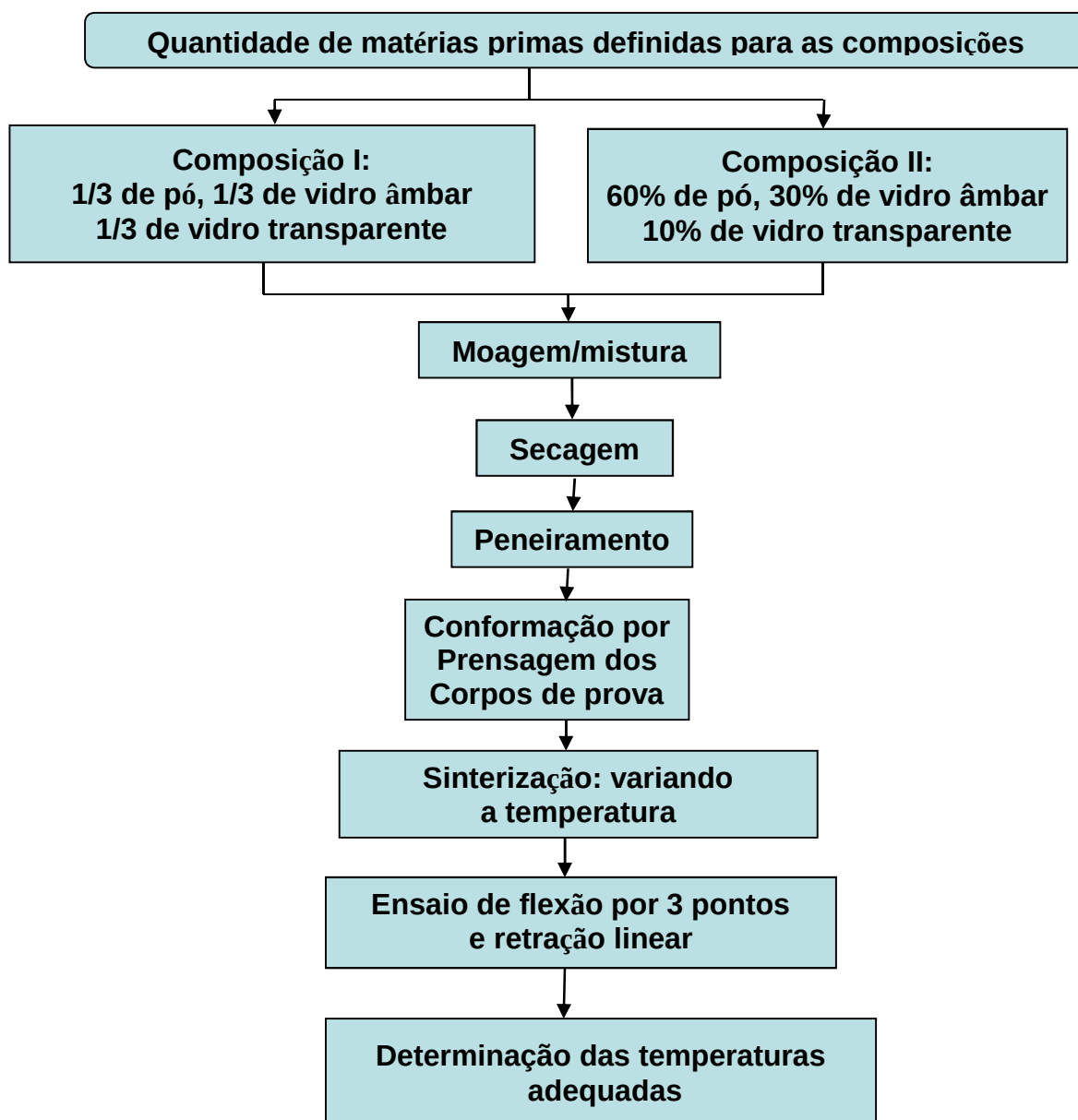
Tabela 4 - Composições definidas das amostras em estudo.

Composição	Pó de granito	Vidro Transparente	Vidro âmbar
I	1/3	1/3	1/3
II	60,0 %	10,0 %	30,0 %

Após estas definições, as matérias-primas particuladas, foram misturadas em moinho excêntrico de bolas da BP Engenharia, por 2 horas. Para garantir maior homogeneidade, a exemplo do que já fora feito em outros trabalhos (Marins, 2008; Santos, 2012), a moagem foi a úmida, sendo 50% em água e 50 % em material seco, e posteriormente, colocou-se por 24 h a 110°C para secagem em estufa, marca Fanen, Modelo 3155E, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da FEG –UNESP.

Após esta fase, o material seco passou pela peneira 200# (75µm), e em seguida, colocou-se em um almofariz, com a adição de 5% solução de PVal, e novamente foi peneirado, afim de produzir material granular para facilitar a prensagem. Na Figura 14, apresenta-se um fluxograma mostrando como foram produzidas e caracterizadas as amostras.

Figura 14 - Fluxograma representando a etapa 1da pesquisa.



Fonte: AUTORA, 2014.

As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial, na qual a compactação do pó ocorreu em uma matriz retangular rígida, com dimensões 5 X 5 X 40 mm, e em uma matriz em forma de disco com 20 mm de diâmetro, por aplicação de pressão na direção axial, por

meio de êmbolos rígidos, utilizando uma prensa hidráulica modelo Ribeiro, de 15 toneladas, e aplicando-se uma pressão de 40 MPa. Foram produzidas 60 amostras na forma de barras de seção retangular e dez discos para cada composição. As amostras na forma de discos foram destinadas aos ensaios de dureza, molhabilidade, rugosidade e análises por microscopia óptica e de eletrônica de varredura. As amostras na forma de barras foram utilizadas para ensaios de tenacidade, porosidade aparente, retração linear, medidas de perda de massa e análise térmica.

Após a prensagem, os corpos à verde foram deixados por 24h em temperatura ambiente para secagem. Logo após colocou-se em forno elétrico, tipo mufla modelo EDG 7.000, com aquecimento de 10°C/ min e uma hora de patamar. A sinterização foi realizada nas seguintes temperaturas, para as duas composições: 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1100°C. Iniciou-se com 800°C, pois na análise termogravimétrica (ATG) e análise calorimetria diferencial (DSC) das amostras mostrou que a temperatura de transição vítrea se encontra abaixo deste valor.

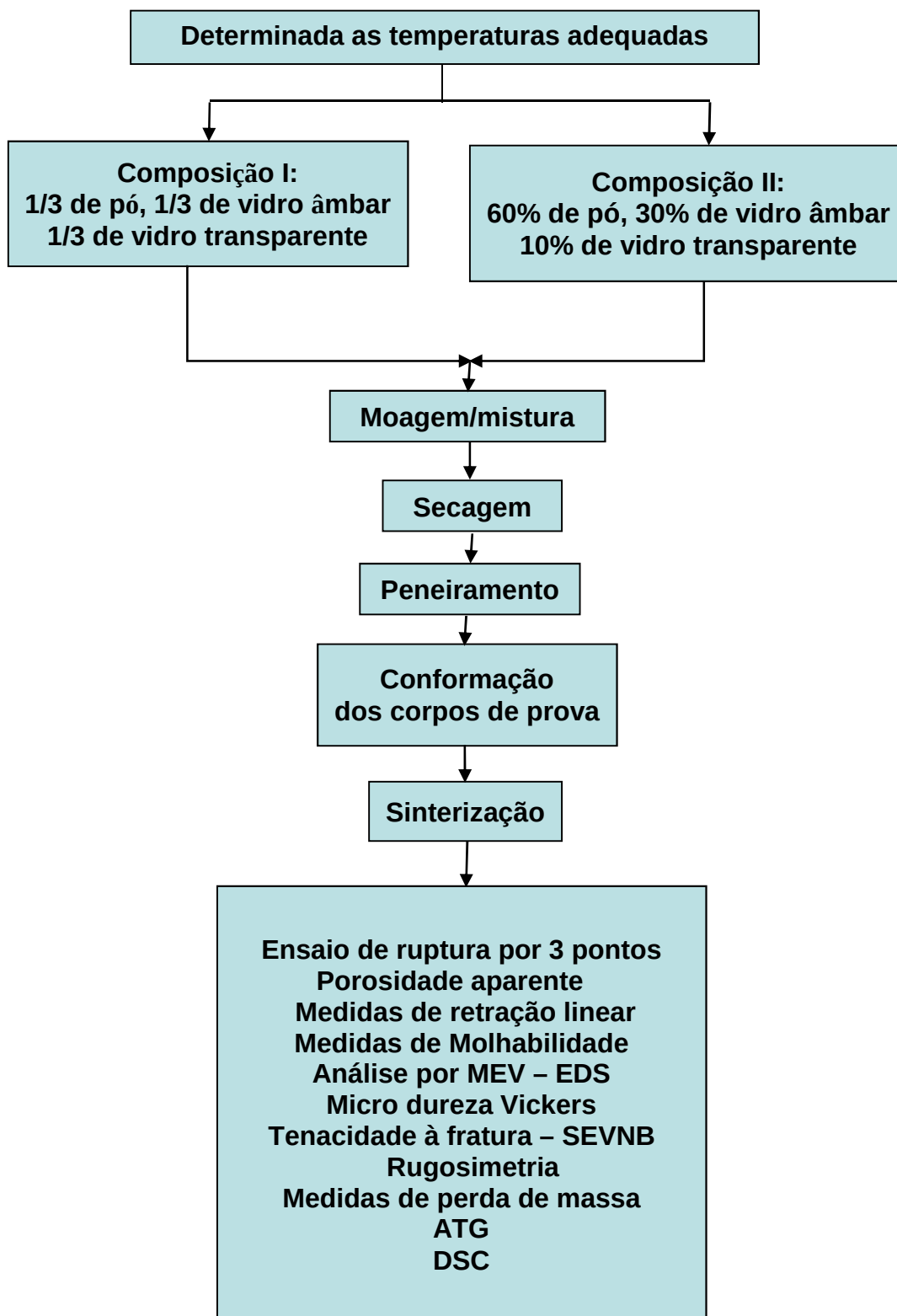
O processamento das cerâmicas foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos – FEG – UNESP – Campus Guaratinguetá. Foram produzidas 5 amostras para análise em cada temperatura de sinterização, o que ocorreu segundo uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com patamar de 1 hora, sendo todas as amostras confeccionadas em forma de barra. Para caracterização das amostras produzidas nesta etapa foram realizados o ensaio de flexão de três pontos, para determinar a melhor resistência mecânica e a determinação da retração linear.

3.2.2 Etapa 2: Caracterização das propriedades obtidas

Nesta etapa foram produzida as amostras tendo como base os melhores resultados encontrados na etapa 1. Na Figura 15 apresenta-se o fluxograma do processo para produção e caracterização das cerâmicas que apresentaram os melhores resultados na etapa 1. Nesta nova etapa, as cerâmicas foram conformadas em formas de barras e de discos. As primeiras foram utilizadas para a determinação da porosidade aparente baseada no Princípio de Arquimedes, medidas de retração linear e perda de massa, MEV (EDS), rugosidade, tenacidade à fratura pelo método SEVNB e ensaio de flexão em três pontos.

Os discos foram utilizados para determinação da dureza, molhabilidade, rugosidade e análise microestrutural.

Figura 15 - Fluxograma representando a etapa 2 da pesquisa.



Fonte: AUTORA, 2014.

Para comprovar que as rochas sintéticas obtidas realmente tinham condições de serem utilizadas comercialmente, foram produzidas amostras do granito Andorinha, comercialmente muito usado na construção civil, em forma de barra e de disco, que foram submetidas aos mesmos ensaios que as rochas sintéticas obtidas durante a pesquisa.

3.3 ENSAIOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS E DAS ROCHAS SINTÉTICAS SINTERIZADAS

3.3.1 Difratometria de raios X:

A difratometria de raios X é uma ferramenta importante para a análise de diversos tipos de materiais. A partir da pesquisa até a produção, a difração de raios X é indispensável para a caracterização de materiais e controle de qualidade. As estruturas do reticulado são determinadas experimentalmente por meio de análises por raios X.

Neste trabalho a difratometria de raios X foi utilizada, inicialmente, para análise do pó de granito, com o intuito de determinar as fases cristalinas. Segundo Arrais (2000), os constituintes inorgânicos dos solos encontram-se nas frações areia, silte e argila, com alguns compostos também no estado coloidal. A difratometria também foi utilizada para observar a presença de estrutura cristalina nas rochas sintéticas, pois existe certa possibilidade das amostras apresentarem características típicas de vitrocerâmicas.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um aparelho Philips modelo X Pert – Pro 3060 Pan Analytical – Holland, do Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/ DCTA, utilizando-se radiação Cu K α níquel filtrado, faixa de radiação de 5 a 90°, velocidade de 0,2°/s, 10 s/passo.

3.3.2 Análise térmica

As análises termoquímicas foram usadas para determinar mudanças individuais no material e reações entre materiais em um lote ou entre um material e a atmosfera. Em materiais como a argila é muito comum a determinação da chamada “perda ao fogo”, na qual uma determinada quantidade de argila é colocada no forno e a temperatura é elevada até um determinado valor, de forma que se verifique o quanto de massa é reduzida.

Na análise termogravimétrica (ATG), a massa de uma amostra, em uma atmosfera controlada, é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura é aumentada (normalmente, linearmente com o tempo). A curva da massa, ou porcentagem da massa, em função do tempo é chamada termograma, ou curva de decomposição térmica (SKOOG & LEARY, 1992).

Instrumentos de termogravimetria consistem de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás para purga e para promover uma atmosfera inerte (algumas vezes reativos), e um microcomputador/microprocessador para controle dos instrumentos e amostragem e aquisição dos dados (SKOOG & LEARY, 1992).

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado (FTC, 2014).

Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (liberação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas.

Este procedimento foi realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais de Cachoeira Paulista utilizando um NETZSCH STA 449F3. Faixa de temperatura de 0⁰C a 1.200⁰C.

3.3.3 Ensaio de flexão em três pontos.

Este ensaio é muito utilizado em materiais cerâmicos para determinar a tensão de ruptura do material quando submetido à flexão. Para determinar a tensão de ruptura (σ), foi utilizada uma relação extraída da teoria da elasticidade equação (2) (CALLISTER JR, 2008; SHACKELFORD, 2008; PIORINO, 1990; PIORINO & SILVA, 1998):

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{Q}{bh^2} (L - l) , \quad (2)$$

sendo:

Q = carga aplicada

h = espessura da amostra

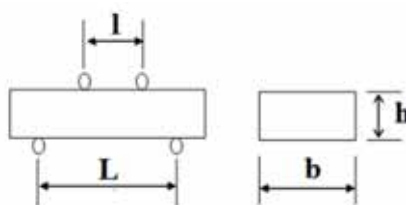
b = largura da amostra

L = vão maior

l = vão menor

Para o ensaio de flexão de 3 pontos adota-se $l = 0$, sendo a determinação dos valores baseados na Figura 16.

Figura 16 - Esquema dos parâmetros para o ensaio de flexão.



Fonte: AUTORA, 2014.

As amostras que apresentarem maiores valores de resistência mecânica na primeira etapa foram analisados por meio do método estatístico de Weibull. Para esta situação foram ensaiados 35 corpos de prova, valor este que garante a estabilização do módulo de Weibull (PIORINO, 1990, WU, 2003). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio mecânicos da FEG- UNESP – Campos de Guaratinguetá, na máquina Shimadzu – AG – X – 50kN.

3.3.4 Tenacidade à fratura, K_{IC} .

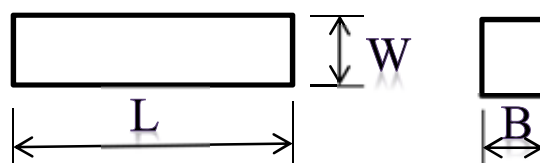
A tenacidade quantifica a resistência do material à propagação de uma trinca. A fratura, causada pela propagação brusca de uma trinca, é geralmente o mecanismo de falha predominante nos materiais frágeis. A fratura pode ocorrer sob um campo de tensões quase elástico nos materiais mais frágeis, ou pode estar associada à plasticidade nos materiais dúcteis.

O problema é selecionar o método adequado para determinar K_{IC} , já que existem vários métodos e cada um com suas particularidades. O método SEVNB (Single Edge V-NotchBeam) consiste em pré-entalhar uma amostra cerâmica com um disco diamantado (espessura em torno de 0,6 mm) e posterior afinamento desse entalhe com uma lâmina de

barbear que conduz a pasta de diamante e promove o afinamento da ponta do entalhe (RIBEIRO 2013a, RIBEIRO et. al. 2013b).

Para este ensaio os corpos de provas, em forma de barras devem possuir as dimensões denominadas conforme a Figura 17.

Figura 17 - Esquema dos parâmetros para o ensaio de tenacidade a fratura pelo método SEVNB.



Fonte: AUTORA, 2014.

O entalhamento foi realizado na máquina desenvolvida para realização de entalhe em amostras, pertencente a USP, usando lâmina de barbear e pasta de diamante, esta máquina foi produzida junto a EQUITECS, empresa sediada em São Carlos-SP, com projeto e adaptações realizadas conforme descrito por S. Ribeiro (2013a).

Os corpos de prova foram retificados nas quatro faces, por meio de uma retificadora do tipo TA40 da FERDIMAT, até obterem-se as dimensões aproximadas de $B \approx 3$ mm (largura da amostra) e $W \approx 4$ mm (altura da amostra).

Depois de retificados, começou o entalhe, usou-se uma lâmina de barbear na espessura de 0,06 mm com pasta de diamante de 6 μ m de granulação até uma profundidade de aproximadamente 0,8 mm (entalhe inicial), tempo para execução foi de 70 min. Após esta etapa, limpam-se as amostras, a lâmina e a máquina, coloca-se pasta de diamante de 1 μ m para o afinamento da ponta do entalhe e continua entalhando até aproximadamente 1,2 mm total. O tempo gasto para este processo foi de 55 minutos.

De acordo com a norma ISO 23146:2008 a profundidade do entalhe deve estar entre 0,8 a 1,2 mm que somando com a fratura deve dar aproximadamente 4 mm. A velocidade de deslocamento é de 130 golpes por minuto e a carga de 3 N. Após o entalhamento, as amostras foram descoladas da placa de aço, limpas com acetona e submetidas à flexão por 3 pontos.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio mecânicos da FEG- UNESP – Campus de Guaratinguetá na máquina Shimadzu – AG – X – 50 kN. Nas amostras fraturadas foram realizadas as medidas da região do entalhe para obtenção do seu tamanho médio, “a”

(profundidade do entalhe) em uma lente com régua calibrada, com precisão de 0,025 mm, acoplada a uma lupa estereoscópica QUIMIS, tipo Q740SZ. que é utilizado no cálculo de $K_{IC,SEVNB}$, em $\text{MPa.m}^{1/2}$.

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Cerâmica da Escola de Engenharia de Lorena – USP. De acordo com a ISO 23146 (2008), tem-se a equação (3) e (4):

$$\begin{aligned} a &= (a_1 + a_2 + a_3)/3 \\ (a_{\text{máx}} - a_{\text{min}})/a &\leq 0,1 \\ \alpha &= a/W \end{aligned} \quad (3)$$

Para ensaio de flexão em 3 pontos

$$K_{IC, SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \cdot \frac{S_1}{W} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2} \cdot Y^* \quad (4)$$

Em que,

$$Y^* = 1,964 - 2,837\alpha + 13,7714\alpha^2 - 23,250\alpha^3 + 24,192\alpha^4$$

Sendo que:

F é a carga de fratura (MN);

B é a largura da amostra (m);

W é a altura da amostra (m);

S_1 a distâncias entre os roletes (m);

a profundidade média do entalhe (m);

α é a profundidade relativa do entalhe, adimensional, e

Y^* é o fator de forma do fator de intensidade de tensão

3.3.5 Dureza

Complementando os ensaios mecânicos, com intuito de produzir uma cerâmica alternativa, que possa ser utilizada no mercado, principalmente em substituição as peças de granito, ou outras rochas ornamentais, a determinação da dureza do material é fundamental para o seu uso.

É uma propriedade mecânica relacionada à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de uma marca permanente, ou seja, é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (BÜRGER, 2006). A dureza depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material sendo um resultado do processo de fabricação, tratamento térmico, sinterização do material, etc.

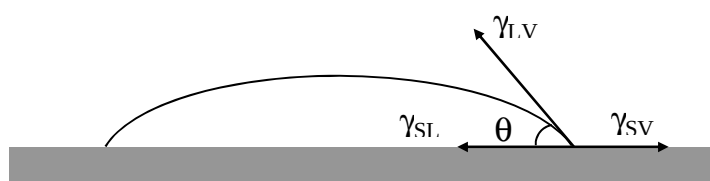
As medidas de durezas das amostras foram realizadas no Laboratório de Fadiga 2 Unesp – Campus de Guaratinguetá em um equipamento de microdurômetro Shimazu – Modelo HMV – 2T .

3.3.6 Determinação do ângulo de contato (θ).

Por meio da determinação do ângulo de contato é possível analisar o comportamento da superfície de um material quanto à molhabilidade deste, permitindo conhecer sua característica hidrofílica ou hidrofóbica. Atualmente, o granito é utilizado na construção civil, dentre outras aplicações, na produção de peças para pia, soleiras, mesa, armários e ornamentos, e estas peças, quando polidas, devem apresentar, normalmente, características hidrofóbicas, e obviamente, as amostras produzidas neste projeto, para estas aplicações devem apresentar característica similar.

O fenômeno de um sólido ser ou não molhado por um líquido é melhor compreendido através do que é conhecido por *ângulo de contato*, θ . Considerando uma gota de um dado líquido depositada sobre uma superfície sólida (Figura 18), θ é definido como o ângulo incluído entre um plano tangente à superfície do líquido e um plano tangente à superfície do sólido em qualquer ponto ao longo da linha de contato entre estes planos.

Figura 18 – Representação da seção reta de uma gota depositada sobre uma superfície sólida.



Fonte: AUTORA, 2014.

A gota pode ser considerada em repouso devido ao equilíbrio de três forças: as tensões interfaciais entre sólido e líquido, γ_{SL} , entre sólido e vapor, γ_{SV} e entre líquido e vapor, γ_{LV} . A tensão de ruptura superficial do sólido favorece o espalhamento do líquido. Entretanto, esta tendência ao espalhamento sofre oposição de γ_{SL} e da componente da tensão interfacial do líquido no plano da superfície do sólido, equação (5) e (6). (ADAMSON & GAST, 1997; CHIANG et.al., 1997):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta . \quad (5)$$

Com isto, o ângulo de contato pode ser escrito como:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} . \quad (6)$$

Para análise do ângulo de contato utilizou-se um goniômetro - Ramé-Hart, 300-F1, do Laboratório de Plasmas da FEG/UNESP conforme mostrado na figura 19. Para estas medidas o sistema dispõe de um software que gera o resultado por um método de média geométrica com no mínimo vinte medições para cada valor de ângulo de contato obtido. O ângulo de contato é obtido com água deionizada, sendo as amostras inicialmente limpas com éter de petróleo e álcool isopropílico em banho ultrassônico.

Figura 19 – Fotografia do sistema utilizado para medida do ângulo de contato.



Fonte: Santos, 2012.

3.3.7 Determinação da densidade e porosidade aparente (por meio do método baseado no Princípio de Arquimedes).

A determinação da densidade, porosidade aparente e absorção de água são fundamentais na caracterização da maioria dos materiais cerâmicos utilizados para estrutura, vedação e acabamento, na área da construção civil. Neste contexto, se enquadram as rochas sintéticas desenvolvidas neste projeto, pois é importante saber quais as aplicações possíveis para estes materiais e a que tipo de esforço podem ser submetidos. Além disso, estes parâmetros serão utilizados em comparação com amostras de granito comercial.

O método e o protocolo utilizados foram extraídos da norma ASTM C20-00 (ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS – C20-00, 2000), baseado no princípio de Arquimedes. O processo para a obtenção dos resultados da porosidade aparente foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos – FEG – UNESP - Campus Guaratinguetá.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, usando-se uma balança analítica e assumindo a densidade da água destilada $1,0 \text{ g/cm}^3$.

As amostras foram medidas em diferentes situações, como segue:

- Massa imersa (m_i) – a amostra é colocada em água destilada e fervida por 2 h, dentro de um recipiente sem contato com as paredes. Depois da fervura, a amostra esfria, em temperatura ambiente e por 24 h, sempre dentro da água, sendo então medida a massa. Esta medida é realizada em um suporte imerso em uma vasilha com água destilada, sobre uma balança.
- Massa úmida (m_u) – após a determinação da massa imersa, a superfície da amostra é levemente enxugada com um pano, e então determinada a massa.
- Massa seca (m_s) – após estas etapas, seca-se a amostra em estufa a 110°C por 1h e após 15 min de repouso em um dissecador determina-se a massa.

3.3.8 Rugosimetria.

A determinação da rugosidade superficial das amostras é importante para auxiliar na especificação de sua utilização, existindo uma relação direta entre rugosidade, molhabilidade e resistência mecânica. Os defeitos de superfície são importantes na determinação da resistência mecânica de um material frágil. Desta forma a especificação do acabamento superficial através da sua rugosidade tem grande importância quando da aplicação estrutural

de um material cerâmico (PIORINO, 1990). O acabamento superficial da rocha sintética deve ser igual ou melhor do que a do granito “Andorinha”, pois esta é uma das principais características do granito.

A rugosidade foi medida nas pastilhas, e granito andorinha após serem polidas no IEAv/DCTA. Este polimento foi realizado nas seguintes etapas:

I) Colagem das peças

Os corpos de prova foram dispostos em um prato, para que fossem marcadas suas posições. Retirou-se os corpos de prova, colocou-se o prato para aquecer por 10 minutos. Após, foi introduzida cera de abelha nas marcações e recolocados os corpos de prova deixando esfriar até a temperatura ambiente, como mostra a Figura 20.

Figura 20 – Corpos de prova colado no prato de vidro com cera de abelha.



Fonte: AUTORA, 2014.

II) Usinagem

Ápos colagem, as peças foram usinadas, em geradora de superfície utilizando rebolo diamantado, para que atingissem a mesma espessura, conforme mostrado na Figura 21.

Figura - 21: Geradora de superfície LOH. Utiliza rebolo diamantado para processamento.



Fonte: AUTORA, 2014.

II) Esmerilhamento

Com o nivelamento das peças, após usinagem, o conjunto foi submetido a uma operação chamada esmerilhamento. Nesta operação utilizou-se pó de carbeto de silício e água sobre um prato de ferro fundido, Figura 22, para desbastar as peças e melhorar o acabamento das mesmas. Várias granulações de pó de SiC foram utilizadas. Iniciou-se com o pó mais grosso e depois para o mais fino: desta forma, o acabamento superficial melhora (eliminação de riscos, trincas e marcas da etapa anterior). Nas amostras foram utilizados pós de # 600, # 800, e # 2000.

Figura - 22: Exemplo de esmerilhamento - pó #600.



Fonte: AUTORA, 2014.

III) Polimento

Após concluído o esmerilhamento, as amostras seguiram para o polimento. Utilizado Politriz Logitech PM-5 com prato de poliuretano e pasta de diamante de granulação de 1 μm , marca Arotec, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Politriz Logitech PM-5 – Utilizou-se pasta de diamante de granulação 1 μm marca Arotec.



Fonte: AUTORA, 2014.

Na Figura 24 são apresentadas as amostras de rochas sintéticas. Na Figura 24a pode-se observar as amostras polidas da composição I e na 24b observa-se a composição II após polimento.

Figura 24 - Amostras polidas obtida a partir da: a) composição I b) composição II.



Fonte: AUTORA, 2014.

Neste trabalho, a medição da rugosidade foi realizada utilizando um rugosímetro da Mitutoyo, SURFTEST 301, onde uma ponta de diamante percorre uma trajetória retilínea na superfície da peça. A trajetória, incluindo as irregularidades, analisada pelo aparelho indica um valor numérico ou imprime um gráfico com o perfil da rugosidade.

As medições da Rugosidade foram realizadas no Laboratório de Metrologia – FEG – UNESP – Campus Guaratinguetá.

3.3.9 Perda de massa e retração linear

Como já mencionado, segundo Nascimento (2007), há três estágios característicos no processo de sinterização de materiais argilominerais: no primeiro, a água de constituição é expulsa do material, resultando no endurecimento do mesmo; no segundo, os carbonatos são calcinados e se transformam em óxidos; o terceiro corresponde ao estágio de vitrificação, iniciado a, aproximadamente, 950°C, no qual a sílica presente na massa cerâmica forma uma pequena quantidade de vidro que aglutina os demais elementos, dando resistência, dureza e compactação ao conjunto.

Durante as etapas de calcinação e sinterização foram realizadas as medidas de massa e de comprimento dos corpos de prova, permitindo obter as porcentagens para a perda de massa e retração linear. Ensaio realizado no Laboratório da UNESP Campus de Guaratinguetá DMT.

3.3.10 Análise microestrutural.

Para complementar a caracterização das peças cerâmicas obtidas foram realizadas análises por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

3.3.10.1 Microscopia óptica

Neste trabalho as imagens foram obtidas por um microscópio Nikon modelo Epiphot 200, acoplado a uma câmera digital Axio Cam 1CC3 Zeiss de propriedade do LAIMAT-UNESP – Guaratinguetá. Para a aquisição das imagens as amostras passaram por polimento conforme descrito no item 3.3.8.

3.3.10.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

As micrografias contidas neste trabalho foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo LEO 435 Vpi fabricado por LEO Electron Microscopy Ltd, com EDS Modelo Link ISIS, fabricado pela Oxford Instruments. Tais análises foram realizadas na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)

Antes da aquisição das imagens, as amostras passaram por lixamento e polimento, já descritos, e ataque químico visando obter melhor contraste para identificação das fases. Esse ataque químico foi realizado com ácido fluorídrico e água destilada, na proporção 1:1, por 60 segundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discutidas as características dos materiais particulados e das composições sinterizadas.

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Distribuição granulométrica do pó de granito

Toda a matéria-prima passou pelo processo de cominuição, sendo que o granito foi fornecido na forma denominada “pó de pedra”. Na Tabela 5 é apresentada a distribuição granulométrica por peneiras realizadas com o pó de pedra fornecido pela empresa, indicando que 37%, passam sucessivamente pelas peneiras 25, 30, 40 e 50#.

Tabela 5 - Classificação granulométrica, em peneiras, do resíduo de granito.

Abertura (μm)	Malha (#)	Retido (%)
707	25	49,00
595	30	2,00
420	40	6,00
297	50	6,00
Fundo (%)		37,00
Total		100,00

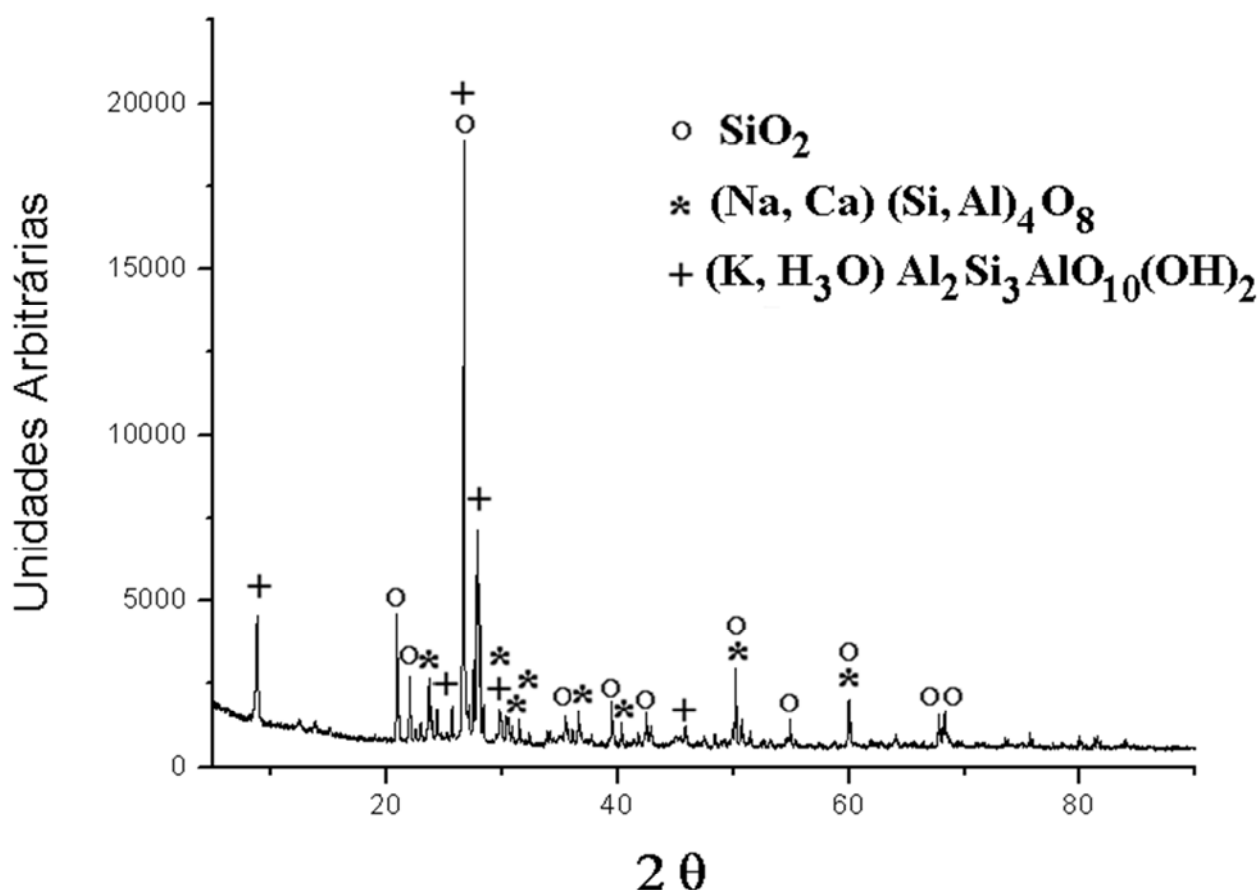
Nota-se que o resíduo de granito adotado tem uma granulometria “grosseira” pois, 63,00% não passou pela peneira 50#. Somente após moagem, se conseguiu que praticamente todo o material passasse pela peneira 300#. Para isso, colocou-se o material em um moinho de bolas por 24 h e depois peneirou-se em uma peneira de 300#, que é uma granulometria considerada apropriada para confecção dos corpos de prova por prensagem e para sinterização.

4.1.2 Difração de raios X do pó de granito

Na Figura 25 apresenta-se o difratograma do pó de granito. Como era previsto, basicamente, este pó de granito, também denominado “pó de pedra”, é composto de quartzo

(SiO_2), plagioclásio (pertencente a uma família de feldspatos na qual a Albite – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e a anortita – $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ – são os membros extremos) e Ilita (um argilo mineral com múltiplas camadas de silicato).

Figura 25 - Difratoograma do pó de granito.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Como afirma Suguio (2010), pelo fato dos feldspatos possuírem baixa temperatura de fusão, tornam-se excelentes geradores de “massa vítrea”, o que vem a ser interessante para a produção das rochas sintéticas, garantindo uma maior interação com o vidro moído utilizado nas composições.

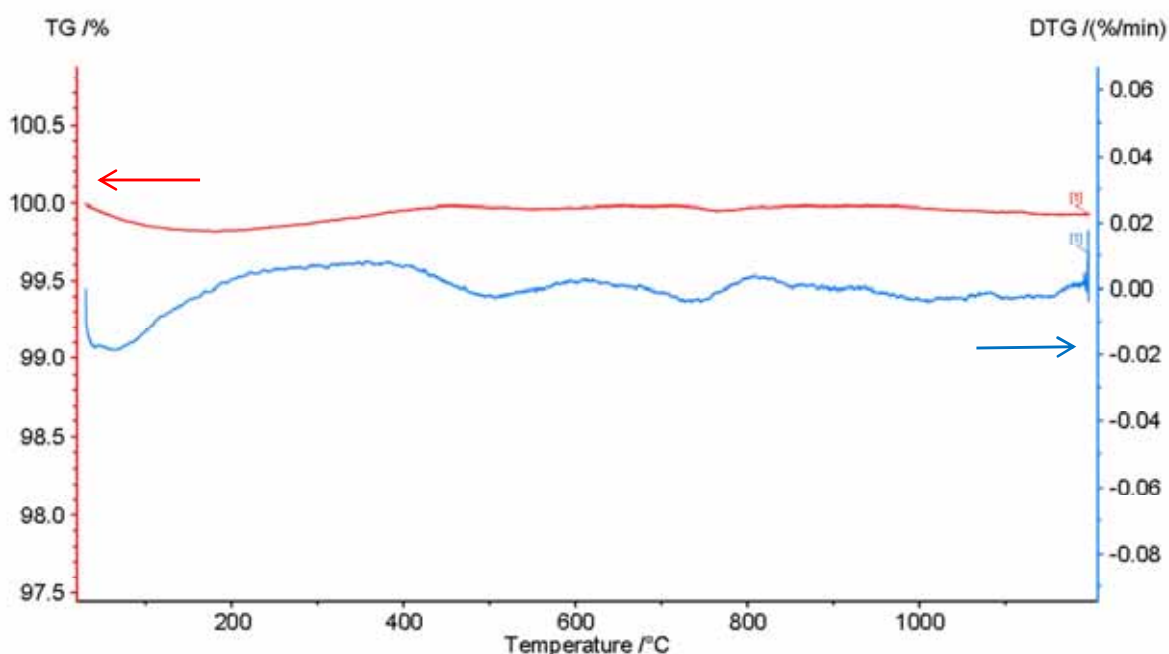
Além disso, a presença do feldspato garante que, durante a sinterização em presença de fase líquida, a fase sólida tenha alguma solubilidade no líquido durante a queima.

4.1.3 Análise térmica (ATG e DSC) do pó de granito

Nas Figuras 26 e 27 apresentam-se, respectivamente, as análises termogravimétrica (ATG) e calorimétrica do pó de granito, acrescida das referidas derivadas (DTG).

Para análise destas curvas adotaram-se, como referência os trabalhos de Mothé Filho (2005a), Aguiar (2012), Babisk (2009), Lima (2010), Silva (2012), Mothé Filho (2005b) e Menezes (2007).

Figura 26 - Análise termogravimétrica (ATG) do pó de granito.

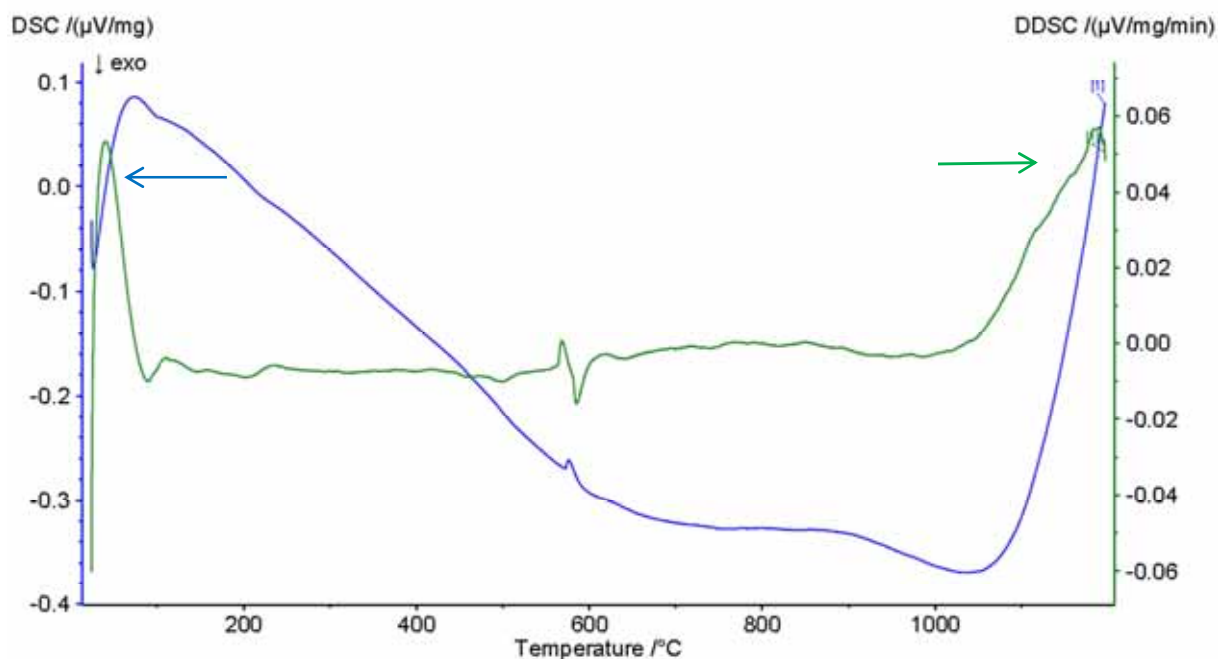


Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

Na análise termogravimétrica tem-se basicamente, entre 60°C e 262°C, a perda de massa referente a água adsorvida.

Na DSC os picos observados estão relacionados com a perda de água, em torno de 100°C, a transformação do quartzo de fase α para β , em torno de 570°C e a fusão do plagioclásio, que ocorre em torno dos 1.170°C. Na região, a partir de 1.000°C, é possível também a nucleação da mulita e segregação da cristobalita (1.050°C).

Figura 27 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do pó de granito.



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

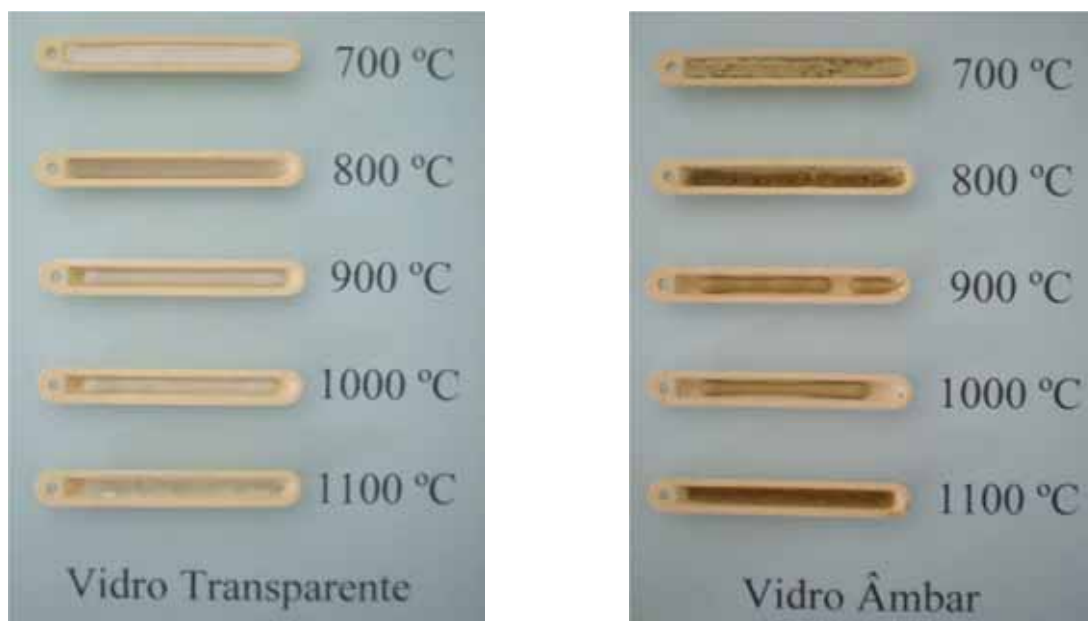
4.1.4 Análise térmica dos vidros

Antes da análise térmica (ATG e DSC), os pós de vidro foram colocados em cadinhos de mulita-zircônia e foram levados para tratamento térmico em forno mufla submetidos as temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C, com taxa de aquecimento 10 C/min e 25 min de patamar, com o intuito de verificar a temperatura de fusão dos vidros.

Na figura 28 apresentam-se os cadinhos com o pó de vidro âmbar e transparente, que foram submetidos ao tratamento térmico.

A observação dos cadinhos retirados do forno permitiu observar que entre 800 e 900°C tem início a fusão do pó de vidro e ao atingir 1100°C pode se observar que os vidros estão completamente fundidos.

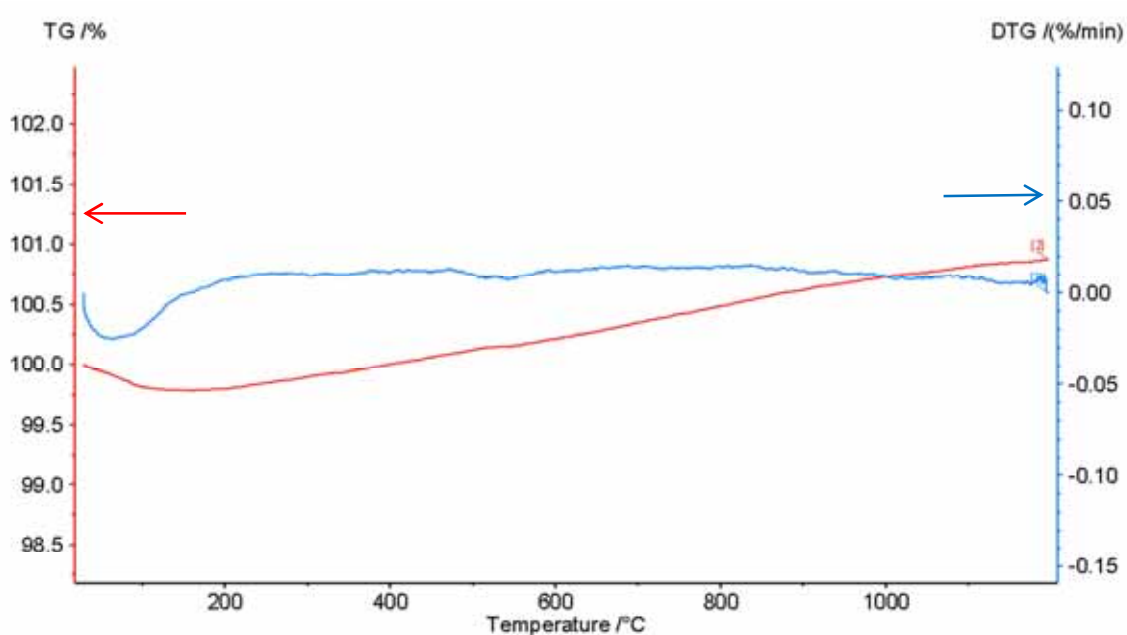
Figura 28 – Resultados obtidos com pó de vidro transparente e vidro âmbar submetidos ao tratamento térmico variando a temperatura de 700 °C à 1100 °C.



Fonte: AUTORA, 2014.

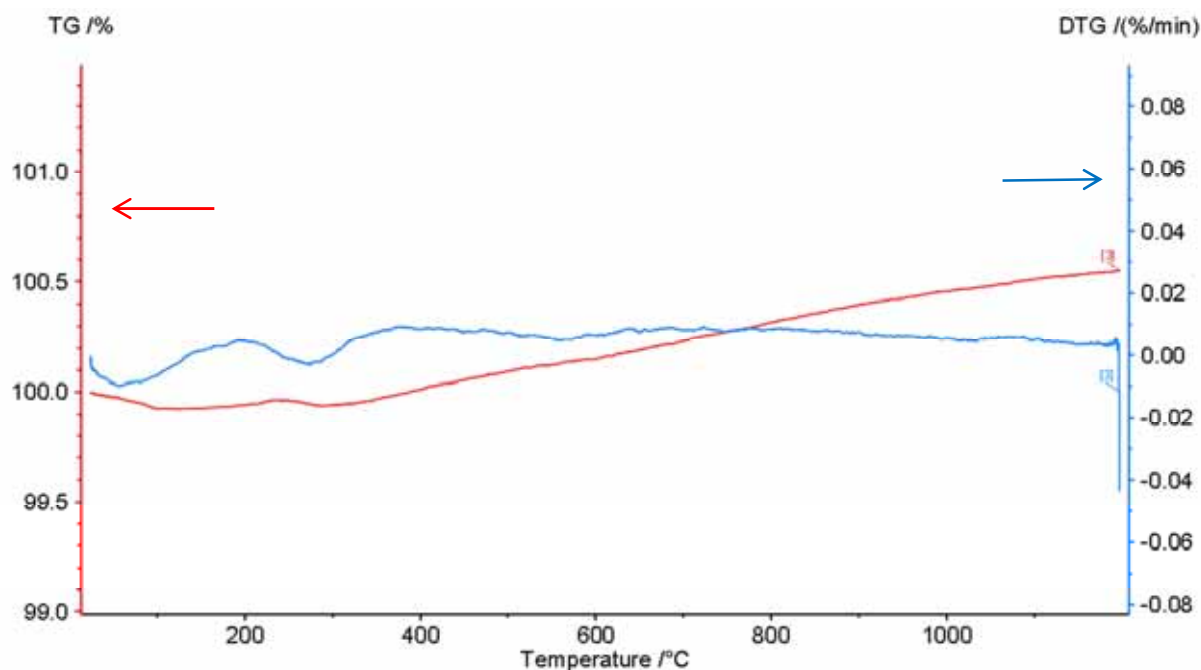
Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as análises termogravimétricas dos pós de vidros âmbar e transparente, realizada em atmosfera ambiente e com taxa de 10°C/min.

Figura 29 - Análise Termogravimétrica (ATG) do vidro âmbar .



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

Figura 30 - Análise Termogravimétrica (ATG) do vidro transparente

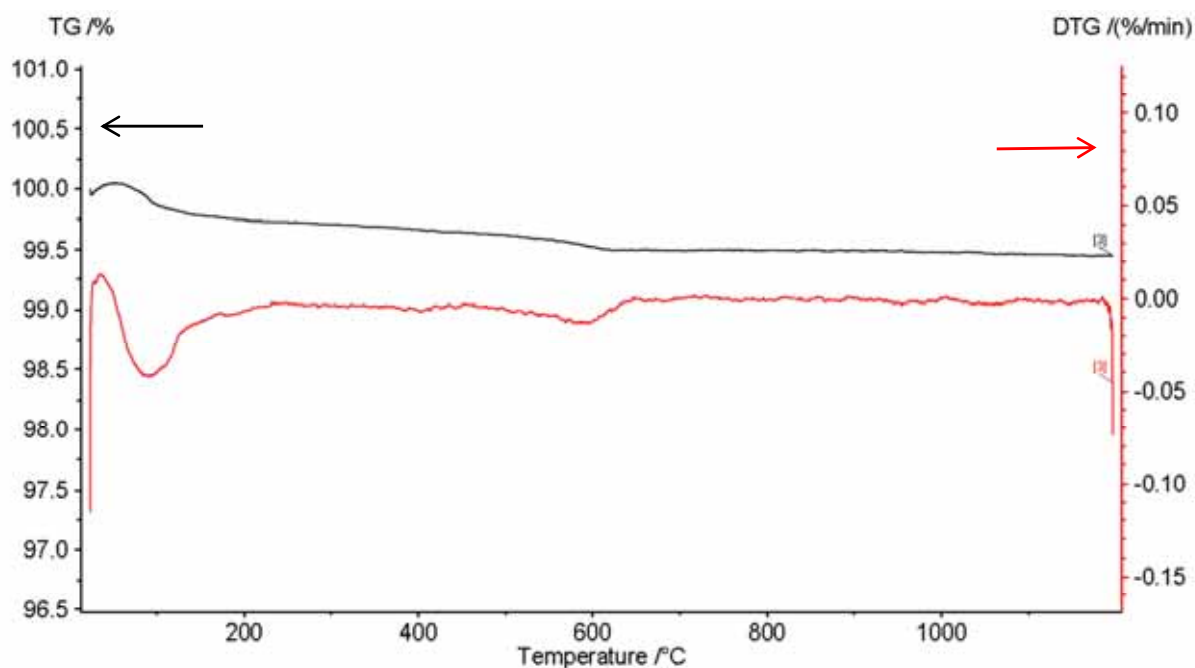


Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

Observa-se que ocorre um “ganho” de massa durante o aquecimento. Esse aumento normalmente pode ocorrer quando elementos constituintes das amostras tendem a formar óxidos, ou seja, existe a possibilidade da incorporação de oxigênio. Para confirmar essa hipótese, foram realizadas análises em atmosfera controlada (inerte).

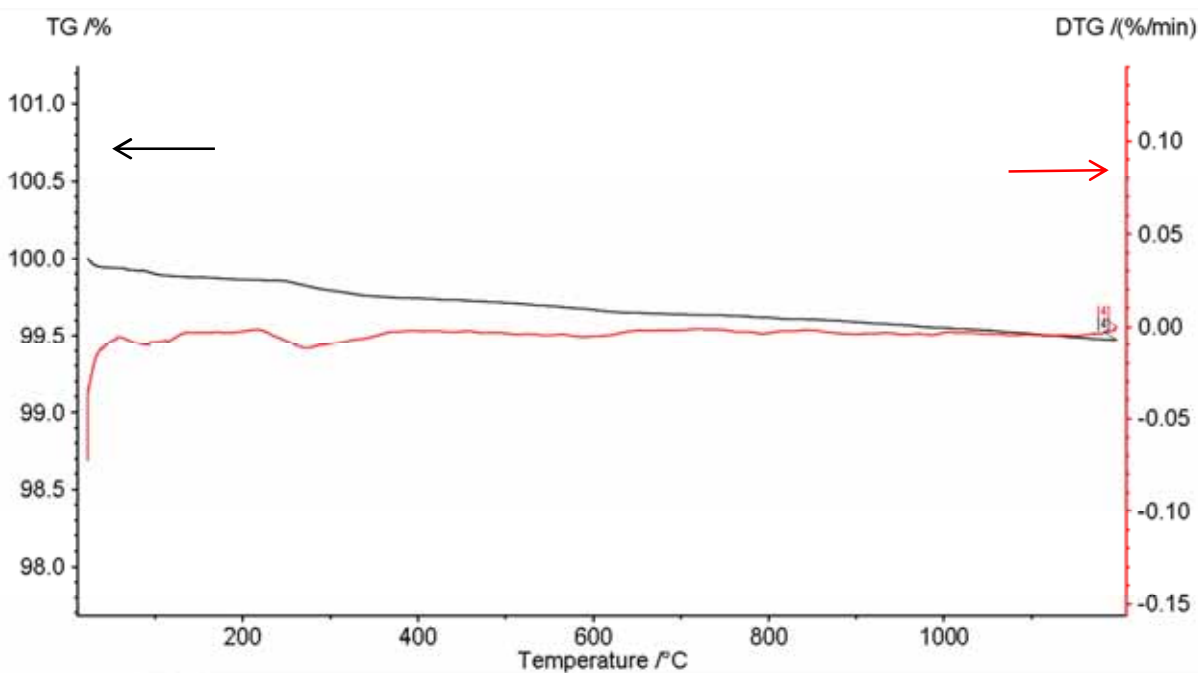
Novas curvas foram plotadas em atmosfera de nitrogênio com taxa de 10°C/min. Nas novas análises, apresentadas nas Figuras 31 e 32, pode-se observar que não houve aumento de massa, sendo observada, basicamente, a perda de massa em torno de 100°C devido a água adsorvida e, no caso do vidro transparente, uma pequena perda de massa, em torno de 260°C, que pode estar associada à decomposição de material orgânico, provavelmente oriundo da trituração realizada com embolo de madeira.

Figura 31 - Análise Termogravimétrica (ATG) do vidro âmbar em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

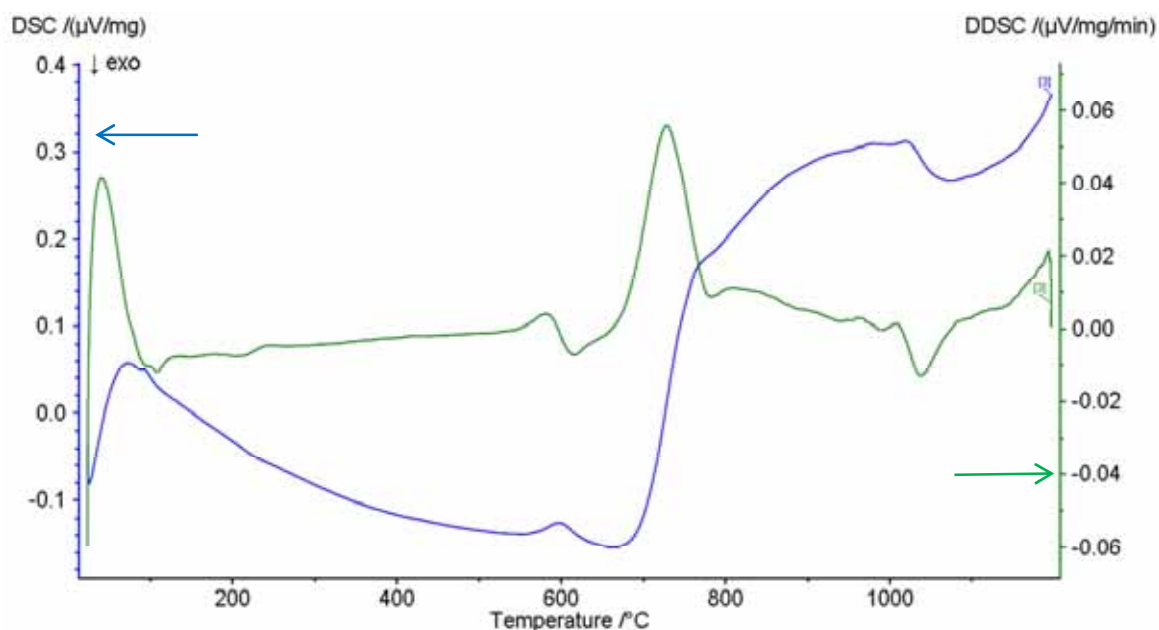
Figura 32 - Análise termogravimétrica do vidro transparente em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

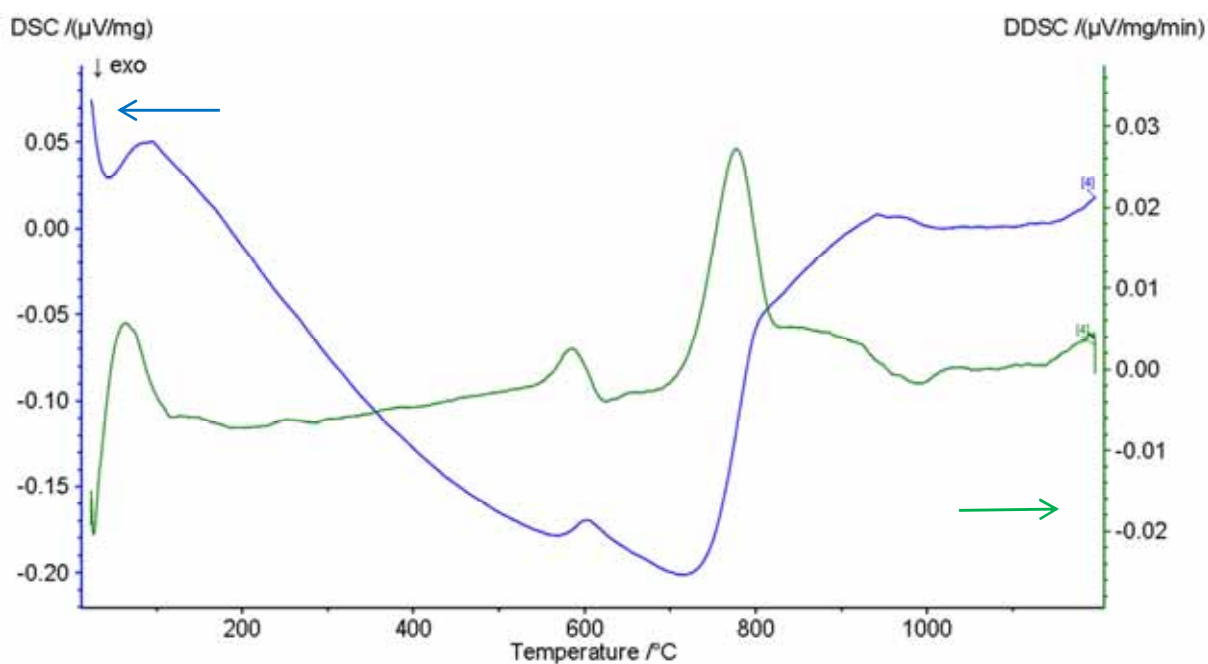
Nas Figuras 33 e 34 podem-se observar as análises da calorimetria diferencial de varredura dos vidros âmbar e transparente. No vidro âmbar a transição vítrea ocorre à temperatura de 575⁰C. Já para o vidro transparente o valor é de 580⁰C.

Figura 33 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do vidro âmbar



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

Figura 34 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do vidro transparente



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

4.2 FASE 1: QUANTIDADES DE PÓS DE VIDRO E GRANITO E TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO A SEREM ADOTADAS NA PRODUÇÃO DE ROCHAS SINTÉTICAS

Nesta fase foram discutidas várias composições. Adotou-se primeiramente a composição de 1/3 de cada material baseado na composição “ternária”. Depois, optou-se por uma maior quantidade de granito 60%, do vidro âmbar 30%, em virtude da coloração do vidro, e, por último, 10% do vidro transparente, conforme apresentado na tabela 3.

4.2.1 Análise dos Resultados de flexão e retração linear

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos do ensaio de flexão em três pontos e medidas de retração linear das amostras da composição I, com temperatura de sinterização variando de 800^oC até 1.000^oC.

Tabela 6 - Resultados da retração e módulo de ruptura em flexão, em função da temperatura de sinterização das cerâmicas obtidas a partir da composição I.

Parâmetros	Temperaturas de sinterização (°C)				
	800	850	900	950	1000
Retração linear (%)	13,48±0,36	12,53±0,48	12,07±0,48	10,84±0,26	7,43±1,44
Módulo de ruptura em flexão (MPa)	69 ± 4	71 ± 2	68 ± 4	45 ± 4	37 ± 14

Pode-se observar que dentre as amostras da composição I, a temperatura de sinterização a 850 °C foi a que apresentou maior resistência mecânica e valor elevado de retração, indicando alta densificação. O comportamento atípico observado nas medidas de retração, provavelmente esteja relacionado com a grande quantidade de pó de vidro utilizado na fabricação das amostras. Entre 800 e 900°C tem início a fusão do vidro, como mostrado na figura 28, fazendo que as amostras variem de forma.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do ensaio de flexão por três pontos e medidas de retração linear das amostras da composição II. As amostras que foram sinterizadas a 1050°C alcançaram os maiores valores de resistência mecânica e maior valor de retração.

Tabela 7 - Resultados da retração, perda de massa e resistência mecânica, em função da temperatura de sinterização das cerâmicas obtidas a partir da composição II.

Parâmetros	Temperaturas de sinterização (°C)				
	850	900	950	1000	1050
Retração linear (%)	3,21 ± 0,23	3,57 ± 0,26	4,32 ± 0,37	5,94 ± 0,32	9,58±0,32
Módulo de ruptura em flexão (MPa)	27 ± 1	29 ± 1	41 ± 2	38 ± 4	59 ± 4

O aumento da quantidade de pó de granito e, por consequência redução na quantidade de pó de vidro na composição, mostrou a retração com um comportamento de relação direta, ou seja, com o aumento da temperatura ocorreu, provavelmente, maior densificação, com a diminuição do volume da amostra.

Para as amostras da composição I ficou estabelecida a temperatura de 850 °C para a sinterização das amostras e para composição II o valor de 1.050 °C. A partir deste instante, foram produzidos corpos de prova, na forma de barras e amostras em forma de discos, para melhor caracterização e comparação com amostras de referência.

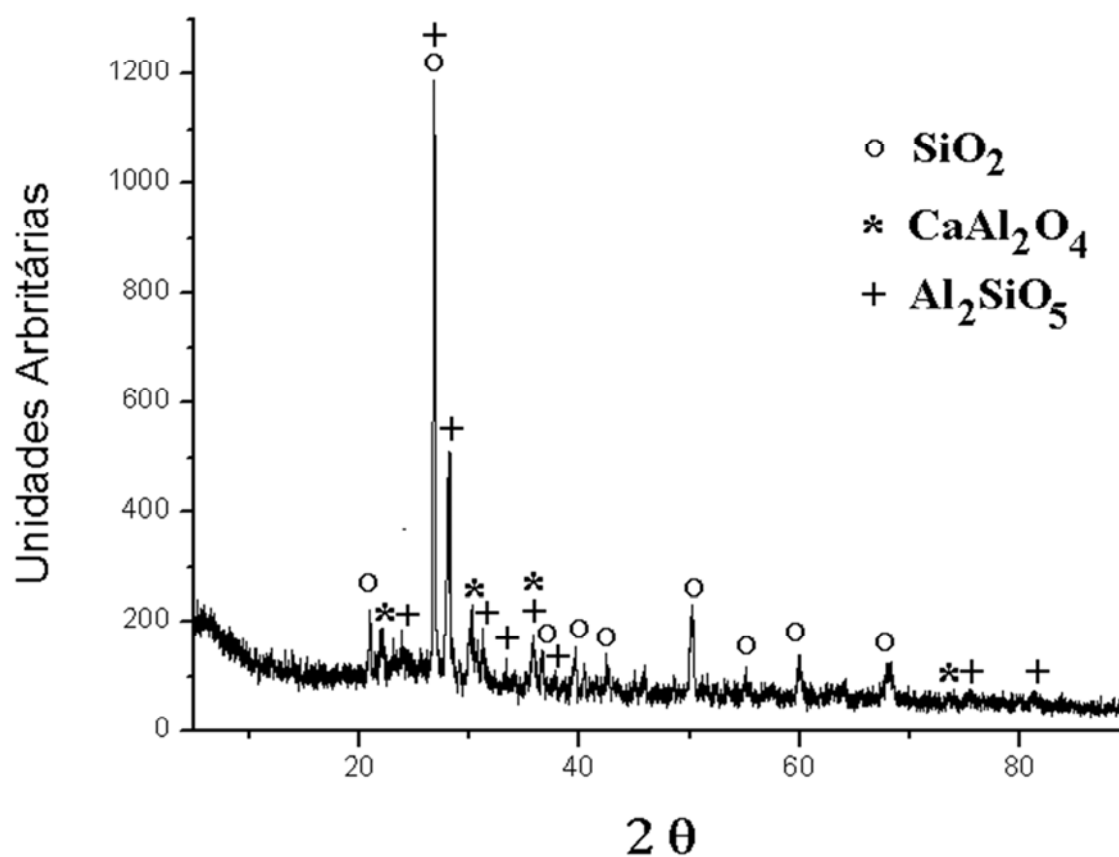
4.3. FASE 2: ANÁLISE DAS ROCHAS SINTÉTICAS OBTIDAS A PARTIR DAS COMPOSIÇÕES I E II.

4.3.1 Difratometria de raios X da composição I e II

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os difratogramas das rochas sintéticas obtidas a partir da composição I e II, respectivamente.

Os dois difratogramas apresentam fases cristalinas típicas do granito. A composição I apresentou óxido de silício (SiO₂) e aluminato de cálcio (CaAl₂O₄), já a composição II apresentou óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio e cálcio (CaAl₂O₄), além do aluminossilicato (Al₂SiO₅), que apresenta estrutura típica da família da cianita, andalusita e silimanita.

Figura 35 - Difratoograma da rocha sintética obtida da composição I.

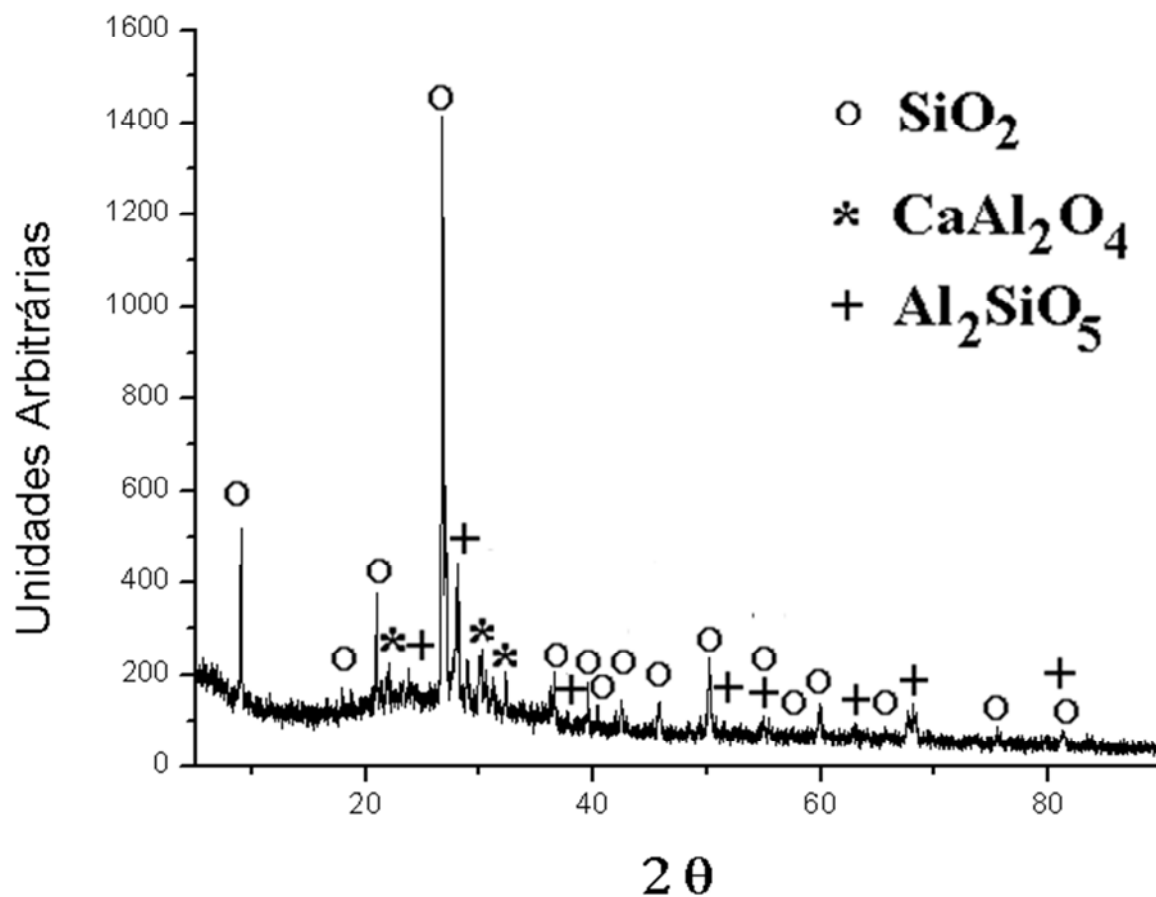


Fonte: AMR/IAE/DCTA

Pode-se observar que os picos, aparentemente, se referem ao granito que passou por processos de solubilização na etapa de sinterização, resultando em estruturas cristalinas decorrente desta interação.

Os resultados obtidos sugerem que as formações observadas nas rochas sintéticas foram obtidas a partir de uma sinterização por fluxo viscoso durante o processo de sinterização, na qual há presença de mais de 20% de uma fase líquida.

Figura 36 - Difratoograma da rocha sintética obtida da composição II.

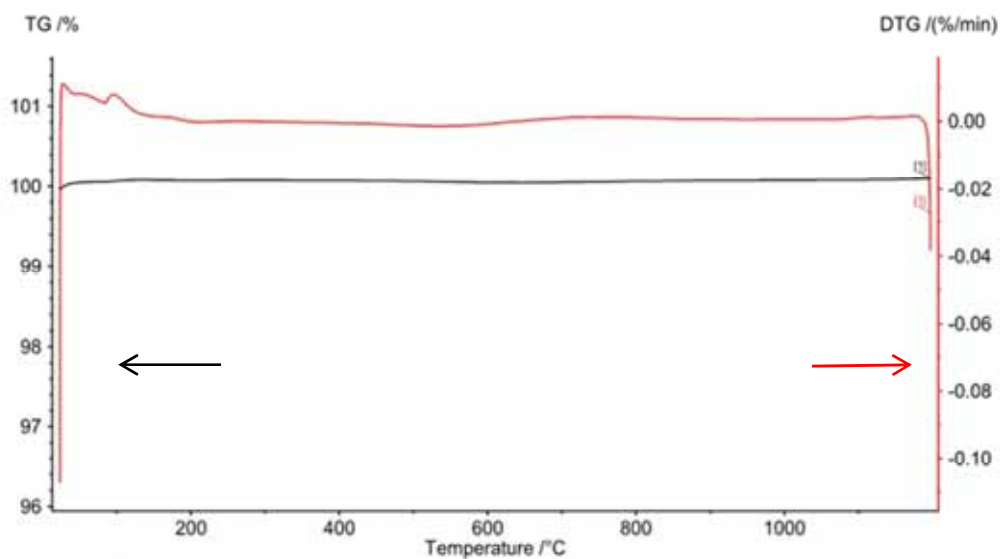


Fonte: AMR/IAE/DCTA

4.3.2 Análise térmica das composições I e II

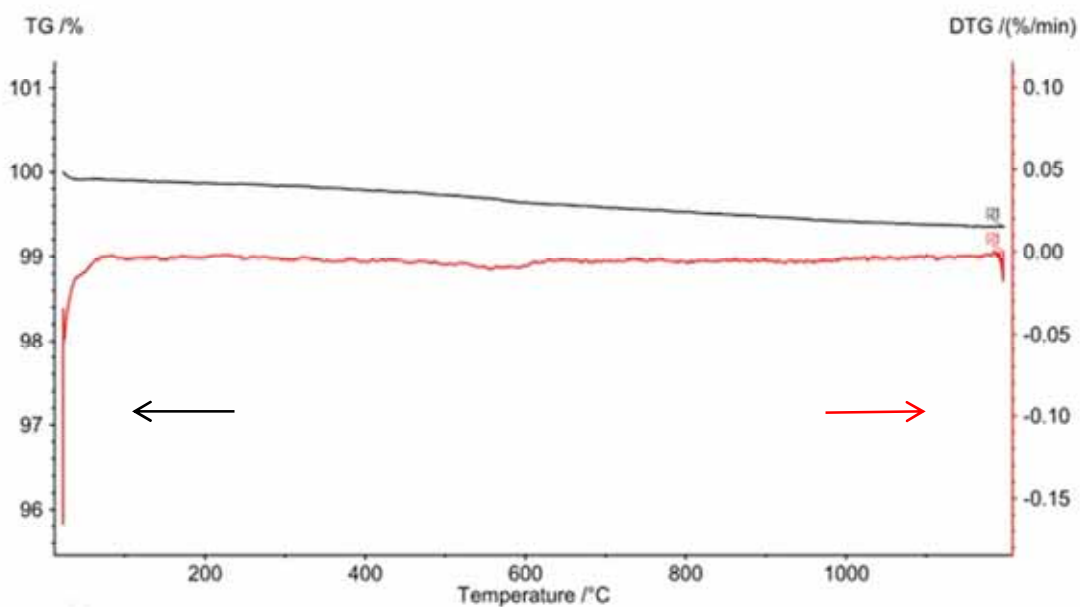
Nas Figuras 37 e 38 são apresentadas as curvas obtidas das análises termogravimétricas das composições I e II, indicando unicamente as perdas de massa devido a água adsorvida.

Figura 37 - Análise Termogravimétrica (ATG) da composição I.



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

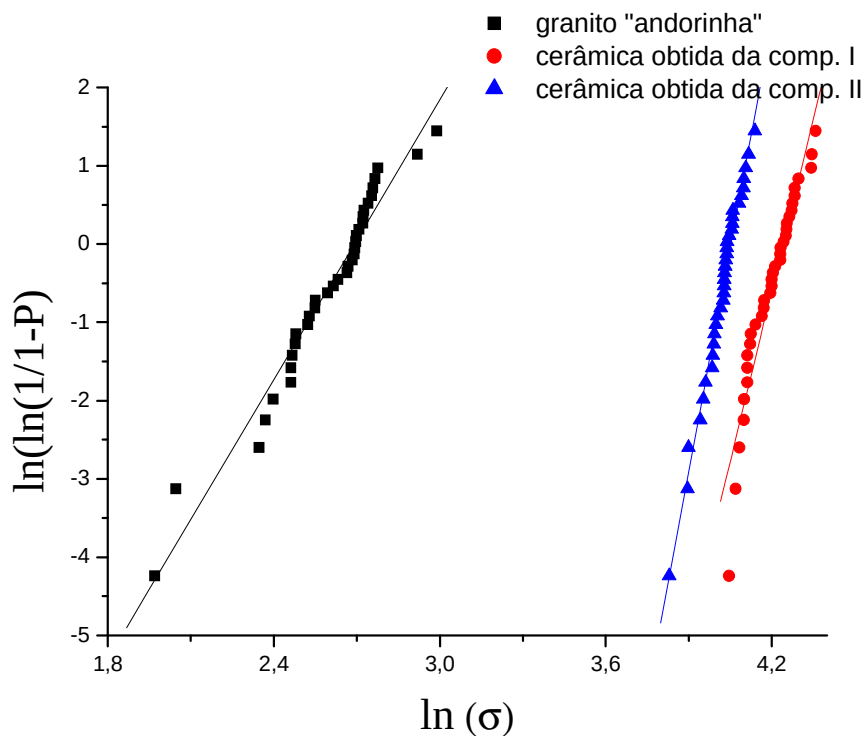
Figura 38 - Análise Termogravimétrica (ATG) da composição II.



Fonte: INPE Cachoeira Paulista.

4.3.3 Resistência à flexão em três pontos

Na Figura 39 são apresentados os diagramas de Weibull, $\ln(\ln(1/1-P))$ em função do $\ln(\sigma)$, dos resultados do módulo de ruptura dos corpos de prova de granito e das cerâmicas obtidas da composição I e II.

Figura 49 - Diagramas de Weibull – $\ln(\ln(1/1-P))$ X $\ln(\sigma)$ 

Fonte: AUTORA, 2014.

A partir dos gráficos obtidos e utilizando regressão linear foi possível determinar os parâmetros m e σ_0 , sendo o parâmetro m a inclinação da reta e $m \ln \sigma_0$ o coeficiente angular. Estes parâmetros são apresentados na Tabela 8. Para a aplicação da estatística de Weibull é importante saber que o valor de m , segundo Piorino (1990), estabiliza em função do número de amostras, portanto, o número mínimo de corpos de prova deve ser igual a 30. Neste trabalho foram utilizados 35 corpos de prova para cada material.

Tabela 8 - Valores da tensão de ruptura característica do material (σ_0), a resistência média (σ_{50}) e o módulo de Weibull (m), para todas as amostras.

Amostra	σ_0 (MPa)	σ_{50} (MPa)	m
Granito "andorinha"	15	13	6
Cerâmica obtida da composição I	68	64	8
Cerâmica obtida da composição II	57	56	19

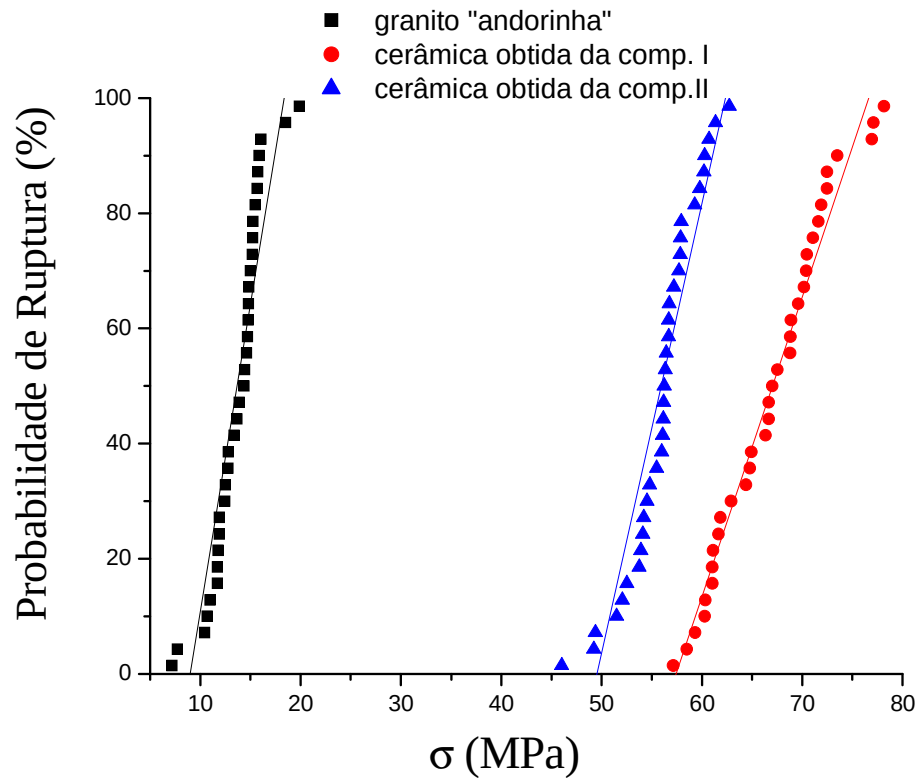
Os valores obtidos demonstram que as cerâmicas da composição I apresentaram maior valor médio de tensão de ruptura e o menor valor encontrado foi o do granito. O módulo de Weibull determinado para o granito também foi o menor, em função da grande dispersão de valores observados para essa amostra.

A medida que m tende a zero, a probabilidade de ruptura tende a 100% para todos os valores de tensão. Nesta condição, o material seria tão frágil que qualquer tensão seria capaz de rompê-lo. À medida que m tende ao infinito, a fratura irá ocorrer somente para valores iguais ou superiores a σ_0 . Neste caso todos os defeitos estariam igualmente distribuídos e o material cerâmico teria o comportamento semelhante ao de um metal que apresenta tensão de ruptura característica.

De acordo com Chiang (1997), um material próximo da perfeição teria módulo de Weibull igual a 25. Neste sentido, é possível afirmar que as cerâmicas obtidas da composição II apresentam excelente homogeneidade com relação a ruptura, com módulo igual a 19.

Na Figura 44 são apresentados os diagramas de Weibull, probabilidade de ruptura (%) em função da tensão de ruptura σ (MPa), das amostras de granito e das cerâmicas obtidas da composição I e II. Foram ensaiados 35 corpos de prova de cada material e este valor se baseia na condição de estabilização do módulo de Weibull (PIORINO, 1990)

Figura 40 - Diagramas de Weibull – Probabilidade de Ruptura em função da Tensão de Ruptura.



Fonte: AUTORA, 2014.

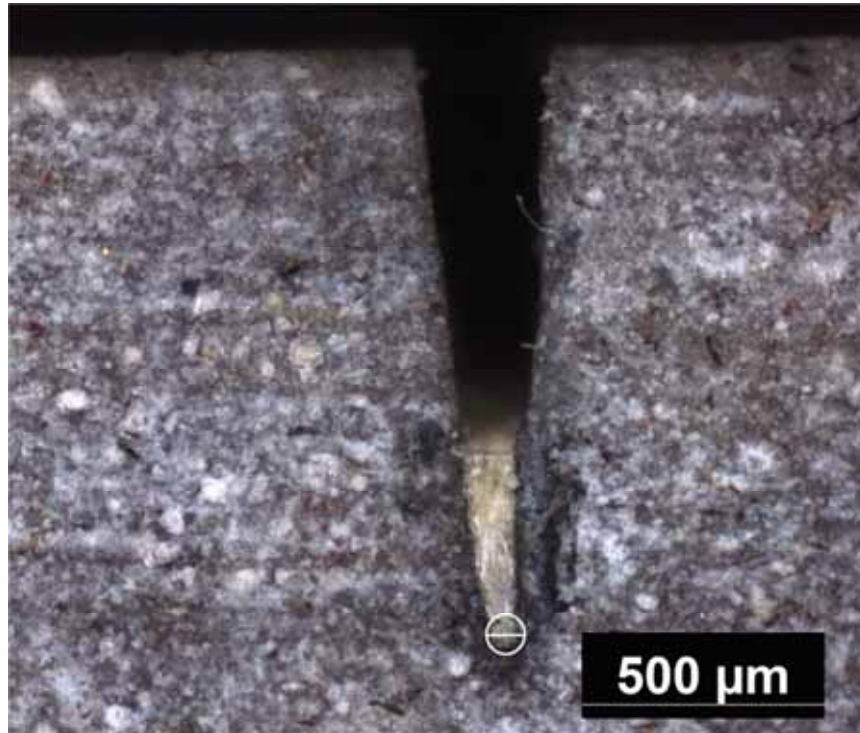
4.3.4 Tenacidade à fratura por SEVNB

Durante a realização deste ensaio, para determinação da tenacidade à fratura, as amostras foram preparadas utilizando uma máquina para entalhe, que utiliza lâmina de barbear. Para verificar se os entalhes tinham dimensões apropriadas foi determinado, dentre outros parâmetros, o raio de curvatura da ponta do entalhe.

Na Figura 41 tem-se uma imagem do entalhe realizado numa amostra da cerâmica obtida da composição I. Pode-se observar nesta imagem, que representa a situação típica dos outros entalhes, um raio de curvatura de 41,7 μm . Este valor é semelhante aos encontrados no artigo publicado por Ribeiro et. al (2013b)

Para a realização deste ensaio as amostras foram preparadas atendendo a norma ISO 23146. As amostras produzidas apresentaram, em média, $B \approx 2,94 \text{ mm}$, $W \approx 4,15 \text{ mm}$ e $L \approx 36,6 \text{ mm}$, de acordo com a Figura 17.

Figura 41 - Micrografia feita em um microscópio óptico do entalhe realizado na amostra da composição I.



Fonte: AUTORA, 2014.

Todos os corpos de prova atenderam a condição que $(a_{\text{máx}} - a_{\text{mín}}) / a \leq 0,1$, com $0,27 < \alpha < 0,28$, exatamente dentro do previsto na norma. Na tabela 13 são apresentados os valores da tenacidade K_{IC} .

Sendo:

a profundidade média do entalhe (m);

α a profundidade relativa do entalhe, adimensional;

Tabela 9 - Resultados do ensaio de tenacidade à fratura

Amostra	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Rocha sintética obtida da composição I	1,35 ± 0,05
Rocha sintética obtida da composição II	1,11 ± 0,04

Os valores obtidos no ensaio de tenacidade estão dentro do previsto, de acordo com Ribeiro et al, (2013b), que, usando este método, obteve os valores de tenacidade a fratura para as cerâmicas de SiC em torno de 3,80 MPa.m^{1/2}, para a Al₂O₃ 2,41 MPa.m^{1/2} e para telha 0,44 MPa.m^{1/2}. Portanto, os valores obtidos com a rocha sintética são superiores ao da telha e inferiores aos das cerâmicas de carbetto de silício e das de alumina.

Por este método não foi possível determinar a tenacidade à fratura do granito, em função de sua heterogeneidade que impede de confeccionar amostras de acordo com a norma para este ensaio. Lima Filho et.al (1999) obteve valores de K_{IC} de 0,4082±0,31 MPa.m^{1/2} em granito “Andorinha” em ensaio de flexão a quatro pontos em barras pré-trincadas.

4.3.5 Microdureza Vickers

O ensaio de dureza apresentou certa dificuldade para ser realizado, principalmente com relação ao granito, provavelmente devido a heterogeneidade da sua composição. Nas regiões escuras do granito (provavelmente mica preta – biotita) não foi possível fazer indentações, devido à fragilidade encontradas nestas localizações, portanto os resultados de microdureza do granito não são confiáveis.

Além disso, mesmo realizando medidas em regiões bem definidas, os valores das dispersões são elevados. Na Tabela 10 são apresentados os valores de microdurezas das duas composições cerâmicas, sendo seus resultados praticamente idênticos.

Tabela 10 - Resultados da microdureza

Amostra	Microdureza	
	Hv	GPa
Rocha sintética obtida da composição I	650,5 ± 63,3	6,4 ± 0,6
Rocha sintética obtida da composição II	639, 8 ± 86,6	6,3 ± 0,8

4.3.6 Molhabilidade

Os resultados da análise realizada de acordo com o Princípio de Arquimedes informam a respeito do volume da amostra (bulk). Porém, a análise do ângulo de contato e da energia de superfície são específicos para determinar a molhabilidade da superfície do material. Na Tabela 11 são apresentados os valores do ângulo de contato, em graus e da energia de superfície em mJ/m^2 .

O granito “andorinha” é de baixo custo no mercado consumidor e muito utilizado para soleiras, pias e revestimentos. Este uso deve-se, entre outros fatores, à sua característica relativamente impermeável. Portanto, como o objetivo é produzir uma cerâmica que possua as mesmas condições de aplicação, o ideal é que estas cerâmicas apresentem características superficiais semelhantes.

Tabela 11 - Resultados de ângulo de contato e energia de superfície.

Amostra	Ângulo de contato ($^{\circ}$)	Energia de superfície (mJ/m^2)
Granito “andorinha”	$60,95 \pm 0,46$	$45,86 \pm 0,30$
Rocha sintética obtida da comp. I	$67,97 \pm 1,70$	$40,40 \pm 1,10$
Rocha sintética obtida da comp. II	$81,11 \pm 1,54$	$30,38 \pm 0,72$

Todas as amostras apresentam comportamentos hidrofílicos, com ângulos de contato inferior a 90° . Sendo que o granito apresentou o menor ângulo, indicando maior molhabilidade. Sabe-se que, as superfícies dos materiais são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas. Neste caso o granito, que apresentou maior energia de superfície, tende a ser mais molhável que os demais.

4.3.7 Porosidade aparente

Na Tabela 12 são apresentados os resultados após a análise baseada no “Princípio de Arquimedes”. Observa-se que as cerâmicas obtidas a partir das composições I e II tem praticamente o mesmo comportamento com relação a densidade e porosidade aparente, os valores de dispersão mantêm todas as médias dentro da mesma faixa de distribuição. O aumento na quantidade de pó de granito não gerou maiores mudanças na porosidade, poderia se esperar uma redução na quantidade de fase vítrea presente, o que poderia levar a um aumento da porosidade, o que não foi observado.

O granito “andorinha” (nome comercial de um tipo de granito cinza) é mais poroso e com grande volume de poros abertos, além de apresentar uma maior densidade.

Tabela 12 - Resultados de densidade e porosidade aparente.

Amostra	Vol. de poros abertos. (cm ³)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente. (%)	Densidade (g/cm ³)
Granito	0,10 ± 0,01	0,55 ± 0,05	1,50 ± 0,12	2,68 ± 0,01
Comp. I	0,01 ± 0,00	0,48 ± 0,17	1,01 ± 0,36	2,19 ± 0,06
Comp. II	0,01 ± 0,00	0,40 ± 0,18	0,85 ± 0,37	2,15 ± 0,01

Este resultado mostra-se importante quando se idealiza uma amostra pronta, como por exemplo, no caso de um tampo de mesa confeccionado com o granito andorinha e com a rocha sintética, nas medidas de 100 x 100 x 2 cm, que resulta em um volume de 20 . 10³ cm³ para o granito a massa prevista é de 53,6 kg, enquanto na rocha sintética, o mesmo tampo, a massa final prevista é de 43,8 kg. Portanto uma redução em massa em torno de 18%.

4.3.8 Rugosidade

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise da rugosidade, utilizando-se os parâmetros Ra e Rt. O granito “andorinha” foi o material que apresentou maior rugosidade, em termos de profundidade total, o que tende a produzir o material com menor resistência mecânica. É possível que nas cerâmicas da composição I a formação de fase vítrea em maior quantidade tenha reduzido a rugosidade.

Tabela 13 - Rugosidade Ra e Rt.

Amostra	Parâmetros	
	Ra (μm)	Rt (μm)
Granito “andorinha”	$0,58 \pm 0,21$	$7,62 \pm 2,42$
Rocha sintética obtida da comp. I	$0,16 \pm 0,06$	$2,48 \pm 1,56$
Rocha sintética obtida da comp. II	$0,71 \pm 0,12$	$6,00 \pm 1,57$

4.3.9 Perda de massa e retração linear

Na segunda fase foram realizadas medidas de retração e perda de massa com maior número de amostras, mais especificamente para este ensaio, foram usados 60 corpos de prova. Embora tenha aumentado o número de amostras, pode-se observar que os valores encontrados para retração linear se mantiveram dentro da dispersão da análise realizada na primeira etapa. Na Tabela 14 são apresentados os valores de perda de massa e retração linear da fase 2, observa-se que as cerâmicas obtidas a partir da composição I, que apresenta partes iguais de materiais particulados precursores, tiveram maior retração linear e maior perda de massa.

Vale ressaltar que os corpos de prova do granito foram obtidos diretamente da pedra, portanto não apresentam perda de massa ou retração linear.

Tabela 14 - Resultados de perda de massa e retração linear da fase 2

Amostra	Perda de massa (%)	Retração linear (%)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Rocha sintética obtida da comp. I	$3,65 \pm 0,01$	$12,30 \pm 0,11$	850
Rocha sintética obtida da comp. II	$2,39 \pm 0,14$	$9,52 \pm 0,37$	1050

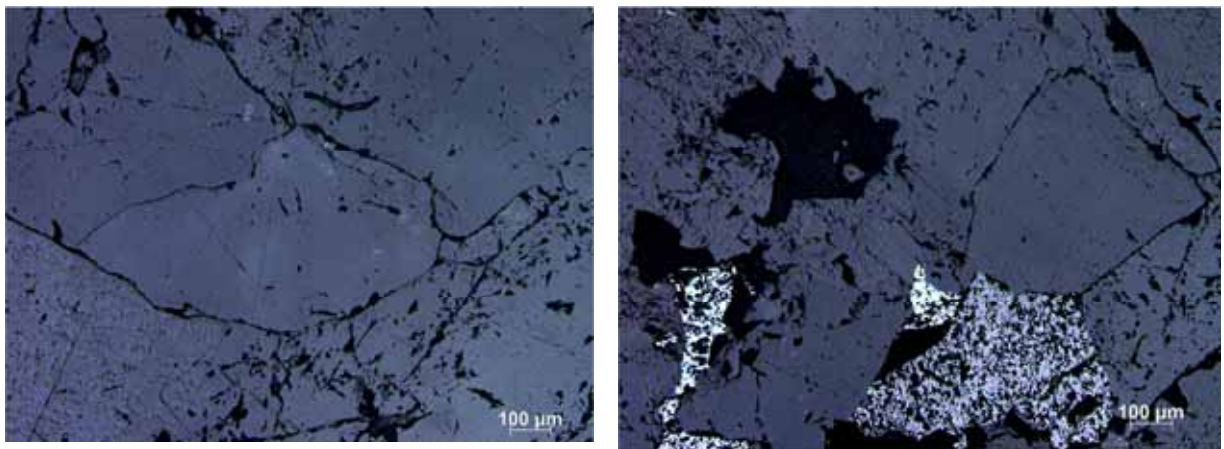
4.3.10 Microscopia óptica

Devido ao tamanho de grãos, com áreas que permitem visualização na microscopia óptica, não houve a necessidade de utilizar a microscopia eletrônica de varredura para aquisição das micrografias do granito andorinha.

Na Figura 42 são apresentadas duas micrografias adquiridas por microscopia óptica da superfície do granito andorinha que passou pelo mesmo processo de polimento e lixamento realizado nas amostras de rochas sintéticas obtidas a partir das composições I e II.

Nas micrografias é possível observar as dimensões dos grãos presentes nas amostras e supor que tais formações estejam relacionadas a biotita (mica preta), feldspato e sílica, comuns neste tipo de granito.

Figura 42 – Micrografias obtidas por microscópio ótico do granito.



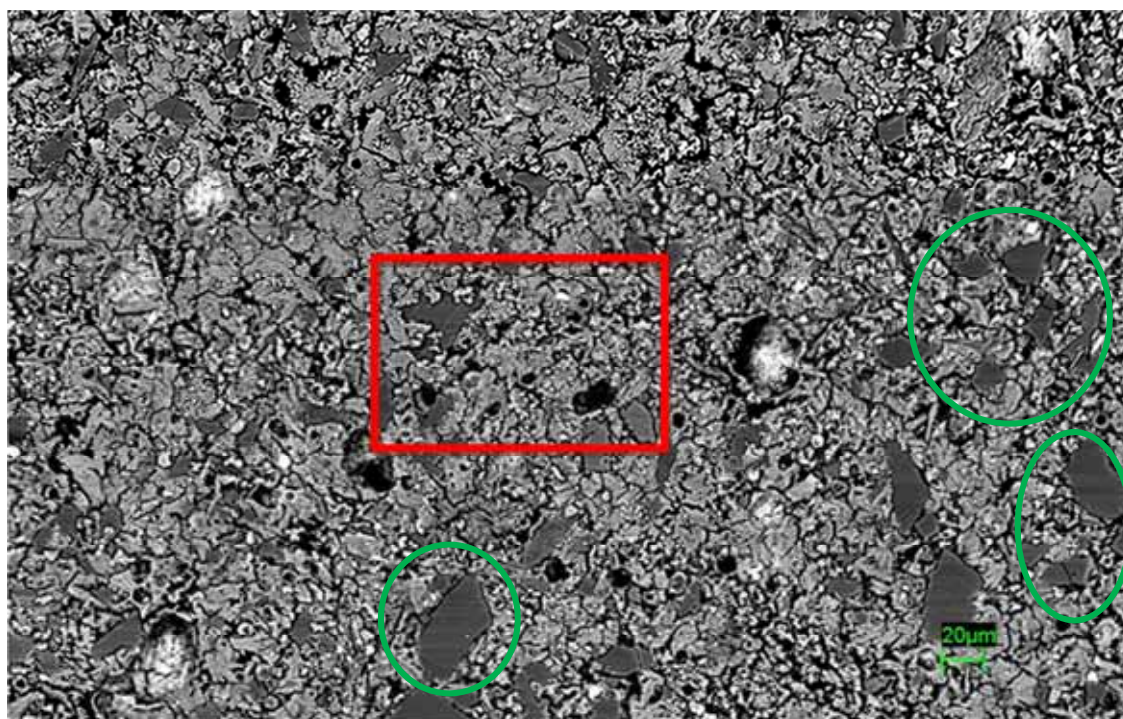
Fonte: AUTORA, 2014.

4.3.11 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

4.3.11.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDS da composição I

Na Figura 43 apresenta-se uma micrografia, obtida por MEV operando no modo retro espalhado, de uma região da superfície polida da amostra de rocha sintética obtida a partir da composição I. Na ampliação de 500x é possível observar a presença de uma formação granular com tonalidade cinza escura. Além disso, observa-se a formação de aglomerados que necessitam de ampliação maior para que seja possível uma melhor definição de forma.

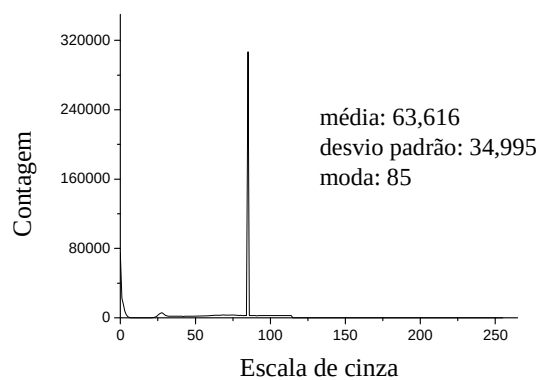
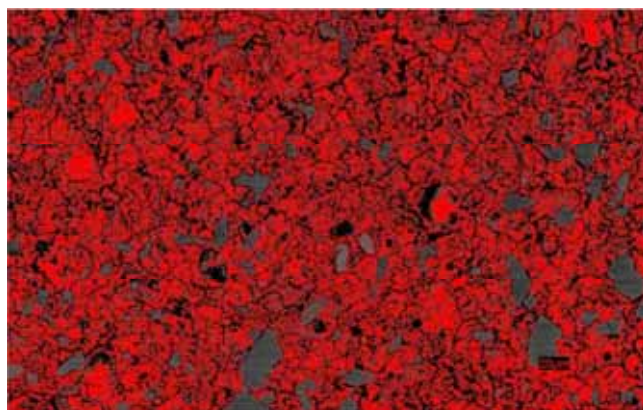
Figura 43 - Micrografia obtida por MEV da composição I - 500X



Fonte: AMR/IAE/DCTA

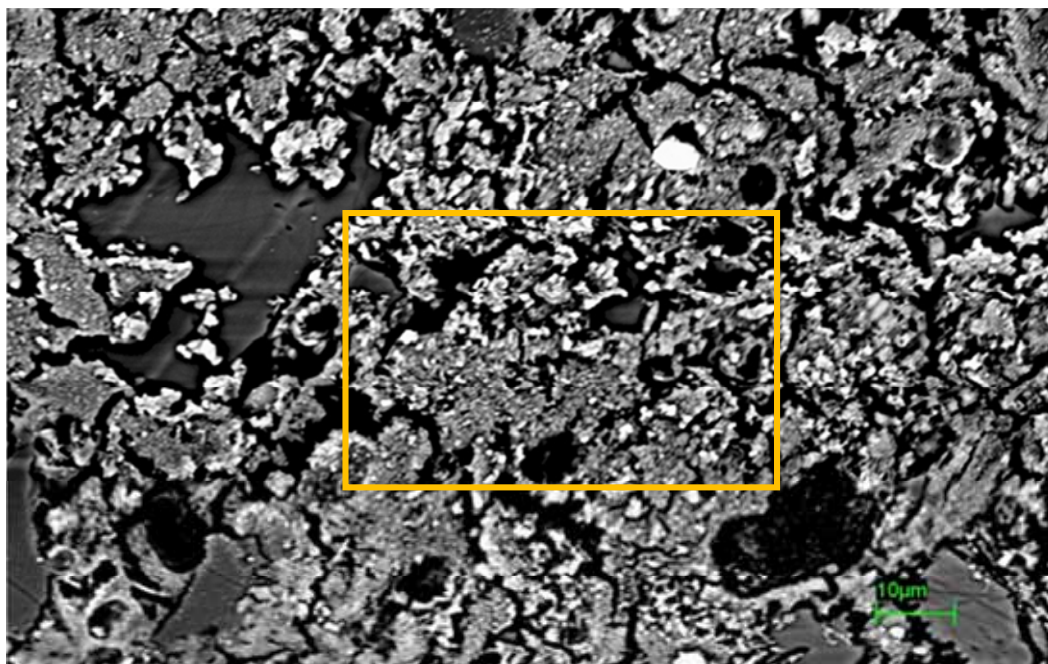
Na Figura 44 apresenta-se uma análise realizada após a limiarização (threshold) e o histograma, ambos obtidos da imagem 43. No histograma apresenta-se uma curva com uma única moda e os demais dados da curva impossibilitam um melhor contraste e melhor divisão de forma. Por esse motivo foram realizadas duas ampliações sucessivas na imagem da Figura 43, a primeira realizada na região marcada em vermelho (2.000x), apresentada na Figura 45.

Figura 44 - Limiarização e histograma obtidos da Figura 43.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Figura 45 – Micrografia obtida por MEV composição I – 2.000X

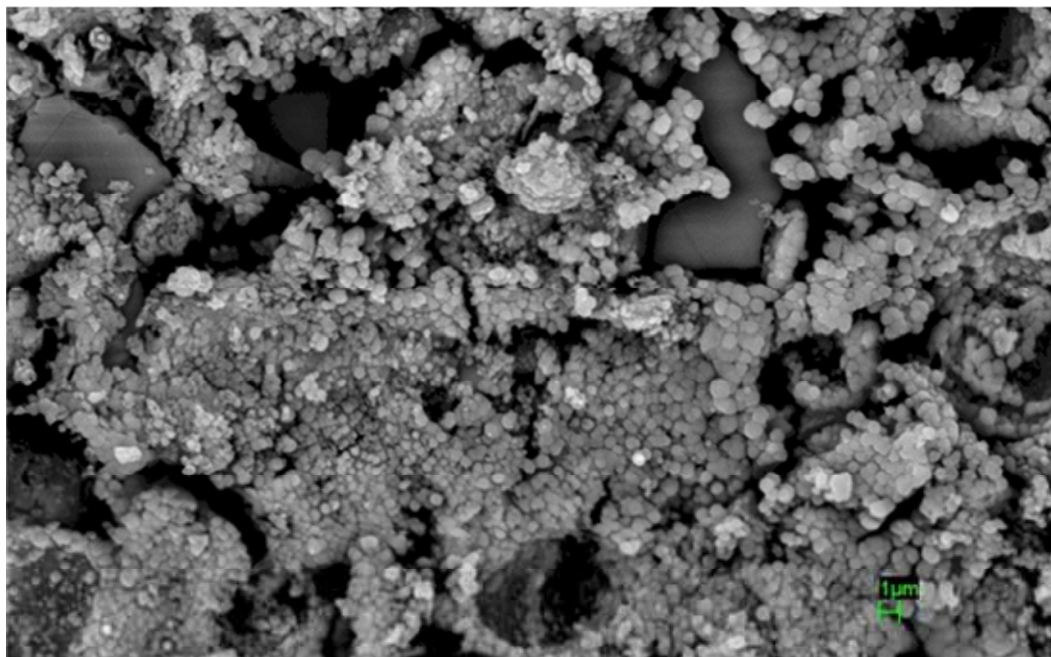


Fonte: AMR/IAE/DCTA

Na ampliação da figura 45 ainda não foi possível definir corretamente a aglomeração observada, portanto, uma nova imagem, adquirida por retroespalhamento, com ampliação de 5.000x foi realizada. Tal micrografia foi realizada a partir da região em amarelo destacada na figura.

A micrografia apresentada na Figura 46 confirma que existe formação de aglomerados de grãos de menor tamanho distribuídos sobre a amostra.

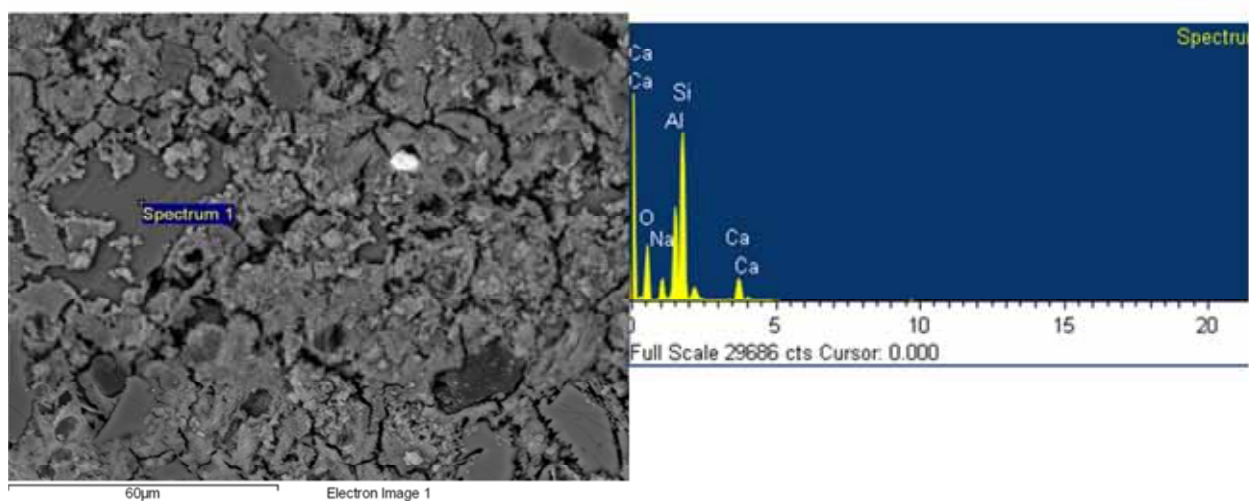
Figura 46 - Micrografia obtida por MEV composição I – 5.000X



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Para conhecer os elementos constituintes das formações observadas nas imagens foi realizada uma análise por EDS. Na Figura 47 apresenta-se uma análise realizada sobre a região do grão de maior tamanho.

Figura 47 - Analise por EDS da região 1 (spectrum 1)

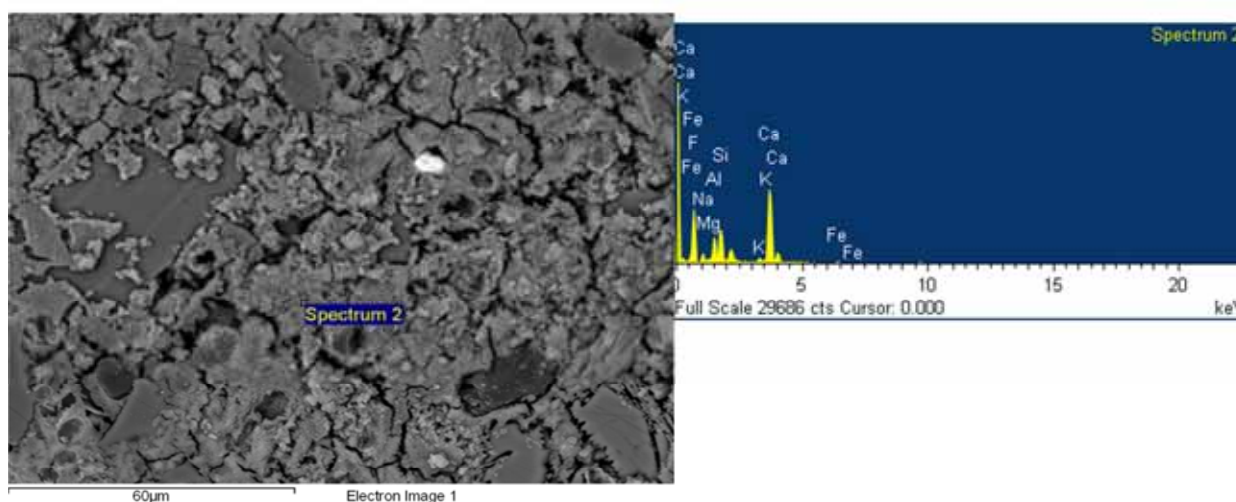


Fonte: AMR/IAE/DCTA

Nesta análise pode se observa a presença de O (44,4 %), Na (5,26 %), Al (13,89 %), Si (30,87%) e Ca (5,69%). Portanto, estes grãos são constituídos por aluminossilicatos, formado com cálcio ou sódio, conforme já fora observado na difração de raios X. Devido à temperatura de sinterização (850°C) estes materiais estão diretamente ligados ao granito que começa a interagir com o vidro que já passou pela temperatura de transição vítrea.

Na Figura 48 tem-se a análise de uma nova região 2, na qual se observa uma constituição muito mais complexa, F (54,91%), Na (4,17 %), (Mg 0,69 %), (Al 6,20 %), (Si 8,48 %), K (0,92 %), (Ca 24,11 %) e Fe (0,53 %). Nesta região a presença do flúor deve-se ao resíduo do ataque químico realizado para revelar melhor a microestrutura da amostra. Portanto trata-se de uma formação constituída de aluminossilicato.

Figura 48 - Analise por EDS da região 2.

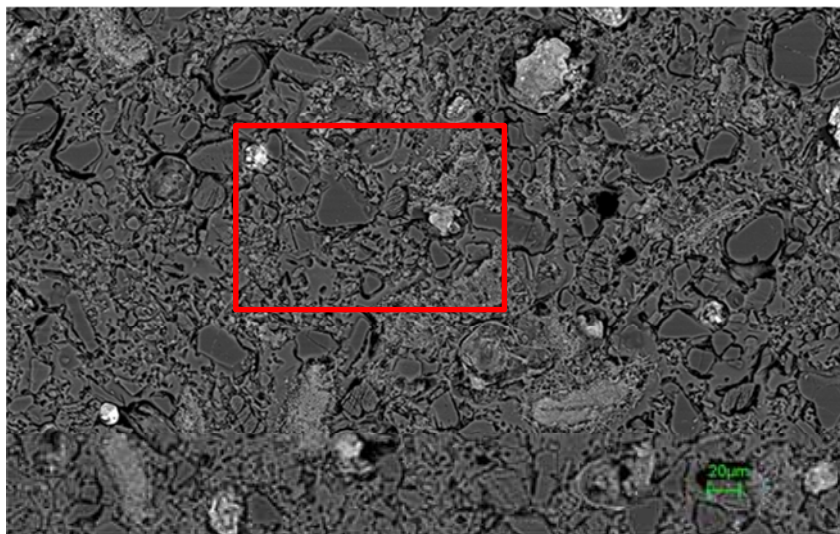


Fonte: AMR/IAE/DCTA

4.3.11.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS da composição II

Na Figura 49 observa-se a micrografia obtida por MEV, no modo de obtenção por retroespalhamento da superfície polida da amostra produzida a partir da composição II. O histograma e a limiarização elaborados a partir da Figura 49, apresentados na Figura 50, mostram que além de grãos, no tom cinza claro, tem bem definido na imagem a formação de poros (região escura) e uma aglomeração numa escala de cinza mais clara que não é possível definir na ampliação de 500x.

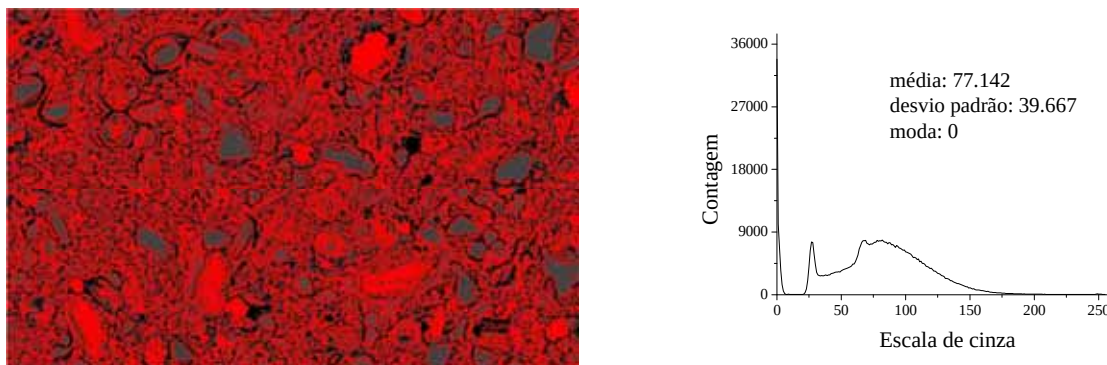
Figura 49 – Micrografia obtida por MEV composição II - 500X.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Na Figura 50 é mostrado o valor da moda como zero, que representa a região dos poros. Para melhor definir as microestruturas foi realizada uma ampliação de 2000x, na região marcada em vermelho.

Figura 50 - Limiarização e histograma obtidos da Figura 49.

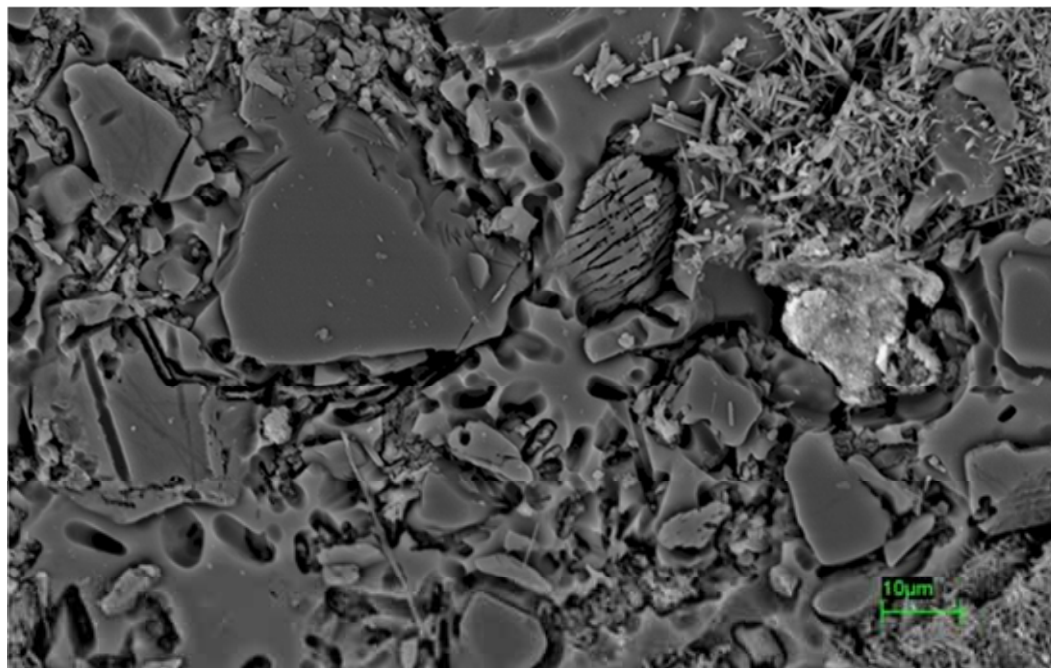


Fonte: AMR/IAE/DCTA

A Figura 51 apresenta a ampliação, usando elétrons retro espalhados, realizada na região marcada da Figura 49.

Nesta nova micrografia observam-se mais claramente os grãos maiores formados, com contornos bem definidos e uma relativa elevação, grãos menores aglomerados com alta razão de aspecto (semelhante a agulhas) também podem ser visto na imagem.

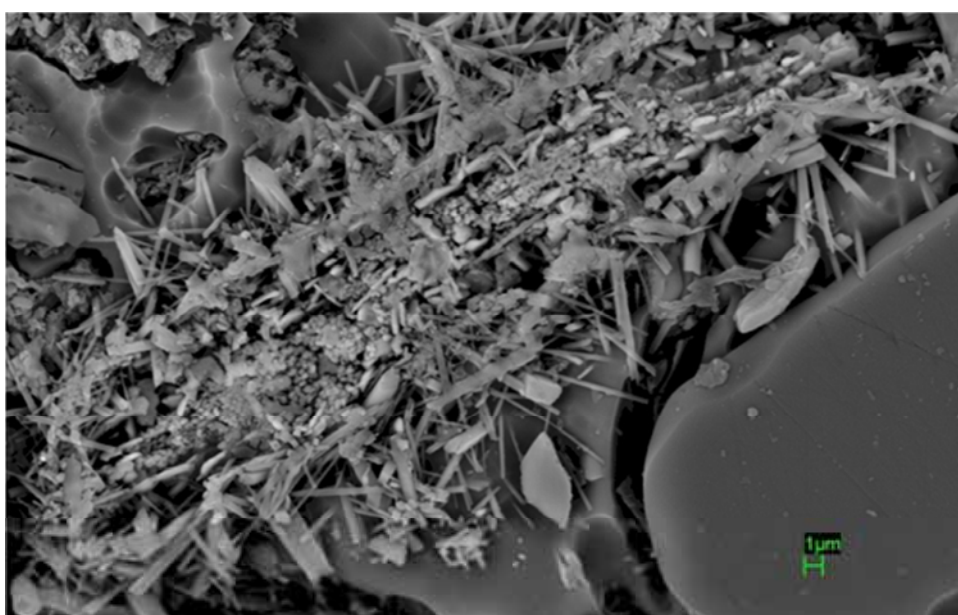
Figura 51 - Micrografia obtida por MEV composição II – 2.000X.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Com o objetivo de visualizar melhor as regiões cobertas por grãos menores e grãos alongados, novas imagens com ampliação de 5.000 e 9.000x foram realizadas, apresentadas nas Figuras 52 e 53, respectivamente. Nota-se claramente a formação de grãos menores e grãos alongados, típicos da mulita, porém é necessária a análise com EDS para comprovar.

Figura 52 Micrografia adquirida por MEV composição II – 5.000X



Fonte: AMR/IAE/DC

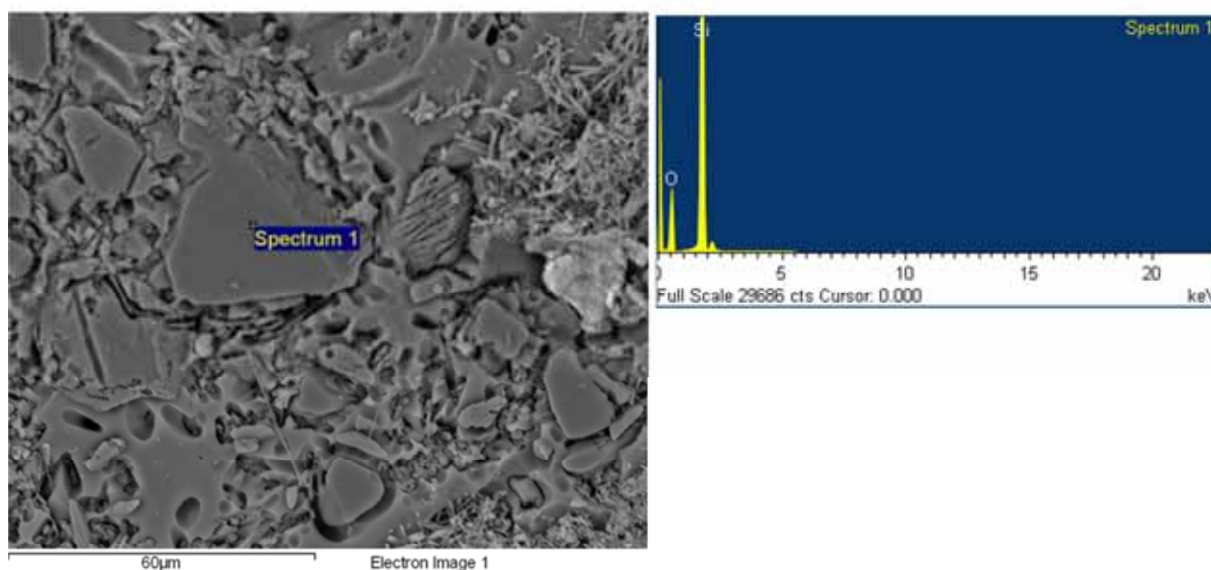
Figura 53 Micrografia obtida por MEV composição II – 9.000X



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Na Figura 54 mostra-se a análise realizada por EDS sobre os grãos de maior tamanho da amostra. Os resultados mostram que este material é composto de Si e O, ou seja, devem corresponder as estruturas cristalinas de SiO_2 observadas na difratometria de raios X. Diferente da rocha sintética obtidas a partir da composição I, esta amostra foi sinterizada a 1050°C . Normalmente em queimas de materiais cerâmicos nas quais há presença de plagioclásio e da ilita (argilo mineral) é de se esperar que entre 1050°C e 1100°C inicie-se a formação da mulita e a segregação de cristobalita. Possivelmente a fase observada na difração e no EDS.

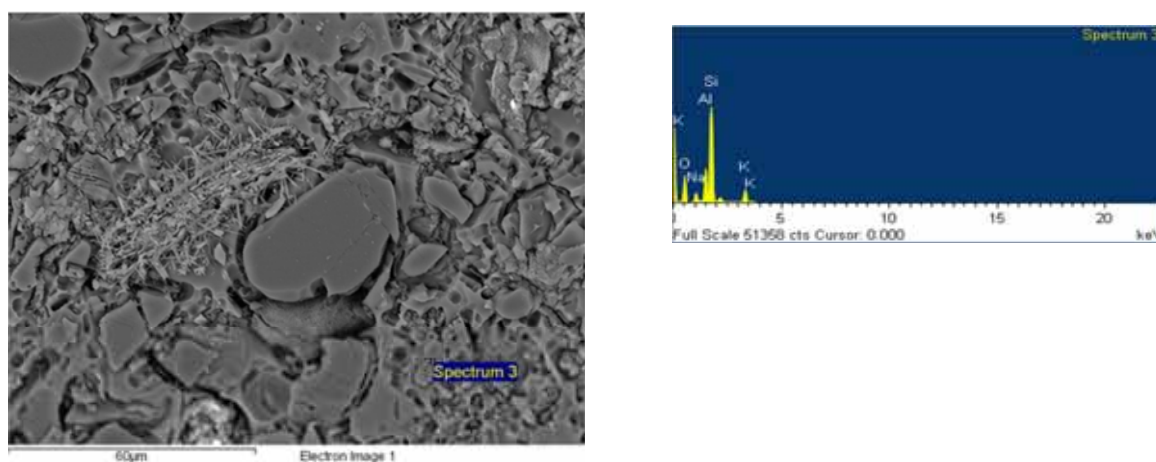
Figura 54 - Análise por EDS dos grãos de maior tamanho na amostra.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Na região observada por EDS sobre um grão com formato aparentemente mais irregular (rugoso) no resultado apresentam elementos que estão relacionados com o feldspato, sugerindo ainda a presença de feldspato na temperatura de sinterização. Tal análise é apresentada na Figura 55 indicando como elementos: O (44,97 %), Na (4,47 %), Al (10,17 %), Si (34,03 %) e K (6,36 %).

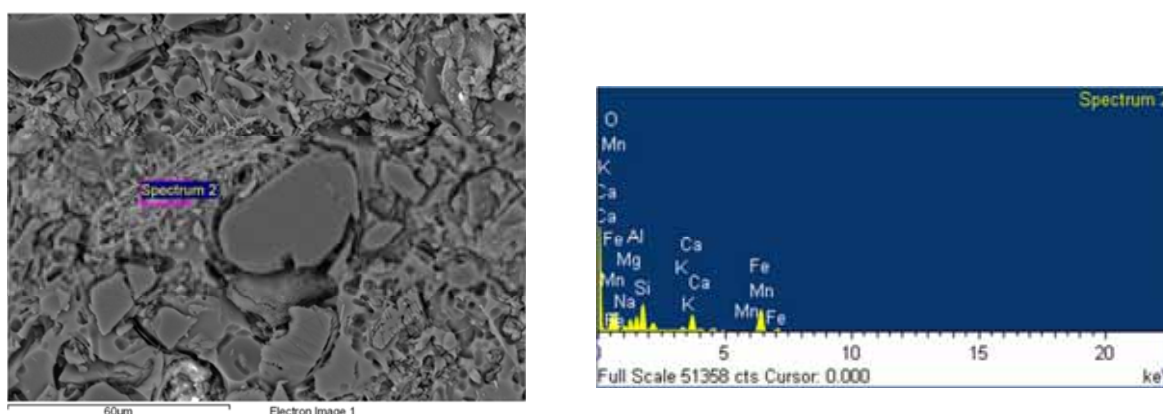
Figura 55 - Análise por EDS da região constituída de grãos com formato irregular



Fonte: AMR/IAE/DCTA

A análise por EDS da região com presença de grãos alongados, que sugere a existência de mulita, é mostrada na Figura 56. Nesta região foi verificada a presença de O (19,44 %), F (23,49 %), Na (3,73 %), Mg (5,31 %), Al (5,33 %), Si (9,64 %), K (1,33 %), Ca (6,72 %), Mn (0,32 %) e Fe (24,68 %). O Flúor localizado está relacionado com o ataque químico utilizado para revelar a microestrutura.

Figura 56 - Análise por EDS da região com microestruturas no formato de agulhas.



Fonte: AMR/IAE/DCTA

Na realização da difratometria de raios X das amostras obtidas da composição II apareceram picos referentes a aluminossilicato (Al_2SiO_5), estrutura típica da família da cianita, andalusita e silimanita. A estrutura cristalina da mulita é uma estrutura similar a da silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) modificada por defeitos. A diferença nas estruturas se deve aos sítios tetraédricos ocupados por átomos de silício e alumínio. Na silimanita esses sítios são ordenados de forma que cada sítio tetraédrico SiO_4 seja coordenado por três sítios tetraédricos AlO_4 . Na mulita esses sítios são desordenados, podendo cada tetraédrico de SiO_4 ser coordenado tanto por um sítio tetraédrico de SiO_4 e dois tetraédricos de AlO_4 , ou dois sítios de SiO_4 e um de AlO_4 , ou ainda, por três sítios tetraédricos de AlO_4 (FEITOSA, 2011).

Além disso, segundo Magliano (2010), a caulinita, a pirofilita, a silimanita, a cianita e a andalusita são bem conhecidas como precursores na obtenção de mulita. Portanto, a possibilidade, devido a forma e semelhança estrutural, de que os grãos de forma alongado sejam realmente mulita é considerável.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos a primeira conclusão a ser apresentada é que a produção de rochas sintéticas, a partir de resíduos de vidro moído e pó de granito, são plenamente viáveis.

Rochas sintéticas obtidas de composição contendo 1/3 de pó de granito, 1/3 de vidro âmbar e 1/3 de vidro transparente, apresenta maior valor de resistência a flexão quando sinterizadas a 850°C.

Rochas sintéticas obtidas a partir de composições com maior quantidade de pó de granito, 60% deste, 30% de âmbar e 10% de transparente, necessitam de maior temperatura de sinterização, 1050°C. Este aumento no valor da temperatura está relacionado a maior quantidade de granito presente na amostra que tende, devido a sua composição, elevar a temperatura de sinterização.

A partir das propriedades mecânicas avaliadas, é possível afirmar que as cerâmicas produzidas utilizando os resíduos apresentam valores de tensão de ruptura a flexão superiores ao determinado no granito comercial; valores de tenacidade a fratura (método SEVNB) maiores que os obtidos em telhas de cerâmica vermelha e elevados valores de microdureza.

As cerâmicas obtidas apresentam menor porosidade aparente e menor molhabilidade que o granito comercial, o que se mostra promissor no sentido de uso como material de revestimento ou soleiras.

Comparando as cerâmicas obtidas a partir das composições, a mais interessante, do ponto de vista comercial, é a primeira (1/3 granito, 1/3 vidro âmbar e 1/3 vidro transparente), pois apresenta menor valor de temperatura de sinterização, o que representa um ganho econômico considerável e maior valor de resistência à flexão.

6 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos com as composições I e II e visando dar continuidade a este trabalho, pensou-se em refinar a microestrutura para melhorar as aplicações mecânicas.

Colocar um aditivo, que poderia ser PVal mais concentrado, melaço de cana, uma resina melamina ou resina poliéster junto às composições para dar uma grande resistência a frio, e que pudesse ser compactado com martetele pneumático em uma forma já com tamanho e molde para uma pia de cozinha já com os furos da cuba e da torneira, para não ter desperdício de material, seria outra alternativa.

Outra hipótese seria aumentar a quantidade de fase vítrea para diminuir a temperatura de fusão. Assim poderia ser feito testes na própria olaria.

Peças com maiores dimensões, tratamentos térmicos diferentes, mudar a porcentagem das composições, etc, são outros exemplos de trabalhos futuros.

6.1 AMPLIAÇÃO DA CAPACIDADE DE UTILIZAÇÃO DA ROCHA SINTÉTICA

6.1.1 Adição de pigmentos a rocha sintética.

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento desta pesquisa foram realizados alguns estudos tendo como base as composições I e II, com o objeto principal de tornar esse produto ainda mais atraente comercialmente. O primeiro estudo foi a adição de pigmentos (5% em massa) nas composições iniciais que foram conformadas e sinterizadas nas mesmas condições anteriores (850°C para composição I e 1050°C para a composição II).

A fim de manter a ideia de baixo custo e fácil acessibilidade ao produto, foram utilizados óxidos encontrados nas lojas de materiais de construção, o chamado pó xadrez. Este produto é um pigmento à base de óxido de ferro extremamente utilizado na construção civil para colorir as argamassas e o concreto. Os resultados obtidos foram amostras com mais colorações e com possibilidade de polimento. Na Figura 57 e 58 são mostradas fotos de algumas destas amostras, respectivamente, sem e com polimento.

Figura 57 - Amostras da composição I com adição de pigmentos do pó xadrez, sem polimento.



Fonte: AUTORA, 2014.

Figura 58 - Amostras da composição I com adição de pigmentos do pó xadrez, com polimento.



Fonte: AUTORA, 2014.

6.1.2 Desenvolvimento de amostras com dimensões maiores.

Amostras com dimensões maiores foram produzidas com o intuito de ampliar as aplicações para estas rochas sintéticas. As amostras com 20 cm de comprimento, 10 cm de largura e 2 cm de espessura foram produzidas, tendo como base a composição I, conformadas por prensagem em moldes de madeiras e sinterizadas em uma olaria da região. Para a sinterização, as rochas sintéticas foram colocadas no forno utilizado para produção de blocos de cerâmica vermelha atingindo uma temperatura em torno de 900 °C. Uma amostra de dimensões maiores é apresentada na Figura 59.

Figura 59 – Rocha sintética, obtida a partir da composição I, com dimensões de 20x10x2,7cm.



Fonte: AUTORA, 2014.

6.1.3 Fusão da composição I a 1450 °C e recozimento a 800 °C

Para demonstrar outra aplicação para as composições estudadas, foi realizado um teste visando à produção de vidro. Neste estudo, o material precursor da composição I foi conformado por prensagem uniaxial em molde de grafite de formato sextavado, e colocado no forno para fusão. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min, temperatura final de 1450 °C e patamar 3 horas. Para o processo de recozimento a peça foi colocada no forno a 800 °C por 5 horas e o resultado obtido é mostrado na Figura 60.

Figura 60 - Fusão da composição I a 1450 °C e recozimento a 800 °C.



Fonte: AUTORA, 2014.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, <disponível em <http://www.abceram.org.br>> Acesso em 06 de set. de 2011.
- ABIROCHAS. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS, <disponível em http://www.abirochas.com.br/rocha.php?rocha_id=93> Acesso em 24 de janeiro de 2013.
- ABRAVIDRO – **O inesgotável ciclo do vidro** – Reciclagem vira negócio e traz vantagens financeiras, ambientais e sociais. Revista vidro plano pag.23 – 30, março 2010. Acesso em: 09 de jun. de 2013.
- ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em< <http://www.revistasustentabilidade.com.br/reciclagem/geracao-de-residuos-aumenta-em-2010-mas-reciclagem-continua-estacionada-2011>> Acesso 05 de abr. de 2010.
- ACCHAR, W.; RULFF, B.; SEDAGADAES, A. **Effect of incorporation of a spent catalyst reject from the petroleum industry in clay products**. Applied Clay Science, V. 42, p. 657 – 660, 2009.
- AGUIAR, M. C. de. **Utilização de Resíduo de Serragem de Rocha Ornamental com Tecnologia de Fio Diamantado em Cerâmica Vermelha**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF – Campos dos Goytacazes – RJ. Março - 2012
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. A. Wiley-Interscience Publication, 6 ed., New york, 1997.
- ARRAIS, L. de S. **Estudo geotécnico dos solos residuais do Pré Cambriano da Região da Rodovia S.P.** 2000 .171. 276f. Projeto Integrado (Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Civil) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Guaratinguetá. 2000.
- ASSIS O. B.G. **O uso de vidro reciclado na confecção de membranas paramicrofiltração**. Cerâmica 52. 2006. 105-113
- ASTM C20-00 (Anual Book of ASTM Standards – C20-00,2000).
- BABISK, M. P. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**. Dissertação de mestrado em Ciências dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia Rio de Janeiro. RJ. 2009. P 90.
- BACHA, M. de L; SANTOS, J.; SCHAUN, A., **Considerações teóricas sobre o conceito de sustentabilidade. VII Simpósio de excelência em gestão e tecnologia** . SEGeT – Rezende – RJ. 2010.
- BARAZANI, B.; **Investigação sobre a sinterização de sílica vítrea por plasma pulsado**. (Dissertação de Mestrado). Universidades de São Paulo, São Paulo, 2011, 84p.

BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**. New York, McGraw-Hill, 1997, 668p.

BASEGIO, T. M.; BERUTTI, F. A. BERGMANN, C.P.; **Aspectos Ambientais no uso de lodo de curtume como matéria-prima para cerâmica vermelha**. 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica Florianópolis S.C. – Anais. 2001.

BUCHNER, S., **Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 88p. 2011.

BÜRGER, D.; MOTA, J. M.; GONÇALVES, D. P.; REGIANI, I.; MELO, F. C. L. **Avaliação da microdureza do sic nacional**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, ANAIS Foz do Iguaçu, 2006,

CADIOLI, L.P.; BAITILO, L.G., **Revista de ciências Exatas e Tecnologia**, v. IV, Nº 4, p. 147-161, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais Uma Introdução**. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7 ed. São Paulo: LTC, 2008, p. 705.

CALMON, J.L., et al. **Aproveitamento do resíduo de corte de granito para a produção de argamassa de assentamento**. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 2. 1997. Salvador, BA: ANTAC, 1997. P. 64-75.

CHAVES, L. F. M. **Estudo da Adição do Resíduo Proveniente da Extração de Minério de Ferro em Argilas do Rio Grande do Norte**. (Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais).Centro de Ciências Exatas e da Terra da UFRGN. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2009.

CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceamics – Principles for Ceramic Science and Engineering**. 1ª ed. New York: John Wiley & Sons / M.I.T., 1997. p. 32-34, 360-361, 413-421, 485-486.

COELHO, J. M; SULSLICK, S. B.; SOUZA, M. C. A. F. **Uma abordagem sobre a indústria de feldspato no Brasil**. Cerâmica Industrial, 5 (1) Janeiro/Fevereiro, 2000.

DAS, B. M., **Fundamentos da Engenharia Geotécnica**. 6ª ed.Tradução norte-americana – California State University, Sacramento, p. 561, 2007.

ESTRUTURA CRISTALINA . Disponível em<

<https://www.google.com.br/search?q=estrutura+cristalina+dos+silicatos&source=lnms&tbm=isch&sa=>

DRM-RJ – **Catálogo de Rochas Ornamentais do Estado do Rio de Janeiro**. Niteroi – RJ; Digifocus, 2003.

FARIA, M. W.; MIGANDA, P.; LILIAN; WESLEY, **Reciclagem de vidro e de materiais da construção civil**. Ciências Biológicas. 2010.

FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, 2014. Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>> Acesso em: 25 de out. de 2014.

FEITOSA, G. O., **Efeito da moagem de alta energia na síntese da mulita**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2011.

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

GIMENEZ, I. F; MAZAL, I. O; ALVES, O.L, **Transformação de fase em vidros**. Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química. São Paulo: UNICAMP, 2008. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em: 19 de mar. de 2014. p.20. 2001.

GONÇALVES, J. P. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) para a produção de concretos**. Dissertação de Mestrado. Norie. UFRGS, Porto Alegre. 2.000. 134f.

GRUN, E. **Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SC e Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas**. 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC. Universidade do Estado de Santa Catarina 2007.

IDALGO JÚNIOR, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂**. 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2005.

Imagem de (SiO₄) - Disponível em <
[https://www.google.com.br/search?q=\(sio4\)-4&esqv=2&biw=1366&bih=600&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=JxJjVJm4BMGegwTc3IDIBA&ved=0CAYQ_AUoAQ#facrc=_&imgdii=_&imgsrc=s8SyVItVFKyfaM%253A%3B7w4mvv5AosCUMM%3Bhttp%253A%252F%252Fgeomuseu.ist.utl.pt%252FMINGEO2010%252FAulas%252520praticas%252FTEMA%2525202%252520-%252520Mineralogia%252FImagens%252520Cristalografia%252FTetraedro%252520SiO4.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fgeomuseu.ist.utl.pt%252FMINGEO2010%252FAulas%252520praticas%252FTEMA%2525202%252520-%252520Mineralogia%252FImagens%252520Cristalografia%252F%3B1164%3B766](https://www.google.com.br/search?q=(sio4)-4&esqv=2&biw=1366&bih=600&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=JxJjVJm4BMGegwTc3IDIBA&ved=0CAYQ_AUoAQ#facrc=_&imgdii=_&imgsrc=s8SyVItVFKyfaM%253A%3B7w4mvv5AosCUMM%3Bhttp%253A%252F%252Fgeomuseu.ist.utl.pt%252FMINGEO2010%252FAulas%252520praticas%252FTEMA%2525202%252520-%252520Mineralogia%252FImagens%252520Cristalografia%252FTetraedro%252520SiO4.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fgeomuseu.ist.utl.pt%252FMINGEO2010%252FAulas%252520praticas%252FTEMA%2525202%252520-%252520Mineralogia%252FImagens%252520Cristalografia%252F%3B1164%3B766)>
 Acesso 01 de maio de 2014.

ISO 23146, International Standard. **Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics – Single-edge V-notch beam (SEVNB) method**, 2008.

KINGERY, W.D.; BOWEN, R. K.; UHLMANN, D. R., **Introduction to Ceramics**. 2^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1976, 1032p.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KWON, OH-HUN, Liquid-Phase Sintering. In: **Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses**, ed. by S. J. Schneider, S. J. Jr., ASM International, The Materials Information Society, 1991, pp. 285-290

LEE J. K; TANAKA, H;KIM, H. Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β -SiC with an additive of yttrium aluminium garnet. **Journal of Materials Science Letters**, Netherlands, 15, 5, 1573-4811, jan. 1996.

LIMA FILHO, V. X., et al. **Determinação de parâmetros para a racionalização do processamento de rochas graníticas por abrasão**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 15. São Paulo. São Paulo, 1999.

LIMA, R. C. O. **Estudo da durabilidade de paredes monolíticas e tijolos de solo-cimento incorporados com resíduo de granito**. Dissertação de mestrado área de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. PB. 2010. p. 109.

LUZA, A.L.; FABRIS,D. C. N.; GILSON, E. S.; MACHADO, M. de M.; MONTEDO, O. R. K. **Cinética de cristalização de vitrocerâmicos ricos em ferro obtidos a partir de resíduo do setor siderúrgico** . Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC. - 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, novembro/ 2012, Joinville, SC. 2012.

MAGLIANO, M. V. M. and PANDOLFELLI, V. C.. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão**. Cerâmica [online]. 2010, vol.56, n.340, pp. 368-375. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132010000400009>.

MARINS, E. M. **Otimização e caracterização microestrutural de cerâmicas de carbetto de silício obtidas com material nacional para uso em blindagem balística** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008

MATA, T. M. C. P. **Comparação de Processos de reutilização/reciclagem usando a metodologia da análise de ciclo-de-vida**. Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1998.

MEI, S., YANG, J., FERREIRA, J. M. F., **Comparasion of Dispersants Performance in Slip Casting of Cordierite-Based Glass-Ceramics**. Ceramics International, Vol. 29, pag. 785-791, 2003.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA R. R.; SANTANA L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos.** Cerâmica vol.53 no.326 São Paulo Apr./June 2007

MONTEDO, O. R. K., **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico so sistema LZSA.** Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, março, 2005.

MOTHÉ FILHO, H. F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C.G., **Reciclagem dos resíduos sólidos de rochas ornamentais.** Anuário do Instituto de Geociências. UFRJ- ISSN0101-9759, v. 28-2/2005 a), p.139-151.

MOTHÉ FILHO, H. F.; POLIVANOV, H.; MOTHÉ, C.G., **Indústria de mármore e granito: problemas e soluções.** Revista Universidade Rural: Série Ciências da Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, V. 24, numero 1-2, p. 12-27 jan-dez. 2005 b).

MOURA, W.; GONÇALVES, J. P.; LEITE, R. S., **Utilização de residuo de corte de mármore e granito em argamasas de revestimento e confecção de lajotas para piso.** Revista Sitientibus, Feira de Santana, N° 26, p. 49-61, jan/jun. 2002.

NASCIMENTO, M. L. F.; APARICIO, C. Data classification with the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis. **ScienceDirect - Physica B**, v. 398, p.71-77, 2007.

NAVARRO, J. M. F., **El estado vítreo y la estructura de los vidros.** El vidrio, 2ª ed., Madrid, Consejo Superior de Investigacions Cientificas, 1991.

NEM, R. W. de A. **Utilização da escória de cobre na fabricação de tijolos maciços em solo-cimento.** (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal Fluminense. 1995. 88p.

NEVES, G.; PATRICIO, S. M. R.; FERREIRA, H. C.; SILVA, M. C. **Utilização de resíduos da serragem de granitos para a confecção de tijolos cerâmicos.** In: Congresso brasileiro de Cerâmica, 43. Florianópolis, SC. 1999.

NOCITI, D. M. **Aproveitamento de rejeitos oriundos da extração de minério de ferro na fabricação de cerâmicas vermelhas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UNESP, 2011.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. p. 1-21, 85-101.

OLIVEIRA, E. E. M. O. **Estudo de sinterização e análise microestrutural de alumina-carbeto de boro ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_4\text{C}$).** Dissertação (Mestrado na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995. p. 21-24, 29-31.

PALLONE, E. M. J. A. **Sinterização de compósitos de matrizes cerâmica de alumina e alumina-zircônia com inclusões metálicas de níquel e nióbio.** Tese (doutorado em ciências

e engenharia dos materiais). Universidade federal de São Carlos. São Carlos. SP. 1995. p. 3-24.

PANDOLFELLI, V. C, et. al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicação em processamento cerâmico**. São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000. p. 19 – 79, 119 – 137

PEREIRA FILHO, L. I.; COSIN, S.; VALERA, T. S. ; TOFFOLI, S. M. **Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha**. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo S.P - Anais. 2002

PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos, 1990.

PIORINO, F. N. **Avaliação mecânica de materiais cerâmicos em temperaturas elevadas – Potencial para Uso de Ensaio de Anel (Ring Test)**. 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, 1998 – v. 2, p. 784-785.

PIVA, J. H., **Estudo da evolução da sinterização e cristalização de material vitrocerâmico a partir de frita granular**. Criciúma, p.77, 2013.

PORTAL RESÍDUOS SÓLIDOS. **Reciclagem de resíduos sólidos da construção civil**. Publicado 30/01/2014. Disponível em <
www.portalesiduossolidos.com/reciclagens-de-residuos-sólidos-da-construção-civil/>
Acesso 01de maio de 2014

REED, J. S. Firing, **Principles of Ceramics Processing**. 2ª ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1995. Cap. 29, p 583-624.

RIBEIRO, P. M.; ABRANTES, J. C. C. **Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de Algumas Variáveis e otimização Energética do Processo**. V. 6 – n. 2 março / abril – 2001 – p. 7-11 – Revista Cerâmica Industrial.

RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I; OLIVEIRA, M. R.; GARCIA, G. C. R.; RODRIGUES, J. A. **Entalhamento de cerâmicas para medida de tenacidade à fratura pelo método SEVNB**. Cerâmica 59 (2013a) 285-292.

RIBEIRO, S.; MASELLA, T. A. S.; GARCIA, G. C. R.; RODRIGUES, J. A. **Comparação entre os métodos IF e SEVNB para medida da tenacidade à fratura de cerâmicas de carbetto de silício, alumina e a base de argila**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013 b

RICHERSON, D. W. **Shape-forming processes**. In: **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 3 rd. New York: Taylor & Francis, 2006c. p. 371-476.

SANTOS, C. do N. **Estudo de cerâmicas de SiC e Al₂O₃ tratadas por expansor de plasma de nitrogênio**. - Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012, 120p.

SCHNEIDER JR, S. J. et al. **Ceramics and glasses. Engineered Materials Handbook.** United States of America: ASM International, 1991. v. 4, p. 260-269, 1007-1009.

SEGADÃES, A.M.; SILVA,J.B.; ACCHAR,W.; HORTZA, D. **Reaproveitamento da lama industrial de mármore e granito em massas argilosas** 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica João Pessoa, 2003.

SGARBI, V.S et al. **Os Jargões da Sustentabilidade: uma Discussão a partir da Produção Científica Nacional**,Engema – X Encontro nacional de gestão empresarial e maio ambiente – V Simpósio A Universidade frente aos desafios da sustentabilidade - nov - Porto Alegre. 2008.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology.** New York State College of Ceramics et Alfred University. 2. ed. Alfred, New York. The Royal Society of Chemistry, 2005. p. 291.

SILVA, A.G.P., JÚNIOR, C.A., **A Sinterização Rápida: sua aplicação, na análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização -Cerâmica.** v.44, 290 p. 225-232, 1998.

SILVA, J. B.; HOTZA D., SEGADÃES, A. M., ACCHAR, W. **Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas.** Cerâmica 51 (2005) 325-330.

SHACKELFOR, J. F., **Ciências dos materiais.** 6 ed, Pearson prentice Hall, São Paulo, 2008, 556p.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis.** 4ª ed. Florida: Saunders College Publishing, 1992. p. 568-575.

SOUZA FILHO, M. P. de, **Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 e B_2O_3 .** Tese de doutorado – Universidade Paulista Julio de mesquita Filho, Guaratinguetá, SP, 2013.

SUGUIO, K., **Geologia sedimentar.** Pró- Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo, Editora Blucher 3ª reimpressão, São Paulo, 2010.

SULAIMAN; S.N., **Educação ambiental, sustentabilidade e ciência: o papel da mídia na difusão de conhecimentos científicos.** Revista Ciências & Educação, v.17, n.3, p. 645-662, 2011.

TAKAGI, O., KURAMOTO, N., OZAWA, M., SUZUKI, S., **Adsorption/Desorption of Acidic and Basic Proteins on Needle-Like Hydroxyapatite Filter Prepared by Slip Casting.** Ceramics International, Vol. 30, pag. 139- 143, 2004.

TARÌ, G. **Advances in colloidal processing of alumina.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro. Aveiro, 1999. p. 5-20, 77-87.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F., **Decifrando a terra.** Universidade de São Paulo, Editora Oficina de textos, São Paulo, 2000.

THÜMMER, F.; OBERACKER, R., Sintering. **Introduction to Powder Metallurgy**. Series Editors JENKINS, I.; WOOD, J. V. Cambridge, The university Press, 1993. Cap. 7, p. 181-230.

VAN VLACK, L. H., **Princípios de Ciência e tecnologia dos materiais**. The University of Michigan Ann Arbor, 3 ed. Michigan , 1984.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. London: Academic Press, 1994. 570 p.

VICENTE-MINGARRO, I. et al. Artículo de revision. materiales vitrocerámicos: el proceso vitrocerámico. Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C., **Boletín de la Sociedad Española Cerámica**. Arganda Del Rey, Madrid, v. 32, n. 3, p.157-167, 1993.

VIEIRA, J. M. **Sinterização e microestrutura (apostila de curso)**. Universidade de Aveiro, Portugal, fev. 1983.

XU, H.; BHATIA, T.; DESHPANDE, S. A. AND PADTURE, N. P. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: part I, effect of starting powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 84, p. 1578-1584, 2001.

YAN, M. F. Solid-state sintering. **Ceramic Powder Science, American Ceramic Society**. v. 21. p. 635-669, 1987.

ZHANG, W. Y.; LIU, H.; **A Low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering**. *Ceramics internacional* 39, p. 1943-1949. 2013

WU, D., JIANG, H.; **Comment on “A new probability index for estimating Weibull modulus for ceramics with least-square method”**. *Journal of Materials Science Letters* 22, 2003, 1745-1746