



ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PORCELANATO PARA A OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS

Everton Grippa Marques

Projeto Final de Curso

Orientadora

Profa. Valéria Castro de Almeida, D. Sc.

Novembro de 2013

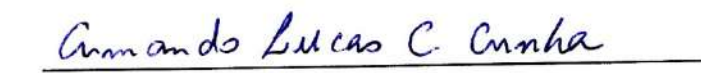
ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PORCELANATO PARA A OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS


Everton Gripa Marques

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

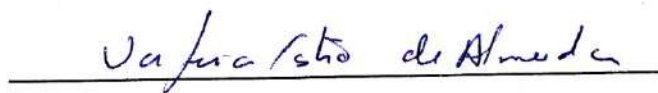
Aprovado por:


Ana Catarina Evangelista, D. Sc.


Armando Lucas Cherem da Cunha, D. Sc.


Shirlei Aparecida de Oliveira, M. Sc.

Orientado por:


Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2013

GRIPA, Everton.

Estudo da viabilidade técnica da utilização de resíduos de porcelanato para a obtenção de novos materiais cerâmicos / Everton Grippa Marques. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xii, 48 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadora: Valéria Castro de Almeida.

1. Porcelanato. 2. Reciclagem. 3. Material Cerâmico. 4. Projeto Final. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Valéria Castro de Almeida. I. Título.

Para minha mãe Eliane,
Por ter sonhado com essa graduação, muitas vezes de forma mais intensa do que eu mesmo.

“Quando a educação não é libertadora, o sonho do oprimido é ser opressor”.

Paulo Freire

Agradecimentos

Há uma infinidade de pessoas a quem devo inúmeros agradecimentos por terem me permitido chegar a esse momento: membros da minha família por terem me dado o suporte necessário nesses muitos anos de graduação, professores que me permitiram garimpar paixões dentre os complexos assuntos estudados, amigos da Escola de Química que me dedicaram suas casas, sua paciência e seu tempo para que eu superasse as dificuldades que tenho ao estudar sozinho e amigos de fora que desconhecem a realidade da Escola de Química e, na sua inocência, me incentivavam a continuar nessa luta. Poderia dedicar um número de páginas maior do que as que constituem esse Projeto Final a cada um de vocês e, para não ser injusto, ater-me-ei a agradecer a quem me ajudou especificamente nesse projeto. Não pensem, porém, por um segundo, que não sou particularmente grato a cada um de vocês.

A todas as pessoas do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química ou de fora dele que contribuíram de forma direta ou indireta para a composição desse trabalho, deixo registrado meu reconhecimento e agradecimento. Entretanto, devo atenção especial a dois indivíduos.

Agradeço imensamente à minha amiga e orientadora Valéria por sua incrível dedicação a esse projeto e inimaginável paciência com meus questionamentos e teimosia. Muito obrigado pela disponibilidade e solicitude e por saber deixar claro, sempre que eu precisei, o quanto se importava comigo. Foi de fundamental importância saber que eu não fui apenas mais um aluno. Seu carinho nunca me passou despercebido e jamais será esquecido.

Agradeço ainda ao meu amado Israel, que por mera technicalidade não é coautor desse projeto. Muito obrigado por estar ao meu lado sempre, por me dar a luz que eu preciso quando não consigo mais enxergar o óbvio, por saber me acalmar como ninguém durante meus ataques de fúria repentina, por não hesitar em me fazer um elogio ou puxar a minha orelha e por tornar meus dias mais felizes. Muito obrigado por me obrigar a tornar esse projeto realidade.

Everton Grippa Marques

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE PORCELANATO PARA A OBTENÇÃO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS

Everton Gripa Marques

Novembro, 2013

Orientadora: Profa. Valéria Castro de Almeida, D. Sc.

O grés porcelanato é um produto que se difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico, com queima a 1200-1250°C, além de possuir altíssima resistência à abrasão, uniformidade de cores, impermeabilidade, facilidade de manutenção, maior resistência mecânica e amplas possibilidades de composições. Entretanto este material, assim como as demais cerâmicas de revestimento, geram resíduos que causam grande impacto ambiental e ainda não se tem o domínio de técnicas de disposição final adequada ou reciclagem desse material.

Dessa forma, este estudo tem o objetivo desenvolver novos materiais cerâmicos e sua tecnologia de fabricação como alternativa de disposição final adequada para os cacos de porcelanatos gerados na sua aplicação ou remoção. Os cacos de porcelanato foram cominuído e então utilizados como matéria-prima em um processo de produção similar ao da cerâmica original.

Os ensaios realizados com as peças cerâmicas produzidas demonstraram que, se respeitadas as condições de queima determinadas (1200°C por 2 horas), é possível produzir um novo material cerâmico a partir dos resíduos de porcelanato. As propriedades físicas desse novo material mostram que as peças produzidas possuem qualidade relativamente alta, atribuindo a este novo material, portanto, um potencial elevado valor de mercado.

Esse estudo indica uma forma viável de reaproveitar resíduos cerâmicos, minimizando custos com matéria-prima e com o cuidado necessário com a disposição final desse material. Além da vantagem econômica, existe o benefício relacionado ao meio ambiente, que sofreria menor impacto com essa produção.

Índice

I	INTRODUÇÃO	1
II	OBJETIVO	3
II.1	Objetivo geral	3
II.2	Objetivos específicos	3
III	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
III.1	Parâmetros para classificação das placas cerâmicas	4
III.2	Processamento de grés porcelanato.....	5
III.2.1	Moagem.....	7
III.2.2	Atomização.....	7
III.2.3	Silagem.....	8
III.2.4	Mistura.....	8
III.2.5	Prensagem	8
III.2.6	Secagem	9
III.2.7	Queima	9
III.2.8	Polimento.....	10
III.2.9	Esmaltação.....	11
III.3	Caracterização do grés porcelanato.....	11
III.3.1	Absorção de água.....	11
III.3.2	Resistência à flexão.....	11
III.3.3	Avaliação microestrutural	12
III.3.4	Resistência à abrasão	12
III.3.5	Resistência ao gelo	12
III.3.6	Resistência química ao manchamento	13
III.3.7	Módulo de elasticidade	14
III.4	A indústria de cerâmica para revestimento	14

IV	MATERIAIS E MÉTODOS	18
IV.1	Materiais utilizados	18
IV.2	Tratamento dos Resíduos.....	18
IV.3	Caracterização Mineralógica das Matérias-Primas.....	20
IV.3.1	Análise Química por Fluorescência de Raios-X(FRX).....	20
IV.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	21
IV.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	21
IV.4	Preparo dos Corpos de Prova e Ensaio de Queima	22
IV.5	Caracterização física e mecânica dos corpos de prova.....	24
IV.5.1	Avaliação da Retração Linear (RL)	24
IV.5.2	Ensaio de absorção de água (AA).....	25
IV.5.3	Ensaio de porosidade aparente (PA).....	25
IV.5.4	Densidade (D)	26
IV.5.5	Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).....	27
V	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
V.1	Caracterização dos resíduos utilizados.....	29
V.1.1	Análise Granulométrica	29
V.1.2	Caracterização mineralógica	31
V.1.2.1	Análise por fluorescência de Raios-X	31
V.1.2.2	Análise por Difração de Raios-X	32
V.1.2.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	33
V.2	Avaliação dos Corpos de Prova após a queima.....	35
V.2.1	Caracterização Física e Mecânica dos Corpos de Prova Cerâmicos	36
V.2.1.1	Retração Linear (RL).....	37
V.2.1.2	Absorção de Água.....	38
V.2.1.3	Porosidade Aparente (PA)	39

V.2.1.4	Densidade (D).....	40
V.2.1.5	Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)	41
V.2.2	Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima....	42
V.2.2.1	Análise por difração de raios X	42
V.2.2.2	Análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	43
VI	CONCLUSÃO	46
VII	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

Índice de Figuras

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de grés porcelanato fonte: Heck, 1996	6
Figura 2 – Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico fonte: ANFACER, 2013	14
Figura 3 – Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico fonte: ANFACER, 2013	15
Figura 4 – Vendas para o mercado interno e produção brasileira de revestimento cerâmico fonte: ANFACER, 2013.....	16
Figura 5 – Amostra de Porcelanato Esmaltado	18
Figura 6 – Amostra de Porcelanato Polido	18
Figura 7 – Britador de Rolos.....	19
Figura 8 – Britador de Rolos.....	19
Figura 9 – Pulverizador de Discos.....	19
Figura 10 – Pulverizador de Discos.....	19
Figura 11 – Rot-up com jogo de peneiras	20
Figura 12 – Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova.	22
Figura 13 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova.....	23
Figura 14 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova.....	23
Figura 15 - Pontos estabelecidos para a determinação das dimensões dos corpos.....	23
Figura 16– Aparelho do Princípio de Arquimedes utilizado no estudo	26
Figura 17 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC	28
Figura 18 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC	28
Figura 19 – Porcelato Esmaltado após a etapa de britagem.....	29
Figura 20 – Porcelanato Polido após a etapa de britagem.....	29
Figura 21 – Porcelanato Esmaltado após a etapa de pulverização.....	30
Figura 22 - Porcelanato Polido após a etapa de pulverização	30
Figura 23 - Difratoograma do porcelanato polido e do porcelanato esmaltado in natura	33
Figura 24 - fotomicrografia do porcelanto esmaltado cominuido in natura (3000 x) ..	34
Figura 25 - fotomicrografia do porcelanto esmaltado cominuido in natura (5000 x) ..	34

Figura 26 - fotomicrografia do porcelanato polido cominuído in natura (3000 x).....	35
Figura 27 - fotomicrografia do porcelanato polido cominuído in natura (5000 x).....	35
Figura 28 – Corpos de prova produzidos com Porcelanato Esmaltado (amarelados) e Porcelanato Polido (cinzas) após a etapa de queima.	36
Figura 29 – Retração Linear(%)	37
Figura 30 – Absorção de Água (%)	38
Figura 31 – Porosidade Aparente (%).....	39
Figura 32– Densidade	40
Figura 33– Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)	41
Figura 34 - Difratograma do porcelanato polido e esmaltado calcinado a 1200°C....	43
Figura 35 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato esmaltado (3000 x).....	44
Figura 36 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato esmaltado (5000 x).....	44
Figura 37 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (3000 x).....	44
Figura 38 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (5000 x).....	44
Figura 39 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (10000 x) para visualização das trincas.	45

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Classificação da cerâmica de revestimento fonte: ANFACER, 2002.....	4
Tabela 2 – Classificação dos porcelanatos fonte: ABNT – NBR-15463	5
Tabela 3 – Classificação de placas cerâmicas esmaltadas quanto à resistência à abrasão fonte: ANFACER, 2004	12
Tabela 4 – Classes em ordem decrescente de resistência ao ataque químico fonte: ANFACER, 2004	13
Tabela 5 – Classes em ordem decrescente de resistência ao manchamento fonte: ANFACER, 2004	13
Tabela 6 - Distribuição granulométricos dois tipos de porcelanato após a primeira britagem (moinho de rolos).....	29
Tabela 7 - Distribuição granulométrica dos dois tipos de porcelanato após a segunda britagem (pulverizador de discos).	30
Tabela 8 - Análise de FRX das duas matérias primas estudadas.	32
Tabela 9 - Valores médios e desvios-padrão dos testes físicos e mecânicos.....	37
Tabela 10 - Classificação dos revestimentos cerâmicos fonte:ABNT – NBR-13817	39
Tabela 11 – Especificação dos Revestimentos Cerâmicos fonte: ABNT – NBR-13818	42

I INTRODUÇÃO

O setor de cerâmica para revestimento é responsável pela produção de materiais na forma de placas, usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, piscinas e bancadas de ambientes internos e externos, os quais recebem diversas designações, tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grés, lajota, piso, entre outras. Constitui um segmento da indústria de transformação inserido na área de materiais não-metálicos.

Por ser um segmento em expansão, o grupo dos revestimentos se destaca em relação aos outros setores cerâmicos pelo alto volume de consumo de matérias-primas. Segundo Motta et al (2002), mais de seis milhões de toneladas de matérias-primas são consumidos por ano pelo setor de revestimento. Tal consumo pode assim ser distribuído: 40-50% de argilas fundentes; 15-20% de argilas plásticas e caulim; 20-25% de outros minerais e rochas fundentes (filito, feldspato, talco, carbonatos etc.); e até 5% de quartzo.

Tecnicamente, as placas cerâmicas podem ser produzidas por distintas combinações de matérias-primas e processos de produção. Destacam-se nesse contexto, fabricações por via seca e via úmida, cujas representatividades para o setor brasileiro foram respectivamente de 73% e 27% (ANFACER, 2013).

No segmento de revestimento a grande revolução no setor deu-se com a concepção do grés porcelanato, produto que se difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico, o qual envolve uma queima em ciclos rápidos a temperaturas em torno de 1200-1250°C. (Nobrega et al, 2000)

Por ser o somatório de matérias-primas de alta qualidade, elevado grau de moagem, alto teor de fundentes e alta força de compactação, o processo de fabricação resulta em produtos de altíssima resistência à abrasão, resistência ao gelo, resistência aos ácidos e álcalis, uniformidade de cores, impermeabilidade, facilidade de manutenção, baixa densidade, menor espessura e maior resistência mecânica e amplas possibilidades de composições. (HECK, 1996).

O nome grés porcelanato derivou das seguintes terminologias:

- “grés”, que consiste em um material cerâmico com estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea.
- “porcelanato”, terminologia esta que se refere às características técnicas do produto, as quais se assemelham às da porcelana (Nóbrega et al, 2000).

Os porcelanatos são materiais compostos de argila e outras matérias-primas inorgânicas, sendo conformados geralmente por extrusão ou por prensagem segundo a NBR-13816, seguindo-se as etapas de secagem e queima à temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas. Quando sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao gelo. A placa não esmaltada pode ser polida apresentando superfícies que se aproximam dos mármore e dos granitos. Segundo a NBR-13816, o polimento é um acabamento mecânico aplicado sobre a superfície de um revestimento não esmaltado, resultando em uma superfície lisa, com ou sem brilho, não constituído por esmalte. Define-se esse polimento como a remoção, da ordem de décimos de milímetros, da camada superficial da placa. (OLIVEIRA, 1998).

O porcelanato é um produto de revestimento que apresenta excelentes características estéticas com altos valores de parâmetros de classificação, o que torna indicado para ambientes de alto tráfego, como, escolas, hospitais, shopping centers, supermercados, dentre outros. Devido à sua beleza e versatilidade na combinação de cores é indicado para ambientes residenciais onde o efeito estético é um importante requisito.

II OBJETIVO

II.1 Objetivo geral

A fim de se viabilizar o reaproveitamento desses resíduos, este estudo teve por objetivo desenvolver novos materiais cerâmicos e sua tecnologia de fabricação como alternativa de disposição final adequada para os cacos de porcelanatos gerados na sua aplicação ou remoção.

II.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar as propriedades químicas e minerais dos resíduos de porcelanato;
- Avaliar através de ensaios físicos-mecânicos as propriedades dos corpos cerâmicos obtidos com os resíduos de porcelanato;
- Caracterizar a formação de novas estruturas minerais obtidas após a sinterização.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 Parâmetros para classificação das placas cerâmicas

A Classificação normativa das placas cerâmicas tem como principal parâmetro a absorção de água. Entretanto, segundo a ANFACER, a correta especificação não deve ser baseada em uma única propriedade da placa cerâmica e sim em um conjunto de características técnicas que definem a sua utilização nos diferentes ambientes.

A Tabela 1 mostra a classificação baseada na absorção de água e resistência à flexão:

Tabela 1 – Classificação da cerâmica de revestimento | fonte: ANFACER, 2002

Produto	Grupos ISO 13006	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para E ≥ 7,5mm
Grés porcelanato	Ia	< 0,5	≥ 35	≥ 1300
Grés	Ib	0,5 a 3,0	> 30	> 1000
Semi-grés	Ila	3,0 a 6,0	≥ 22	≥ 100
Semi-poroso	Ilb	6,0 a 10,0	≥ 18	≥ 800
Poroso	III	10,0 a 20	> 15	≥ 600

Industrialmente, faz-se ainda uma distinção entre os porcelanatos não esmaltados, com absorção de água menor que 0,1%, e a classe dos porcelanatos esmaltados, com absorção menor que 0,5% de água.

A NBR-15463 estabelece as principais características técnicas para porcelanatos sendo subdivididos em duas categorias: técnico (não-esmaltado) e esmaltado. A Tabela 2 demonstra essa classificação:

Tabela 2 – Classificação dos porcelanatos | fonte: ABNT – NBR-15463

Propriedades Físicas	Unidades	Área do produto < 50		Área do produto > 50		
		cm ²		cm ²		
		Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado	
Absorção de H ₂ O	Média	%	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5
	Individual (máx)	%	0,2	0,6	0,2	0,6
Resistência à flexão	Média	MPa	≥ 45		≥ 45	≥ 37
	Individual (máx)	MPa	42		42	35
Carga de ruptura	E < 7,5 mm	N	≥ 1000		≥ 900	≥ 900
	E ≥ 7,5 mm	N	Não se aplica		≥ 1800	≥ 1500
Resistência à abrasão profunda		mm ²	≤ 140	Não se aplica	≤ 140	Não se aplica

Essa norma (NBR-15463) é específica para porcelanatos e determina, de forma a não deixar dúvidas, a classificação dos porcelanatos utilizando tanto parâmetros de propriedades físicas (absorção de água, resistência à flexão, à abrasão e carga de ruptura) quanto de propriedades químicas (resistência ao manchamento e aos agentes químicos). Na Tabela 2, E representa a espessura das placas.

III.2 Processamento de grés porcelanato

Na produção de revestimentos cerâmicos, um dos aspectos fundamentais são os baixos valores de porosidade do material produzido. Para isso, além das características das matérias-primas, as condições do processamento são também importantes. O Fluxograma da Figura 1 representa o processo de fabricação do porcelanato.

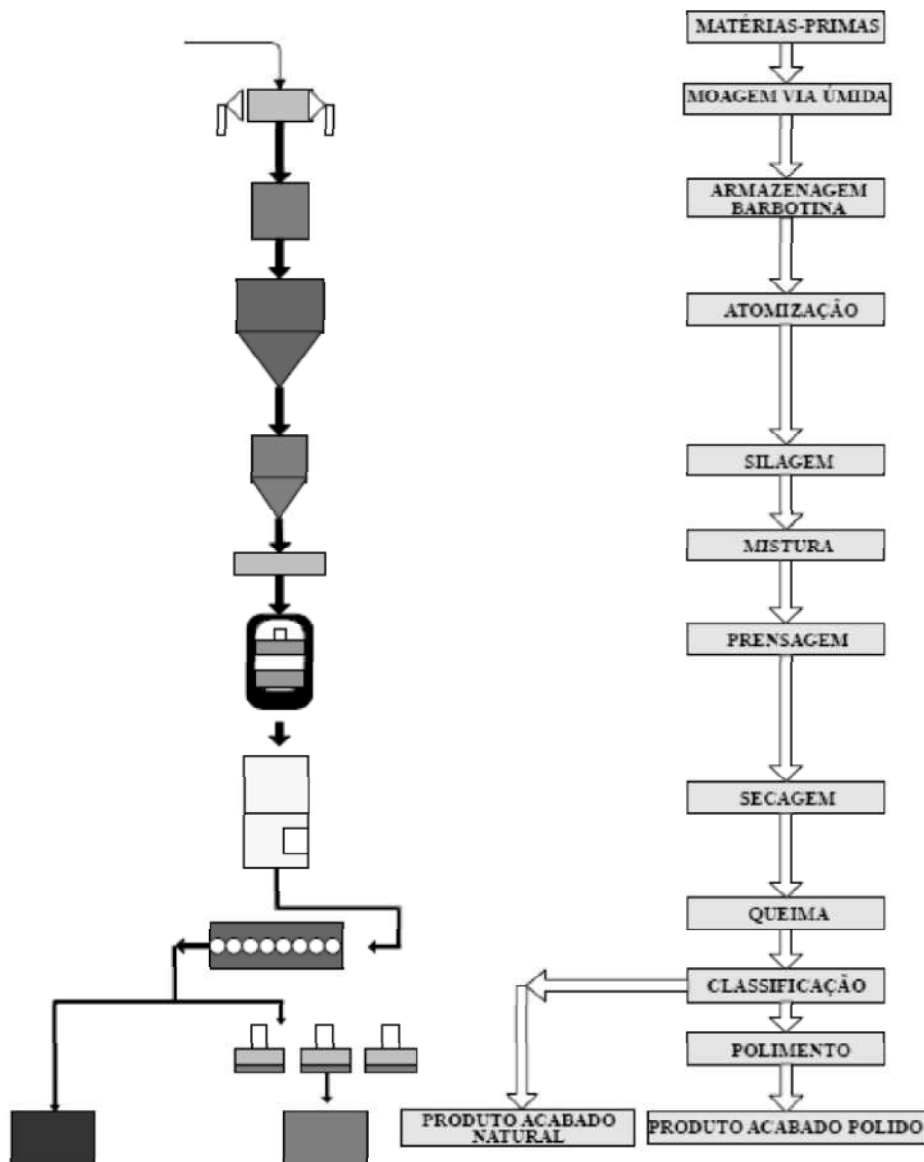


Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação de grés porcelanato | fonte: Heck, 1996

A partir das jazidas, as matérias-primas seguem para indústria cerâmica onde são estocadas em um local destinado para repouso e posterior utilização. Para que o produto final tenha uma boa qualidade, as matérias-primas são pesadas e cominuídas em moinhos de bolas. Após moagem, a barbotina, que é a definição do estado úmido das matérias-primas, é transferida para um tanque de agitação constante e bombeada para o atomizador. O pó atomizado, após repouso, passa pela etapa de prensagem onde ele adquire o formato da peça cerâmica. Esta peça segue o processo passando pelas etapas de secagem,

decoreção, queima, classificação, polimento, e expedição. Um controle rigoroso em cada etapa irá influenciar nas propriedades do produto final.

III.2.1 Moagem

Para atender aos parâmetros de granulometria das massas para porcelanato, é necessário que as matérias-primas estejam com tamanho de partículas de 325 mesh em média, ou seja, passante na peneira com abertura de malha de 44 μm . (BIFFI, 2002).

A moagem das matérias-primas é, então, indispensável. (DUTRA, 2010). A moagem é uma etapa crítica onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantir as condições de compactação e características do produto pós-queima. A moagem das matérias-primas pode ser realizada em presença de água ou não, sendo classificada por "via úmida" ou "via seca", respectivamente. A moagem via úmida é a que apresenta melhor resultado.

Ao final da moagem via úmida, obtém-se uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, a barbotina, com conteúdo de água que varia em função do tipo de material. Esse teor gira em torno de 30 a 40%. Para a eliminação dessa água pode-se fazer uso de um atomizador. (SAINZ apud MORAES, 2007).

III.2.2 Atomização

Consiste na transformação da barbotina em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida. O produto resultante pode ser em forma de pó, grânulos ou aglomerados de grânulos menores. A forma destas partículas depende muito das propriedades físicas e químicas da suspensão, das características do atomizador e das condições de operação. (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A operação de atomização consiste basicamente de três etapas: formação das gotículas, secagem das gotículas em ar quente e transporte e separação do pó seco. A secagem ocorre enquanto a gotícula está suspensa no ar. O pó atomizado é armazenado em silos por um tempo suficiente para homogeneização da umidade. (ROSSO et al., 2005).

III.2.3 Silagem

Após a etapa de atomização, a massa deve ser mantida em repouso, por tempos não inferiores a 36 horas, com a intenção de se garantir a homogeneização da umidade. (FONSECA, 2000).

III.2.4 Mistura

Depois da etapa de silagem, diferentes pós atomizados são misturados em proporções específicas para a obtenção das várias formulações produzidas.

III.2.5 Prensagem

Nesta etapa, o pó é compactado em prensas hidráulicas com objetivo de dar forma à peça, e, ao mesmo tempo, eliminar os vazios intergranulares. Segundo a NBR-13816, prensagem é o processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo é conformado em prensas a partir de uma mistura finamente moída.

A operação de prensagem tem seu início com o preenchimento do molde com o pó, que pode sofrer ou não a adição de um aglutinante ou lubrificante. Em seguida é feita a compactação da massa e, por fim, a peça é extraída do molde já no formato desejado. Nesse processo não há deformação plástica. As pressões comumente utilizadas nas operações de prensagem podem variar de 20 MPa (204 kgf/cm²) a 200 MPa (2040 kgf/cm²). Em geral, materiais mais duros requerem maiores pressões de conformação. Segundo Heck (1996), a pressão para compactação de uma massa de grés porcelanato varia de 40 a 50 MPa, requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5 toneladas.

A variação experimentada pela compactidade e pela estrutura porosa da massa durante a operação de prensagem, assim como a microestrutura resultante da peça, depende do comportamento mecânico dos grânulos e das características estruturais das partículas (forma, tamanho e distribuição). A velocidade com que a carga é aplicada, bem como o tempo de permanência na carga máxima, exerce um grande efeito na recuperação elástica e na saída de gases que ocorre durante a compactação, praticamente não exercendo

influência sobre a compacidade em si e nem sobre a microestrutura da peça resultante. (ALBARO, 2001).

III.2.6 Secagem

Antes de ir ao forno, as peças de porcelanato passam por um processo de secagem, cujo objetivo é eliminar ao máximo a umidade anteriormente necessária na fase de compactação. Esta operação é considerada aparentemente simples. A evaporação da umidade residual da massa é suficientemente evidente e controlável. A secagem deve ser controlada de modo a permitir a saída lenta (em escala industrial) da água livre, controlando, assim, a fissuração por secagem. Nesta fase, verifica-se um aumento de resistência mecânica da peça cerâmica atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumentam as forças de ligação entre elas. (FONSECA, 2000).

III.2.7 Queima

O objetivo da queima é consolidar o formato definido pela operação de conformação. A queima, em porcelanatos, é o processo de aquecimento das peças em temperaturas usuais entre 1190 e 1230 °C.

Entre as temperaturas 250 a 300°C ocorre a liberação das oxidrilas dos hidróxidos. Entre as temperaturas 400 a 650°C, ocorre a eliminação da água de constituição, ou estrutural, dos diversos minerais argilosos. (SANTOS, 1989 e DUTRA, 2010).

A partir dos 900 °C começa a ocorrer a sinterização, ou seja, reações entre os elementos constituintes das matérias-primas, promovendo a formação de novas fases. Durante este aquecimento ocorre a vitrificação das substâncias fundentes, com a formação de fase líquida que, além de penetrar por capilaridade nos poros preenchendo-os ou isolando-os (levando a uma maior densificação), permite melhor reatividade dos elementos durante a sinterização. (SANTOS, 1989).

A metacaulinita aquecida a 980 °C se decompõe em espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio amorfos, continuando se aquecendo produzem dois tipos de mulita. A mulita primária entre 1150 °C e 1250 °C, e a mulita secundária que

nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio amorfo. (RETRESPO, 2003)

A temperatura de sinterização máxima é de aproximadamente 1300 °C, onde todas as reações possíveis ocorrem durante a queima de placas cerâmicas de revestimento.

A queima é feita em forno a rolos, com ciclos que variam de 45 minutos para queima de formatos de pequenas dimensões, aos 90 minutos necessários aos formatos de grandes dimensões com elevada espessura. (BIFFI, 2002)

A curva de queima deve ser ajustada de modo que a taxa de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior. Dessa forma, evita-se o aparecimento de tensões internas entre diferentes regiões de uma mesma peça que estejam a temperaturas diferentes, tal como o centro e a superfície, o que poderia levar à deformação da peça ou até mesmo ao aparecimento de trincas.

Este problema é mais crítico em peças em que há diferentes espessuras de parede e/ou o ciclo de queima é relativamente curto, pois a condutividade térmica dos materiais cerâmicos é relativamente baixa e a porosidade característica dos corpos verdes a torna ainda mais baixa. (MARINO, 1998)

Durante a sinterização de pós finos ocorrem três grandes alterações: aumento no tamanho de grão; mudança no formato dos poros; diminuição no tamanho e na quantidade de poros.

III.2.8 Polimento

Após a queima, o porcelanato pode ser submetido ou não a uma etapa de acabamento superficial ou polimento. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimentos, pois além do efeito estético facilita também a limpeza (HECK, 1996).

O processo de polimento, que é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos, utiliza um equipamento dotado de várias cabeças polidoras compostas de materiais abrasivos, que em contato com as peças em alta rotação e velocidade controlada, em presença da água, executam o polimento. À medida que a peça passa pela máquina, os abrasivos usados

apresentam uma granulometria gradativamente mais fina, até conseguir o resultado (brilho) desejado. (ROSSO et al., 2005).

III.2.9 Esmaltação

As características mais importantes dos esmaltes para o grés porcelanato podem ser resumidas nos seguintes pontos: elevada resistência à abrasão, baixa permeabilidade, boa limpabilidade e ausência de chumbo ou de substâncias contaminantes em geral. O esmalte é aplicado sobre superfícies estruturadas, isto é, que foram modeladas durante a prensagem. A aplicação do esmalte pode ser feita a úmido ou então a seco, através do uso de granilhas coloridas em fusão, para garantir uma ampla gama de cores. Uma adequada coloração do suporte permite obterem-se contrastes de alto valor estético entre a massa de fundo e os esmaltes, obtendo superfícies rústicas. (BIFFI, 2002).

III.3 Caracterização do grés porcelanato

III.3.1 Absorção de água

O grés porcelanato, é o produto caracterizado pelos valores mais baixos de absorção de água, valores inferiores a 0,5%. A extrema compacidade é a consequência de uma queima a alta temperatura durante a qual o material sofre uma retração dimensional bastante elevada, fazendo-se notar o alto grau de gresificação e o desenvolvimento de fase vítrea no decorrer da queima. (BIFFI, 2002).

III.3.2 Resistência à flexão

Devido à compactação do grés porcelanato, os níveis de resistência à flexão são altos. As espessuras mais difundidas para o grés porcelanato são de 8 a 10 mm, contudo, para usos particulares, as espessuras também podem variar entre 15 e 20 mm. Os valores da carga de ruptura ocorrem em torno de 200 a 250 kg. O valor médio da resistência mecânica à flexão, segundo a norma Europeia UNI EM 100, é $MRF \geq 27 \text{ MPa}$, para um revestimento prensado e com $AA < 0,5\%$. (BIFFI, 2002).

III.3.3 Avaliação microestrutural

As placas cerâmicas de grés porcelanato são caracterizadas por uma microestrutura densa, com baixa porosidade e em grande parte fechada. As fases cristalinas estão representadas fundamentalmente por grânulos residuais de quartzo e por pequenos cristais de mulita inclusos em uma fase amorfa vítrea. Nestes produtos completamente vitrificados, a porosidade é muito baixa (0,1% de absorção de água, 0,5% como intrusão de mercúrio) e por poros relativamente grandes (1 a 10 mm). A porosidade fechada está em torno de 6% com dimensões dos poros tendencialmente maiores do que aqueles dos poros abertos. (BIFFI, 2002).

III.3.4 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão representa a oposição ao desgaste superficial dos esmaltes das placas cerâmicas causado pelo movimento de pessoas ou objetos, inerente, portanto, somente aos pisos. (ANFACER, 2004).

Para produtos esmaltados, o método PEI (Instituto de Esmalte para Porcelana) prevê a utilização de um aparelho que provoca a abrasão superficial por meio de esferas de aço e materiais abrasivos. Na Tabela 3, verificam-se os grupos do PEI.

Tabela 3 – Classificação de placas cerâmicas esmaltadas quanto à resistência à abrasão

| fonte: ANFACER, 2004

Grupo	Resistência à abrasão
0	Baixíssima
1 / PEI-1	Baixa
2 / PEI-2	Média
3 / PEI-3	Média alta
4 / PEI-4	Alta
5 / PEI-5	Altíssima e sem mancha

III.3.5 Resistência ao gelo

A resistência ao gelo em placas cerâmicas de grés porcelanato é definida quando a água não consegue penetrar no interior e não se estabelece o mecanismo de expansão devido à transformação da água em gelo. Isso é

uma característica importante em placas cerâmicas destinadas aos terraços, fachadas e sacadas em regiões com temperaturas baixas e em câmaras frigoríficas. (ANFACER, 2004).

III.3.6 Resistência química ao manchamento

É a capacidade que a superfície da placa tem de não alterar sua aparência quando em contato com determinados produtos químicos ou agentes manchantes. O resultado do ensaio permite alocar o produto em uma classe de resistência para cada agente manchante ou para cada produto químico especificado na norma. (ANFACER, 2004).

A resistência ao manchamento está associada tanto com o volume da porosidade fechada, como também a distribuição de tamanhos desta porosidade. Poros com tamanho da ordem de 30 a 60 µm tem o manchamento acentuado. Seguem as Tabelas 4 e 5 com as classes conforme resistência química e ao manchamento, respectivamente.

Tabela 4 – Classes em ordem decrescente de resistência ao ataque químico | fonte: ANFACER, 2004

Resistência ao ataque químico	
Classe A	Ótima resistência a produtos químicos
Classe B	Ligeira alteração de aspectos
Classe C	Alteração de aspectos bem definido

Tabela 5 – Classes em ordem decrescente de resistência ao manchamento | fonte: ANFACER, 2004

Resistência ao manchamento	
Classe 5	Máxima facilidade de remoção da mancha
Classe 4	Mancha removível com produtos de limpeza fracos
Classe 3	Mancha removível com produtos de limpeza forte
Classe 2	Mancha removível com ácido clorídrico / acetona
Classe 1	Impossibilidade de remoção da mancha

III.3.7 Módulo de elasticidade

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. É uma propriedade intrínseca dos materiais que depende da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas). Este módulo é representado pela razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material. A tensão é uma força ou carga por unidade de área que é aplicada sobre um material. Assim, o módulo de Young em Pascal é calculado pela divisão da tensão aplicada sobre a deformação elástica longitudinal no corpo de prova.

III.4 A indústria de cerâmica para revestimento

Apesar do mercado mundial não ter se recuperado da crise que atingiu a economia global em 2008, o setor de revestimento cerâmico continua crescendo e os principais produtores podem ser visualizados na Figura 2.

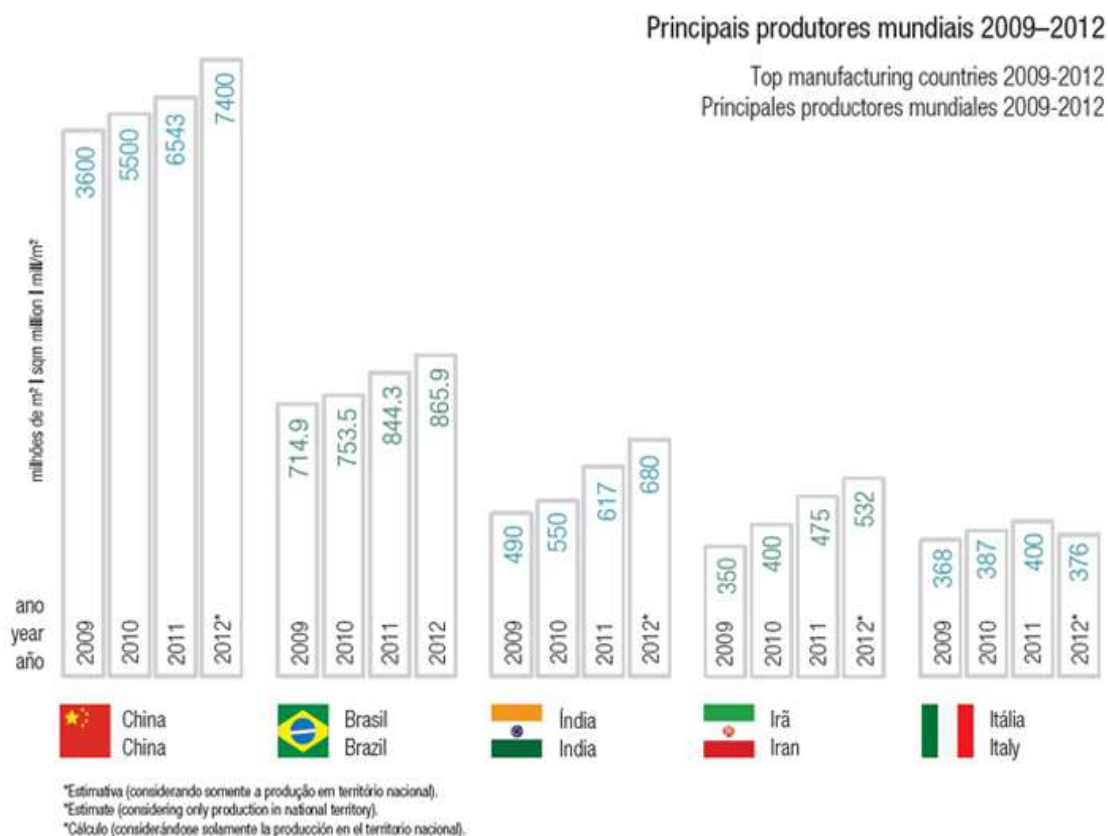


Figura 2 – Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico | fonte: ANFACER, 2013

No mercado mundial, pode-se destacar a inclusão de novos países (Índia e Irã), na categoria tanto de produtores como de consumidores de revestimentos cerâmicos, integrando o grupo dos principais produtores do segmento, tendência que vem ocorrendo nos últimos anos.

A disseminação do uso de cerâmica em diferentes aplicações e ambientes e a crescente incorporação de conceitos de sustentabilidade no setor contribuem para alavancar o aumento do consumo como mostra a Figura 3.

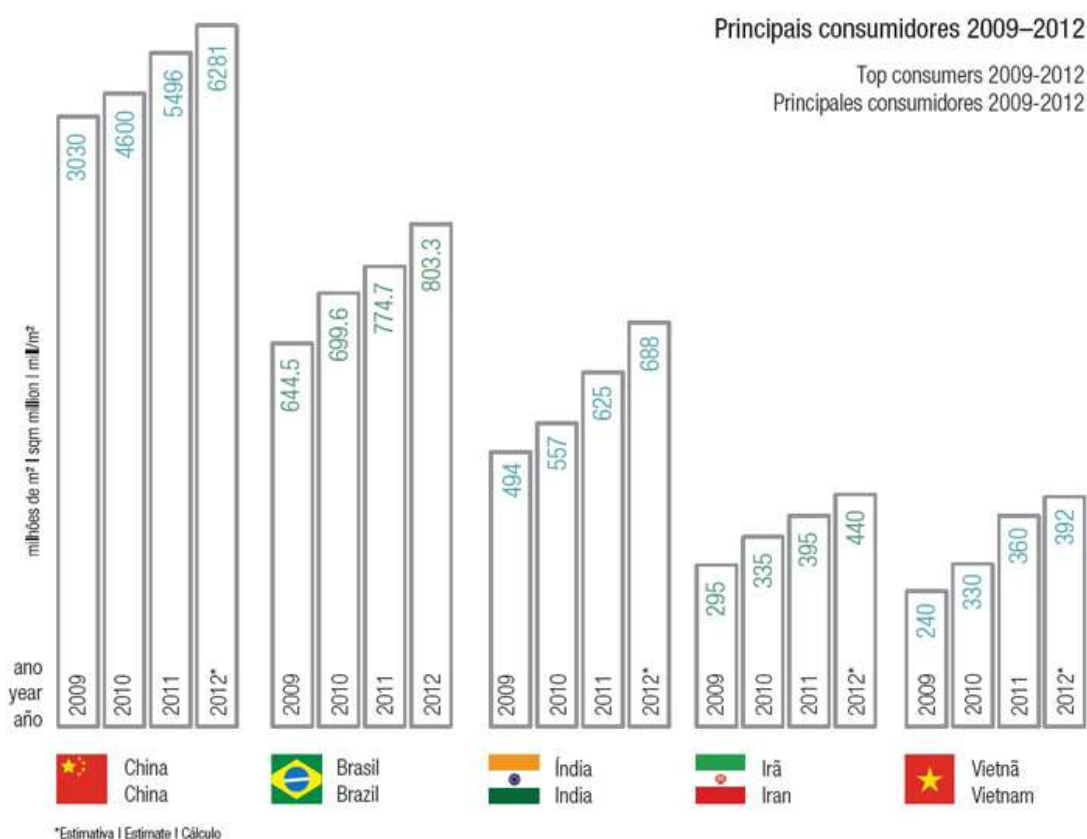


Figura 3 – Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico | fonte: ANFACER, 2013

O Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de revestimento, ficando atrás apenas da China. O setor tem crescido constantemente e ultrapassando produtores tradicionais como a Itália e a Espanha. Em 2012, foram produzidos 865,9 milhões de metros quadrados para uma capacidade instalada de 1004 milhões de metros quadrados.

As vendas totais atingiram 862,1 milhões de metros quadrados, sendo 803,3 milhões de metros quadrados vendido no mercado interno e 58,8 milhões de metros quadrados exportados, como mostram os gráficos da Figura 4.



Figura 4 – Vendas para o mercado interno e produção brasileira de revestimento cerâmico | fonte: ANFACER, 2013.

O setor cerâmico tem por objetivo fornecer insumos para as indústrias de energia, metal-mecânica e, principalmente, a indústria da construção de imóveis residenciais, comerciais ou governamentais, sendo, portanto, fornecedor de materiais para a indústria da construção civil. A grande cadeia da construção civil é formada por 61,2% construção e 18% pela indústria de materiais.

Segundo PUGA e BORÇA até 2014 serão investidos cerca de 140 bilhões no setor de infraestrutura energética e de construção (Copa do Mundo e Olimpíadas), que demandarão produtos das indústrias de cerâmicas, alavancando em conjunto com a Construção Civil, o crescimento do setor cerâmico no Brasil. (SEBRAE, 2013).

Ainda conforme a ABCERAM, na cerâmica de revestimento, cuja produção está ao redor de 870 milhões de metros quadrados, é estimado um

consumo ao redor de 12 milhões de toneladas por ano (tpa) de matérias-primas, compreendendo as seguintes substâncias minerais: argilas comuns fundentes (40 a 50%), argilas plásticas (15 a 20%), fundentes feldspáticos e filito (20 a 25%), outros fundentes - carbonatos, talco (5 a 10%). (SEBRAE, 2013).

Com o mercado de revestimento cerâmico em plena ascensão alavancado pela indústria da construção civil, e sendo esse um grande consumidor de recursos naturais e energéticos, além de gerador de resíduos, a indústria da construção civil busca, cada vez mais, adotar práticas e processos produtivos que visam a sustentabilidade. A conscientização ambiental faz com que empresas produtoras ou não se mobilizem em favor do meio ambiente e busquem soluções para interagir com ele, agregando suas características à produção, sem prejuízo das partes. Esta busca pela melhoria da qualidade ambiental está intimamente relacionada à redução de resíduos gerados pela atividade industrial.

As indústrias cerâmicas, nos processos de preparação de massas, preparação de esmaltes e a linha de esmaltação, geram considerável quantidade de emissões, efluentes e resíduos que levam à necessidade de investimentos em vários equipamentos de tratamento e/ou destinação adequada. Os efluentes são tratados em ETE, de onde resulta o lodo que, após ser prensado em filtro-prensa, é compactado em blocos chamados de torta de lodo ou apenas torta. Para esses resíduos existe uma série de pesquisas na tentativa de encontrar uma alternativa viável ao seu descarte correto e reaproveitamento. No entanto o descarte adequado dos resíduos de revestimento cerâmico tem sido muito pouco feito e o segmento da reciclagem de resíduos da construção e demolição no Brasil ainda é incipiente.

IV MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 Materiais utilizados

Para a realização da parte experimental desta pesquisa foram utilizadas as seguintes matérias primas:

- Resíduos de Porcelanato Esmaltado;
- Resíduos de Porcelanato Polido.

As Figuras 5 e 6 mostram exemplos dos materiais utilizados.

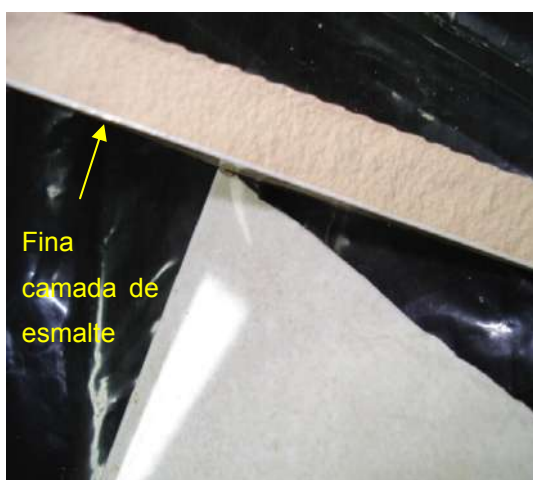


Figura 5 – Amostra de Porcelanato Esmaltado



Figura 6 – Amostra de Porcelanato Polido

IV.2 Tratamento dos Resíduos

O grés porcelanato é o produto de revestimento cerâmico mais avançado no mercado de pisos de alta qualidade, isto se deve a alta qualidade de matérias-primas utilizadas e do processamento cerâmico nas etapas de sua fabricação.

Os resíduos foram coletados de forma aleatória e separadamente de obras realizadas no Centro de Tecnologia da UFRJ, em fragmentos de tamanhos variados sendo inicialmente submetidos a processos mecânicos de quebra e moagem.

Com esta finalidade foi utilizado um britador de rolos e em seguida um pulverizador de disco ambos da marca DENVER e localizados no

Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química. Esses equipamentos estão ilustrados nas Figuras 7, 8, 9 e 10.



Figura 7 – Britador de Rolos



Figura 8 – Britador de Rolos



Figura 9 – Pulverizador de Discos



Figura 10 – Pulverizador de Discos

Ao final de cada etapa de cominuição, realizou-se uma análise granulométrica dos materiais. A análise granulométrica fornece a distribuição percentual, em peso, dos tamanhos dos grãos que constituem o material.

O processo de moagem iniciou-se com quebra manual com auxílio de martelo com a finalidade de adequar os resíduos à abertura de alimentação do britador de rolos. Após a etapa de britagem, foi realizada uma análise granulométrica do material utilizando para isto um rot-up MARCONI localizado no Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química, com jogo de peneiras ABNT de 10, 14, 20 e 25 mesh. Em seguida, o resíduo foi cominuído no pulverizador de disco e novamente classificados granulometricamente, com jogo de peneiras ABNT de 60, 80, 100, 120, 200 mesh.

O rot-up acoplado a um desses jogos de peneiras encontra-se ilustrado na Figura 11.



Figura 11 – Rot-up com jogo de peneiras

IV.3 Caracterização Mineralógica das Matérias-Primas

Após a cominuição, foram realizadas as etapas de caracterização mineralógica das duas matérias-primas. Empregou-se métodos físicos de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As mesmas técnicas foram utilizadas na caracterização do material após a etapa de queima.

IV.3.1 Análise Química por Fluorescência de Raios-X(FRX)

O princípio da técnica consiste em transições eletrônicas, onde os elétrons das camadas mais externas dos átomos, quando atingidos por radiação, são expulsos, fazendo com que os átomos se ionizem. Ocorrem, então, transições entre camadas dentro dos íons formados, fazendo com que os mesmos emitam raios-X, cuja intensidade é caracterizada para cada elemento existente.

O espectro assim obtido por indutância em certa amostra será interpretado. Esse espectro obtido é a fluorescência de raios-X e a intensidade do espectro é proporcional à quantidade do elemento presente. Esta técnica foi utilizada para a determinação dos teores dos elementos na forma de óxidos.

Foi realizada em espectrômetro de fluorescência de Raios-X RIGAKU do laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE, UFRJ.

IV.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X possibilita identificar as estruturas cristalinas presentes na amostra analisada. Consiste em um tubo emissor de Raios-X, uma câmara circular onde se deposita a amostra (goniômetro) e um receptor que detecta os raios difratados. Durante a realização da análise, enquanto uma camada fina e homogênea de pó gira no centro do goniômetro, um feixe de Raios-X de comprimento de onda conhecido (λ) incide sobre a mesma, causando uma variação do ângulo de incidência (θ). Este feixe se difrata e é refletido com um ângulo específico e determinado para cada retículo cristalino, gerando-se um difratograma correspondente. Realizaram-se análises variando o ângulo de incidência entre 2° a 80° (2θ). O equipamento utilizado foi um Difratômetro de Raios-X (RIGAKU, modelo MiniFlexIII), do Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Macromoléculas.

IV.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização desta técnica permite realizar um estudo das características superficiais e da morfologia das partículas. Quando uma radiação é empregada para iluminar um objeto, o valor limite do poder de resolução é definido pelo comprimento de onda da radiação. No microscópio eletrônico, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons altamente energético, permitindo, portanto, um poder de resolução bem mais elevado que na microscopia ótica.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura JSM 6460 LV JEOL do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica / COPPE. O microscópio possui um sistema de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer), que atua de forma similar à análise de Fluorescência de Raios-X, permitindo a identificação dos elementos químicos presentes na amostra de forma pontual. Assim, selecionando-se diferentes pontos da superfície gerada na tela pelo MEV, é possível se realizar um mapeamento da distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra analisada.

IV.4 Preparo dos Corpos de Prova e Ensaio de Queima

Com a finalidade de verificar a possibilidade de usar o resíduo como matéria-prima na preparação de um material cerâmico, foram preparados corpos de prova com resíduo de porcelanato esmaltado e outros com porcelanato polido.

Para a preparação de cada corpo de prova, pesou-se uma massa de 20 gramas do material cominuído e, com a ajuda de um graal e um pistilo, foi adicionada a essa massa uma quantidade de água suficiente para tornar o material moldável, sem torná-lo excessivamente molhado. O método utilizado para a determinação correta da proporção de porcelanato:água para cada um dos tipos de peça produzida (de PE e de PP) foi de tentativa e erro. A homogeneização da mistura foi feita manualmente.

As misturas preparadas foram conformadas através de compactação (prensagem) em uma matriz retangular de aço inox ilustrada na Figura 12, com medidas de 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e 5 mm de espessura, sob uma pressão de 200 kgf/cm² conforme aplicado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (SANTOS, 1989) conferindo uma maior estabilidade dimensional à peça cerâmica.



Figura 12 – Matriz retangular de aço inox utilizada na compactação dos corpos de prova.

Para a aplicação da pressão de 200 kgf/cm^2 necessária para a conformação das peças, foi utilizada uma prensa pertencente ao Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química aplicada sobre a matriz de aço inox. As Figuras 13 e 14 representam ilustrações dessa prensa.



Figura 13 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova



Figura 14 - Prensa utilizada na conformação dos corpos de prova

Os corpos de prova recém-preparados foram colocados para secar em estufa à temperatura de $40 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, para que ocorresse a perda de umidade, passando a ser denominados, então, de corpos verdes. As dimensões largura (L_1), Comprimento (C_1) e Espessura (E_1) dos corpos verdes foram determinadas através das médias das medições dessas dimensões em diferentes pontos do corpo verde formado, conforme o esquema da Figura 15.

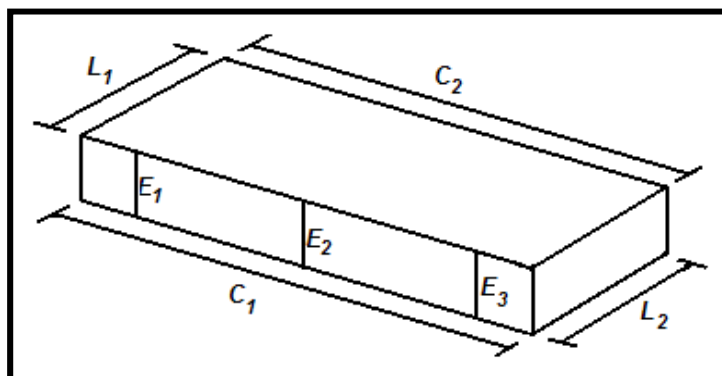


Figura 15 - Pontos estabelecidos para a determinação das dimensões dos corpos

Em seguida, os corpos verdes foram colocados em forno elétrico para serem calcinados na temperatura previamente determinada de 1200°C durante

o período de 2 horas. Após o resfriamento por convecção natural dos corpos de prova calcinados, foi realizada a pesagem dos corpos (P_S) além de nova medição das dimensões largura (L_F), comprimento (C_F) e espessura (E_F) dos mesmos, seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente.

IV.5 Caracterização física e mecânica dos corpos de prova

IV.5.1 Avaliação da Retração Linear (RL)

A retração linear é um processo físico que ocorre naturalmente em materiais cerâmicos quando expostos a altas temperaturas, dependendo, assim, da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima. O volume do corpo cerâmico é o resultado da soma do volume das partículas sólidas com os interstícios e poros existentes entre as mesmas.

Durante o processo de queima do corpo verde, ocorre uma fusão parcial de alguns componentes menos refratários presentes no material cerâmico. As altas temperaturas possibilitam ainda a redução da viscosidade da fase líquida formada nessa fusão, o que favorece o escoamento desses líquidos para o interior dos poros e interstícios da matriz cerâmica, compactando a peça cerâmica por redução do volume de poros e, por consequência, gerando a retração linear.

Neste estudo, a retração linear foi obtida como uma função da maior dimensão das peças, o comprimento, pois esta é a dimensão que apresenta maior alteração de valor após a queima, possibilitando uma melhor avaliação dos resultados. É calculada conforme a equação (1):

$$RL (\%) = \left(\frac{C_I - C_F}{C_I} \right) * 100$$

Equação (1)

Onde:

C_I – Comprimento inicial do corpo de prova, antes da queima (cm);

C_F – Comprimento final do corpo de prova, depois da queima (cm).

IV.5.2 Ensaio de absorção de água (AA)

A absorção de água do material cerâmico é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material.

Sua determinação é feita medindo-se o peso do corpo de prova seco e em seguida mergulhando-o em água por 24 horas, período no qual a água inunda os poros abertos. Após este período, a amostra é suspensa e a água que escorre em sua superfície é ligeiramente seca. O percentual de água absorvida é determinado através da equação (2):

$$AA (\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_S} \right) * 100$$

Equação (2)

Onde:

P_U – Peso do corpo de prova úmido (em g);

P_S – Peso do corpo de prova seco (em g).

IV.5.3 Ensaio de porosidade aparente (PA)

A Porosidade Aparente é definida como o percentual volumétrico de porosidade aberta existente no corpo de prova. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo a equação (3):

$$PA(\%) = \left(\frac{P_U - P_S}{P_U - P_I} \right) * 100$$

Equação (3)

Onde:

P_U – Peso do corpo de prova úmido (em g);

P_S – Peso do corpo de prova seco (em g);

P_I – Peso do corpo de prova imerso em água (em g).

O peso imerso (P_i) foi obtido através de uma balança hidrostática, conforme está ilustrado na Figura 16.



Figura 16– Aparelho do Princípio de Arquimedes utilizado no estudo

A porosidade final do produto é influenciada pela porosidade inicial do material recém-formado, verde, seco, da formação da fase líquida na queima e do rearranjo das fases cristalinas. O aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminuindo a sua resistência mecânica, por potencializar o surgimento de falhas no material. Uma propriedade bastante relacionada com a porosidade é a absorção de água.

IV.5.4 Densidade (D)

Densidade (D) do corpo de prova foi determinada utilizando a equação (4):

$$D = \frac{PA}{AA}$$

Equação (4)

Onde:

PA – Porosidade aparente do corpo de prova (em %);

AA – Absorção de água do corpo de prova (em %).

O aumento da densidade durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que, ao se deformarem, passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles.

IV.5.5 Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A Tensão de Ruptura à Flexão é um ensaio destrutivo que visa determinar a resistência à tensão aplicada de forma pontual no centro de uma peça de dimensões conhecidas apoiada em dois pontos. Essa propriedade indica a capacidade do material de suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras e é importante conhecer esta propriedade para facilitar o manuseio da peça cerâmica.

A Tensão de Ruptura à Flexão do corpo de prova indica a sua capacidade de suportar esforços exercidos por cargas que possam levar a rupturas, esmagamento ou quebras, sendo obtida por meio de ensaio experimental e calculada através da equação (5), apresentada pela NBR-13818 anexo C:

$$TRF \left(\frac{kgf}{cm^2} \right) = \frac{3 * P * b}{2 * L * E^2}$$

Equação (5)

Onde:

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

b – Distância entre os apoios do corpo de prova (em cm);

L – Largura do corpo de prova (em cm);

E – Espessura do corpo de prova (em cm).

Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura máxima (ideal), ocorre modificação das fases cristalinas da argila.

Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e, com isso, a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida) e a consolidação do material através da formação de uma estrutura que, em processo de resfriamento, se torna rígido e com mais resistência que o material seco.

Para a obtenção dos valores de TRF dos corpos de prova preparados, utilizou-se a máquina de ensaio universal, modelo DL-2000, da EMIC, localizada no Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química, que está ilustrada nas Figuras 17 e 18.



Figura 17 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC



Figura 18 – Máquina de ensaio universal DL-2000 da EMIC

V RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Caracterização dos resíduos utilizados

V.1.1 Análise Granulométrica

A caracterização preliminar dos resíduos teve início com a análise granulométrica dos materiais utilizados nessa pesquisa. Para isso foi utilizado um britador de rolos da marca DENVER. As Figuras 19 e 20 representam a granulometria dos materiais após a britagem.



Figura 19 – Porcelato Esmaltado após a etapa de britagem



Figura 20 – Porcelanato Polido após a etapa de britagem

A Tabela 6 apresenta as médias de três ensaios para ambas as matérias primas após a primeira etapa da cominuição, no britador de rolos.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica dos dois tipos de porcelanato após a primeira britagem (moinho de rolos).

<i>Peneira (mesh)</i>	<i>Diâmetro(mm)</i>	<i>% retido PE</i>	<i>% acumulado PE</i>	<i>% retido PP</i>	<i>% acumulado PP</i>
10	2	27,57	27,57	65,36	65,36
14	1,41	15,32	42,89	10,67	76,04
20	0,84	16,52	59,41	9,10	85,14
25	0,71	4,81	64,22	2,72	87,86
Fundo	< 0,71	36,37	100,59	12,21	100,07

Os resultados acima mostram que o britador de rolos atuou de forma mais eficiente sobre o Porcelanato Esmaltado do que sobre o Porcelanato Polido e a granulometria do primeiro se tornou mais fina do que a do segundo.

Isso pode ser evidenciado, principalmente, nas frações mássicas de topo e de fundo das peneiras. Nos ensaios com o Porcelanato Esmaltado, houve uma retenção muito menor de partículas grossas (topo) e muito maior de partículas finas (fundo). Esse fato pode evidenciar uma maior dureza do grão do material polido em relação ao esmaltado.

Após esse ensaio, o material resultante da primeira britagem seguiu para a segunda etapa de cominuição no pulverizador de discos. O resultado da pulverização está ilustrado nas Figuras 21 e 22:



Figura 21 – Porcelanato Esmaltado após a etapa de pulverização



Figura 22 - Porcelanato Polido após a etapa de pulverização

Após a passagem pelo pulverizador, ambos os resíduos foram alimentados no conjunto de peneiras e as médias dos percentuais obtidos em três ensaios encontram-se demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Distribuição granulométrica dos dois tipos de porcelanato após a segunda britagem (pulverizador de discos).

<i>Peneira (mesh)</i>	<i>Diâmetro(mm)</i>	<i>% retido PE</i>	<i>% acumulado PE</i>	<i>% retido PP</i>	<i>% acumulado PP</i>
60	0,25	48,67	48,67	37,93	37,93
80	0,177	8,06	56,73	13,08	51,01
100	0,149	7,11	63,84	7,58	58,59
120	0,125	8,52	72,36	6,30	64,89
200	0,074	11,70	84,06	10,60	75,49
Fundo	< 0,074	15,64	99,70	24,21	99,70

Através da Tabela 7, é possível verificar-se que as distribuições granulométricas de ambos os tipos de porcelanato são similares. Apesar de o Porcelanato Polido apresentar-se ligeiramente mais fino, ambos apresentam uma dispersão granulométrica bastante homogênea para a faixa de peneiras apresentada. A partir desses resultados, acredita-se que, por possuírem distribuições granulométricas tão similares, a granulometria da matéria-prima não seja um fator determinante para as possíveis diferenças das propriedades físicas e mecânicas do material produzido. Os resíduos apresentaram uma granulometria continua com um grande percentual de partículas com diâmetro maior que 0,074mm.

Nenhuma faixa granulométrica foi selecionada para o prosseguimento das análises. Em todos os procedimentos a seguir, foi utilizado o material resultante dessa pulverização, homogeneamente misturado.

V.1.2 Caracterização mineralógica

Conforme descrito no capítulo anterior, a caracterização mineralógica das matérias-primas foi realizada através das técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir:

V.1.2.1 Análise por fluorescência de Raios-X

A Tabela 8 traz os resultados obtidos na análise de FRX para as duas matérias-primas estudadas:

Tabela 8 - Análise de FRX das duas matérias primas estudadas.

<i>Componente</i>	<i>% massa PE</i>	<i>% (massa) PP</i>
SiO ₂	62,013	69,608
Al ₂ O ₃	23,212	20,125
CaO	7,467	0,624
Fe ₂ O ₃	1,901	1,472
K ₂ O	1,909	2,899
TiO ₂	0,568	0,252
SO ₃	0,093	0,027
MgO	0,620	0,038
Na ₂ O	1,350	3,720
P ₂ O ₅	0,078	0,094
ZrO ₂	0,423	0,380
MnO	-	0,038
SrO	0,037	0,008
ZnO	0,318	0,380
Rb ₂ O	0,011	0,026
CuO	-	0,013

Os valores apresentados na Tabela 8 mostram que os dois tipos de porcelanato são compostos basicamente por alumina e sílica, uma vez que mais de 85% da composição dos dois materiais correspondem a esses minerais, que são os minerais mais comumente presentes em materiais argilosos e cerâmicos.

Além disso, os percentuais de ferro e sulfato mostraram-se baixos para os dois materiais, o que é um dado importante já que esses componentes são consideradas contaminantes para a produção de porcelanatos. Portanto, a composição apresentada pela análise de FRX está de acordo com o esperado para este material.

V.1.2.2 Análise por Difração de Raios-X

Os resíduos de porcelanato apresentaram os difratogramas descritos na Figuras 23.

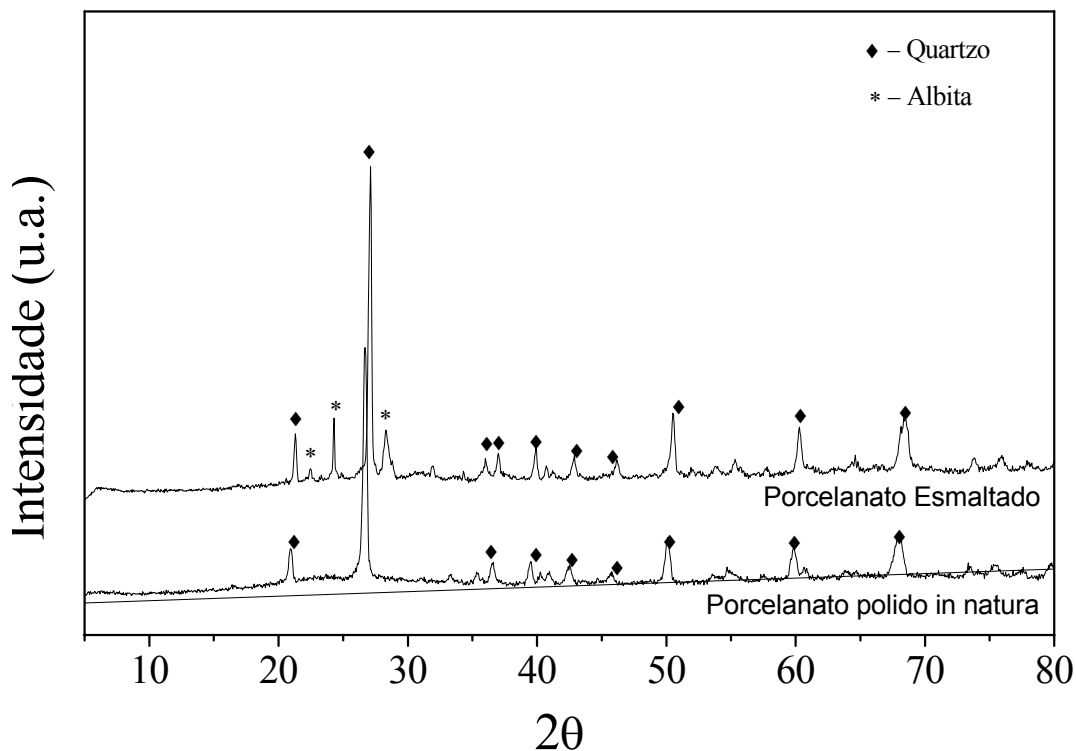


Figura 23 - Difratoograma do porcelanato polido e do porcelanato esmaltado in natura

Em geral, as massas de grés porcelanato são preparadas a partir de uma mistura de argilas ilítico-cauliníticas, feldspatos, areias de quartzo ou feldspáticas, caulins, corantes e outros componentes.

Nos difratogramas dos porcelanatos cominuídos in natura é possível observar a presença de Quartzo (SiO_2) JCPDS (46-1045). No porcelanato esmaltado observa-se, além do pico de quartzo, o pico da albita, ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) JCPDS (09-0466), um feldspato usado na formulação de porcelanato que atua como fundente. Logo, é possível aferir-se que, independente de ser polido ou esmaltado, o material cerâmico estudado é composto principalmente por quartzo.

V.1.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise microestrutural do porcelanato esmaltado está ilustrada nas Figuras 24 e 25:

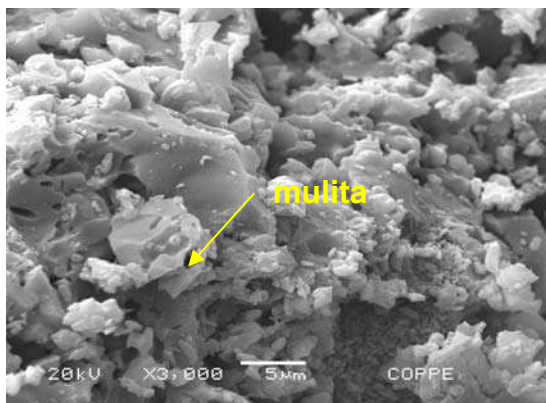


Figura 24 - fotomicrografia do porcelanato esmaltado cominuido in natura (3000 x)

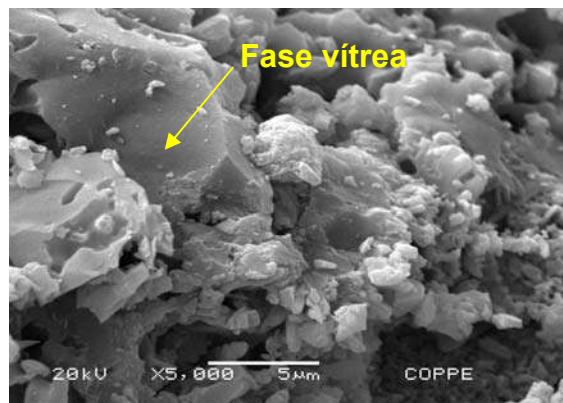


Figura 25 - fotomicrografia do porcelanato esmaltado cominuido in natura (5000 x)

Observa-se nas Figuras 24 e 25 a superfície do porcelanato esmaltado, que possui um aspecto heterogêneo pouco poroso de natureza densa e formato irregular. Verifica-se a presença de fase vítrea e de cristais de mulita oriunda da reação entre o feldspato e argila (algumas das matérias-primas da produção de porcelanato).

Durante a etapa de queima, as matérias-primas das massas de grés porcelanato, que contém minerais alcalinos (ilita, feldspato, etc.), produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, causando o preenchimento dos poros existentes levando a diminuição da porosidade que ocorre de modo progressivo por forças de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina, a mulita, se forma.

A análise microestrutural do porcelanato polido está ilustrada nas Figuras 26 e 27.

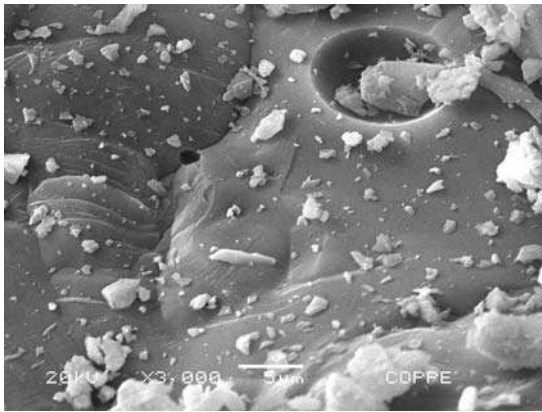


Figura 26 - fotomicrografia do porcelanato polido cominuído in natura (3000 x)

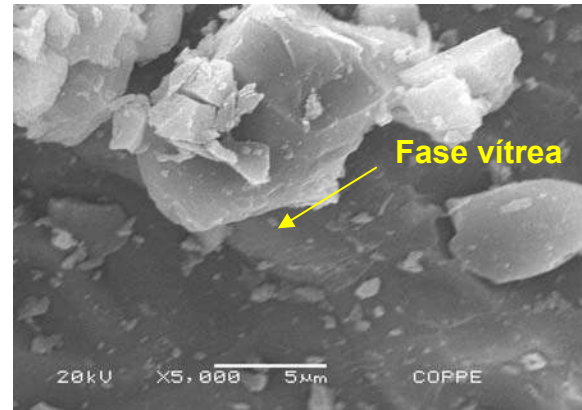


Figura 27 - fotomicrografia do porcelanato polido cominuído in natura (5000 x)

Observa-se nas Figuras 26 e 27 a superfície do porcelanato polido, que possui um aspecto homogêneo pouco poroso de natureza densa e formato irregular. Verifica-se a presença de uma fase vítrea formada pelo quartzo que se dissolveu parcialmente.

V.2 Avaliação dos Corpos de Prova após a queima

Foram preparados cinco corpos de prova para cada uma das matérias-primas e todos foram calcinados a 1200°C. Essa temperatura foi selecionada porque, em ensaios anteriores, corpos de prova preparados com os mesmos materiais e calcinados nas temperaturas de 1000°C e 1100°C esfarelaram 24 horas depois da calcinação, não sendo possível realizar nenhum dos ensaios físicos programados e tornando temperaturas abaixo de 1200°C inviáveis para o objetivo do trabalho.

A quantidade de água para a moldagem das peças, determinada por tentativa e erro separadamente para cada um dos tipos de material produzido, mostrou-se similar nos dois casos, em torno de 3,5 ml.

A Figura 28 representa uma ilustração dos corpos de prova produzidos após a etapa queima e seu resfriamento:



Figura 28 – Corpos de prova produzidos com Porcelanato Esmaltado (amarelados) e Porcelanato Polido (cinzas) após a etapa de queima.

Os corpos de prova foram submetidos à avaliação das propriedades físicas e mecânicas após a queima. Esta avaliação constitui-se de ensaios de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, densidade e tensão de ruptura à flexão. A caracterização mineralógica após a queima foi feita por análises de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

V.2.1 Caracterização Física e Mecânica dos Corpos de Prova Cerâmicos

As variações de comportamento das diferentes composições no que tange às propriedades físico-mecânicas como Retração Linear (RL), Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA), Densidade (D) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) em função da temperatura de queima são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios e desvios-padrão dos testes físicos e mecânicos

Parâmetros	P. Esmaltado		P. Polido	
	Médias	Desvio-Padrão	Médias	Desvio-Padrão
RL (%)	11,53	0,29	9,35	0,62
AA (%)	5,41	0,63	6,85	0,40
PA (%)	11,15	1,06	14,21	0,74
D	2,07	0,04	2,07	0,02
TRF (MPa)	29,01	2,60	24,74	2,14

A seguir, os resultados das análises são discutidos separadamente:

V.2.1.1 Retração Linear (RL)

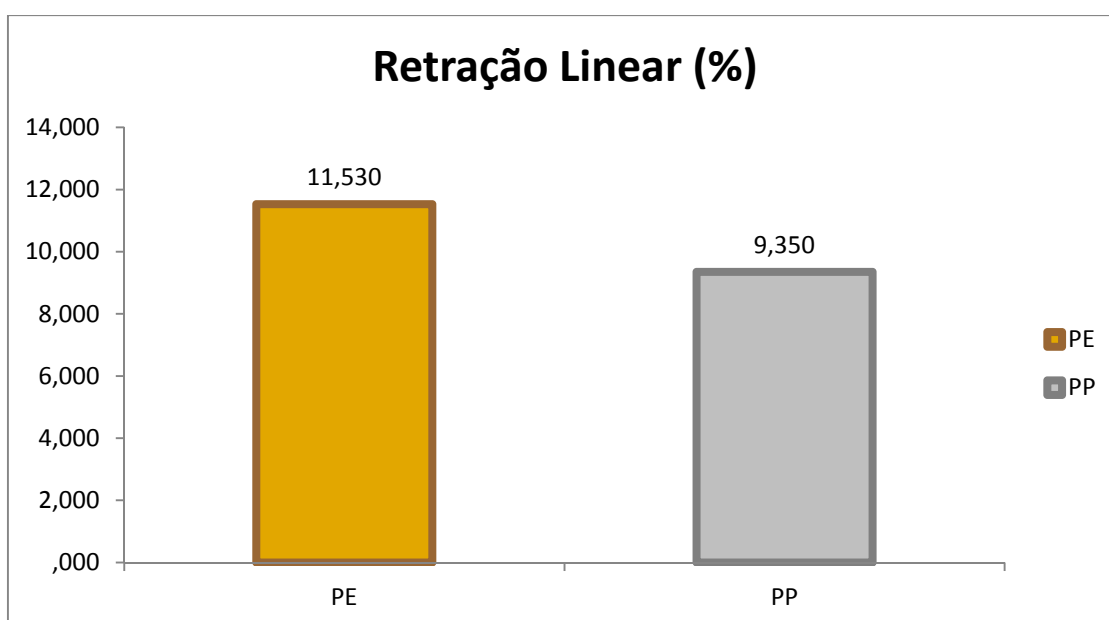


Figura 29 – Retração Linear(%)

Pode-se observar que o corpo cerâmico do Porcelanato Esmaltado apresentou percentual de retração ligeiramente maior do que o percentual de retração do Porcelanato Polido (em torno de 2% maior).

Apesar da Retração Linear não ser um parâmetro regulamentado pelo órgão de normatização responsável (ABNT), ela é um importante parâmetro industrial, pois o percentual de retração durante a queima de um material específico deve ser conhecido para que se produza um corpo verde nas

dimensões necessárias para que, com a retração, se atinja uma peça calcinada com dimensões padronizadas.

Quando materiais à base de cerâmicos são aquecidos à uma faixa de temperatura de 1000-1200 °C, algumas reações complexas e intrincadas podem ocorrer. Uma dessas reações é a vitrificação que consiste na formação gradual de um vidro líquido que flui para o interior do corpo de prova e preenche parte do volume dos poros. O grau de vitrificação depende da temperatura e do tempo de queima, assim como da composição da massa cerâmica. Essa fase tende a escoar ao redor das partículas que permanecem sem fundir e preenchem os poros como resultado de forças de tensão superficial (ou por ação capilar). Uma contração também acompanha esse processo.(CALLISTER, 2007).

V.2.1.2 Absorção de Água

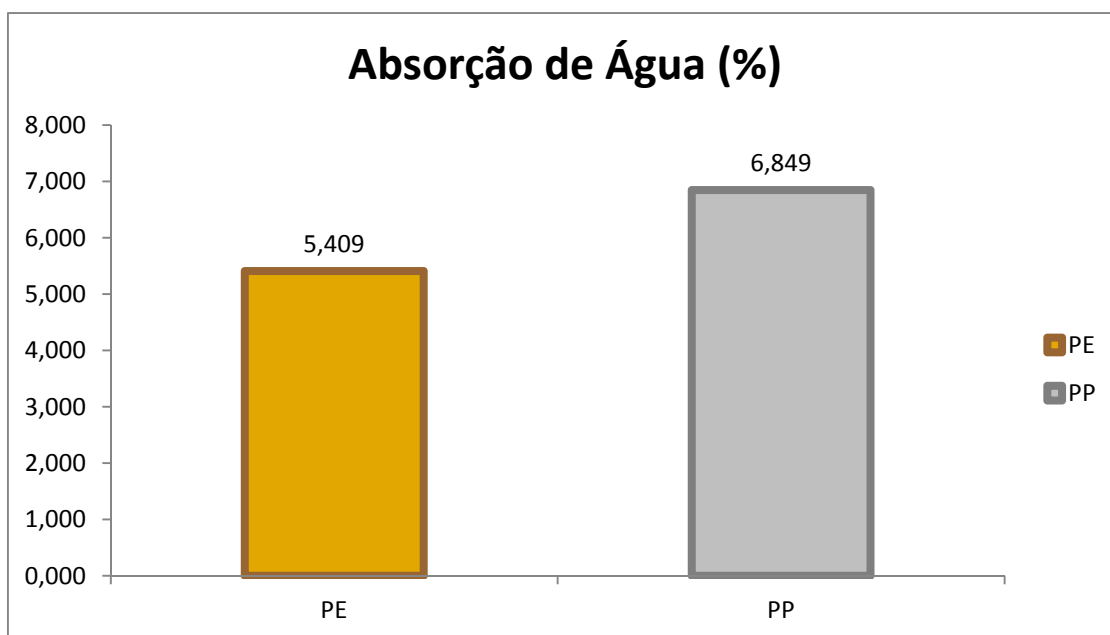


Figura 30 – Absorção de Água (%)

Conforme esperado pelo ensaio de Retração Linear, o corpo de prova do Porcelanato Esmaltado, por apresentar maior RL em relação ao Porcelanato Polido, apresenta, também, menor valor de Absorção de Água.

As normas para classificação de produtos cerâmicos definem os parâmetros de absorção de água. A Tabela 10 apresenta a classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a ABNT – NBR 13187.

Tabela 10 - Classificação dos revestimentos cerâmicos | fonte:ABNT – NBR-13817

<i>Grupo</i>	<i>Absorção de água (%)</i>	<i>Definição do Grupo</i>
Bla	0 < AA = 0,5	Porcelanato
Blb	0,5 < AA = 3	Grés
Blla	3 < AA = 6	Semi-grés
Bllb	6 < AA = 10	Semi-poroso
Blll	AA > 10	Poroso

A partir dos parâmetros analisados verifica-se que os corpos de prova produzidos a partir do Porcelanato Esmaltado podem ser classificados como semi-grés enquanto o material produzido com o Porcelanato Polido pode ser classificado como semi-poroso.

V.2.1.3 Porosidade Aparente (PA)

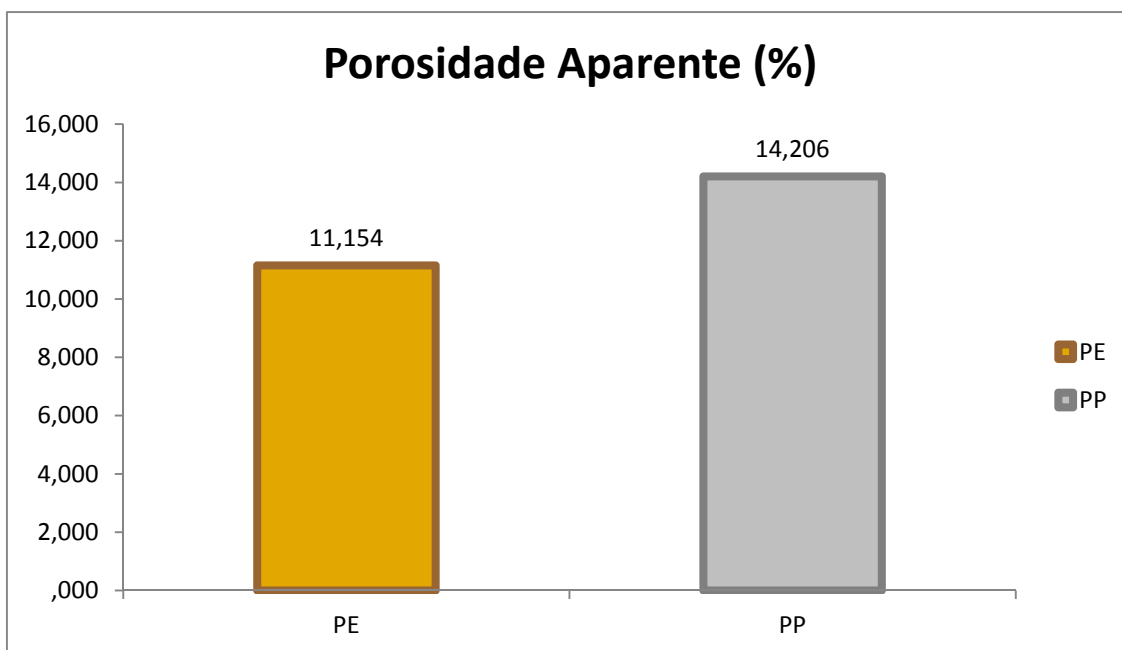


Figura 31 – Porosidade Aparente (%)

Conforme dito anteriormente, a Porosidade Aparente representa o volume percentual de poros do material e está intimamente relacionada à Absorção de Água. Logo, espera-se que materiais mais porosos, além de

apresentarem maior AA, apresentem também maior PA. O mesmo raciocínio é válido para os materiais menos porosos.

Dessa forma, sendo o material produzido com Porcelanato Esmaltado um semi-grés e, portanto, menos poroso do que o material produzido a partir do Porcelanato Polido, um semi-poroso, espera-se que o primeiro apresente valor médio de PA menor do que o segundo, o que, fato, é observado nesse ensaio ($11,15 < 14,21$).

V.2.1.4 Densidade (D)

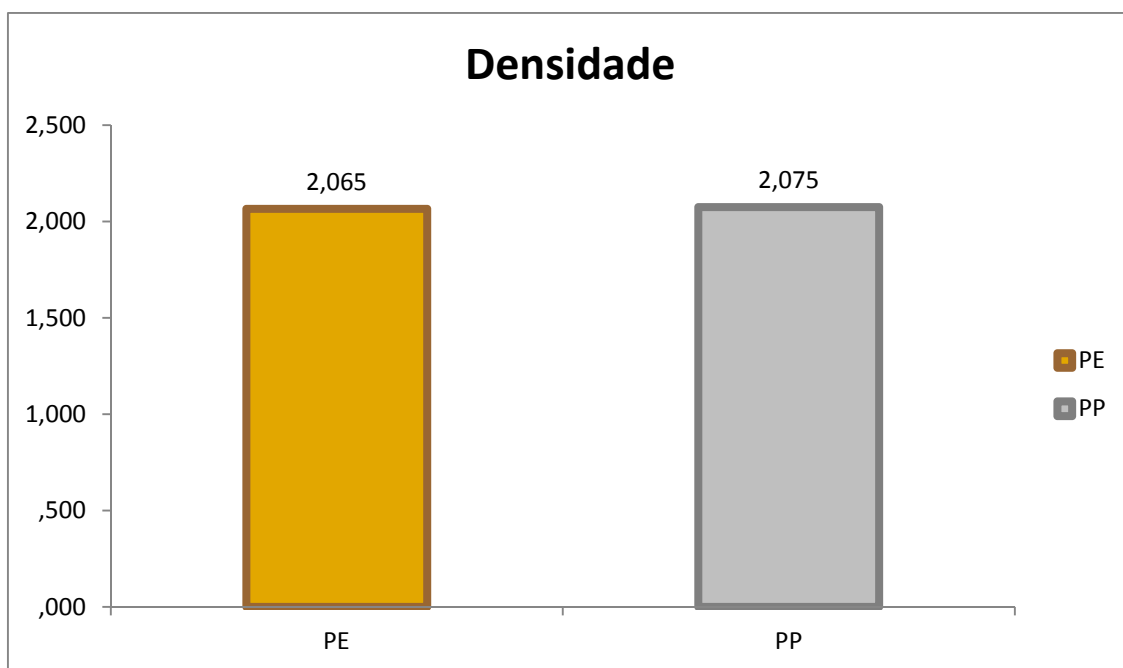


Figura 32– Densidade

Sendo a Densidade expressa como a relação entre a Porosidade Aparente e a Absorção de Água, esperava-se que os resultados entre os dois materiais fossem semelhantes, uma vez que os resultados de AA e de PA dos materiais são distintos entre si de forma proporcionalmente semelhante. Os resultados apresentados para a Densidade evidenciam essa semelhança e estão de acordo com o esperado.

V.2.1.5 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

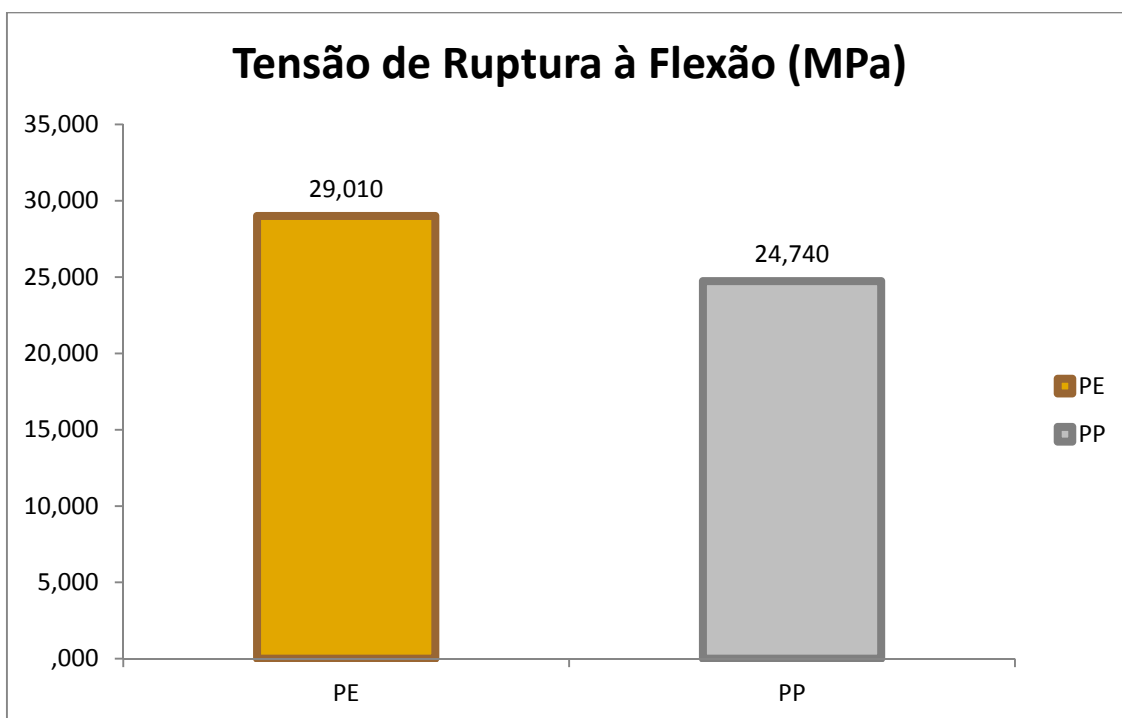


Figura 33– Tensão de Ruptura à Flexão (MPa)

O ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão demonstrou que ambos os materiais apresentaram alta resistência mecânica e, conforme esperado, o material produzido com o Porcelanato Esmaltado apresentou TRF ligeiramente maior do que o material produzido com Porcelanato Polido, uma vez que o primeiro se mostrou menos poroso nos ensaios de absorção de água e porosidade aparente. Quanto menos poroso for o material, menor é sua propensão a falhas internas que tornem o material mais frágil. Portanto essas duas propriedades estão intimamente ligadas.

A NBR 13818, que regulamenta especificações e métodos de ensaio para placas cerâmicas para revestimento, relaciona a Absorção de Água com a Tensão de Ruptura à Flexão e determina valores mínimos de TRF para cada faixa de AA encontrada. Adaptando-se a Tabela 10, é possível demonstrar essa relação, como na Tabela 11:

Tabela 11 – Especificação dos Revestimentos Cerâmicos | fonte: ABNT – NBR-13818

Grupo	Absorção de água (%)	Definição do Grupo	TRF (MPa)
Bla	$0 < AA < 0,5$	Porcelanato	> 35
Blb	$0,5 < AA < 3$	Grés	> 30
Blla	$3 < AA < 6$	Semi-grés	> 22
Bllb	$6 < AA < 10$	Semi-poroso	> 18
Blll	$AA > 10$	Poroso	> 15

Conforme visto no Ensaio de Absorção de Água, o material produzido com Porcelanato Esmaltado pode ser classificado como semi-grés e, portanto, a norma determina que ele deva possuir TRF média superior a 22 MPa. O valor médio de 29,01 MPa encontrado nos ensaios determina que este material está de acordo com a norma vigente. Analogamente, o material do Porcelanato Polido foi classificado como semi-poroso e, portanto, ele deve possuir TRF média superior a 18 MPa. O valor de 24,74 MPa encontrado mostra que este material também está de acordo com a norma.

V.2.2 Caracterização mineralógica das massas cerâmicas após a queima

V.2.2.1 Análise por difração de raios X

Os materiais produzidos com os Porcelanatos Esmaltado e Polido apresentaram os difratogramas descritos na Figura 34:

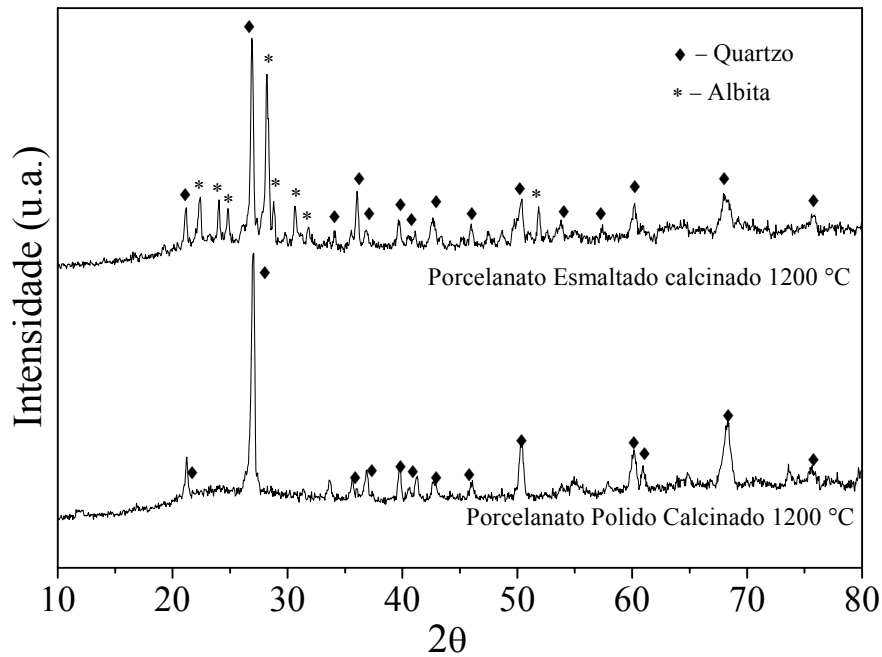


Figura 34 - Difratoograma do porcelanato polido e esmaltado calcinado a 1200°C

Nos difratogramas dos porcelanatos calcinados a 1200°C ainda é possível observar a presença de Quartzo (SiO_2) JCPDS (46-1045). No porcelanato esmaltado também se observa, além do pico de quartzo, o pico da albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) JCPDS (09-0466). Como a temperatura de calcinação dos corpos de prova produzidos foi praticamente a mesma da produção do porcelanato, provavelmente no tempo de calcinação estabelecido (2 horas) não foi suficiente para promover a reação total entre o feldspato e o quartzo. Não gerando nenhuma alteração das fases cristalinas presentes.

V.2.2.2 Análise por microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As análises micro estruturais foram feitas com o objetivo de corroborar os resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos. As Figuras 35 e 36 representam fotomicrografias dos corpos preparados com Porcelanato Esmaltado:

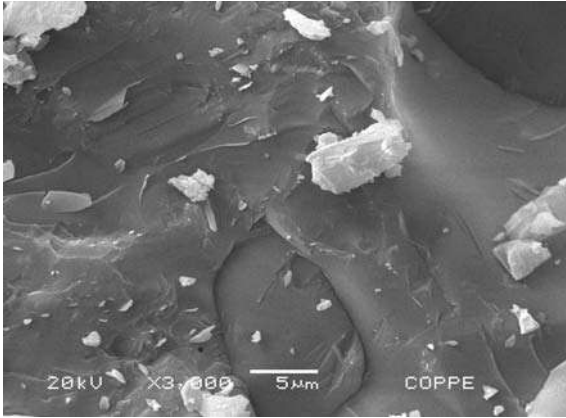


Figura 35 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato esmaltado (3000 x)

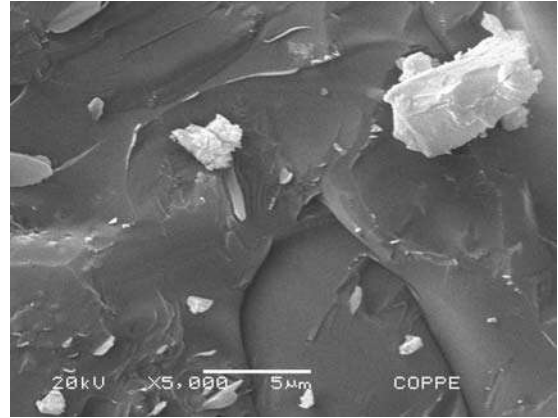


Figura 36 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato esmaltado (5000 x)

O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea densa sem poros visíveis com planos diferentes, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas.

As Figuras 37 e 38 apresentam fotomicrografias do corpo de prova preparado com Porcelanato Polido:

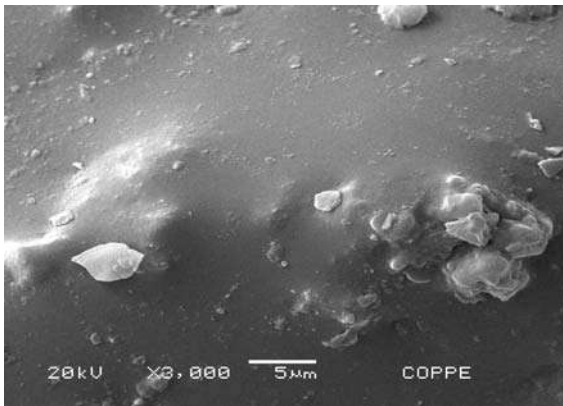


Figura 37 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (3000 x)

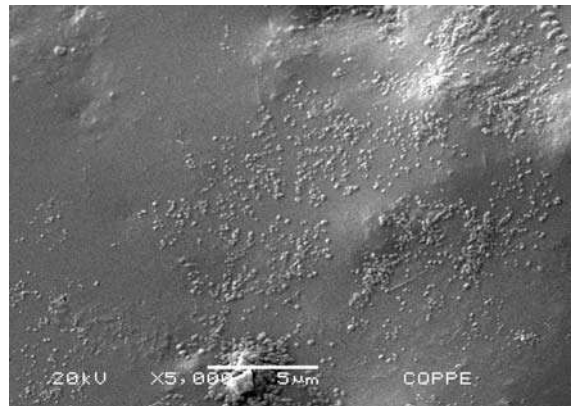


Figura 38 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (5000 x)

O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea densa sem poros visíveis, porém com pequenas trincas que podem justificar o menor valor de TRF para esse material. A fim de facilitar-se a visualização dessas trincas, utilizou um zoom maior nesse material, ilustrado na Figura 39:

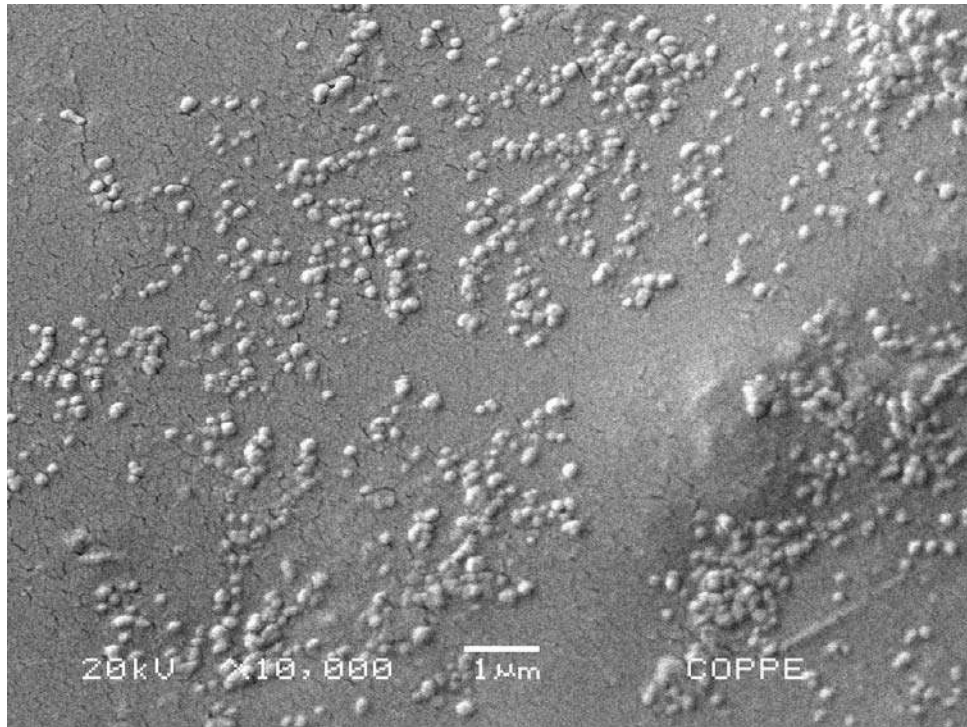


Figura 39 - Fotomicrografia do corpo de prova preparado com o porcelanato polido (10000 x) para visualização das trincas.

Nota-se também a existência de partículas não fundidas encobertas pela fase vítrea.

VI CONCLUSÃO

Os ensaios realizados com as peças cerâmicas produzidas demonstraram que, se respeitadas as condições de queima determinadas (1200°C por 2 horas), é possível produzir um novo material cerâmico a partir dos resíduos de ambos os tipos de porcelanato, cujo destino atual é o descarte. As propriedades físicas desse novo material mostram que as peças produzidas possuem qualidade relativamente alta, atribuindo a este novo material, portanto, um potencial elevado valor de mercado.

Esse estudo indica uma forma viável de reaproveitar materiais rejeitados, minimizando custos com matéria-prima e com o cuidado necessário com a disposição final desse material. Além da vantagem econômica, existe o benefício relacionado ao meio ambiente, que sofreria menor impacto com essa produção.

Os resultados desse estudo geraram um pedido de patente denominada “PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO A PARTIR DE SOBRES DE PORCELANATO E DE OUTROS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL”, depositada no INPI no dia 18/01/2013 pela Agência de Inovação da UFRJ.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Análises posteriores demonstraram que ambos os materiais possuem a capacidade de agregar outros tipos de resíduos sólidos cerâmicos (mármore, vidro, tijolo, etc) fazendo com que as peças cerâmicas produzidas adquiram aspectos visuais variados e causando pouco ou nenhuma alteração em suas propriedades físicas e mecânicas, logo, estudos futuros sobre esse assunto devem abranger resíduos sólidos e descartes de materiais cerâmicos que podem ser agregados a esse novo material e suas devidas proporções.

VII REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13816, Placas Cerâmicas – Terminologia, ABNT, 1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13817, Placas Cerâmicas – Classificação, ABNT, 1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13818, Placas Cerâmicas – Especificações e Métodos de Ensaios, ABNT, 1997.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15463, Placas Cerâmicas Para Revestimento – Porcelanato, ABNT, 2013.

Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, www.anfacer.org.br/ acessado em 9 nov 2013

BIFFI, G.; 2002. “O Grés Porcelanato: Manual de Fabricação e Técnicas de Emprego”. Ed. Faenza Editrice do Brasil.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

DUTRA, E. J. V., Janeiro 2010. “Incorporação de cinzas da casca de café na produção de placas cerâmicas para revestimento”. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FONSECA, Antonio Tomás. Tecnologia do processamento cerâmico. Lisboa: Universidade aberta, 2000.

HECK, C. ;1996. “Grés Porcelanato. Cerâmica Industrial”, v.4, 21-22p.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O., Janeiro/Abril 1998. “A expansão térmica de materiais cerâmicos parte I: introduções, aplicações e composição da massa.” Cerâmica Industrial, 3.

MORAES, M. L. V. N. “Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico.” Natal: Tese de Doutorado, UFRN. 2007.

MOTTA, J. F. M. et al.; 2002. "As matérias primas cerâmicas. Parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional". Cerâmica industrial. Vol. 7, No. 1, janeiro/fevereiro, 33-40p.

NOBREGA, R.S.N.; Carvalho, J.C.; Gouvêa, D. "Grés Porcelanato. Parte I: uma abordagem mercadológica." Cerâmica Industrial 5(5) Setembro/outubro, 2000.

OLIVEIRA, N. O. Pedro, Maio/junho 1998. "Grés porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos". Cerâmica Industrial. Vol. 3, No. 3.

PUGA, F. P.; BORÇA, JR. G. "Perspectiva de investimento em infraestrutura 2011 – 2014: Visão do Desenvolvimento. RIO DE JANEIRO; BNDES, nº 92, fevereiro de 2011.

RESTREPO, J. J., DINGER, D. R.; 2003. "Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais Usando a Análise Dilatométrica." Cerâmica industrial, v.8, 37-48p.

RIBEIRO, M. J. P. M., ABRANTES, J. C. C. "Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo." Cerâmica Industrial, Março/Abril, 2001.

ROSSO, J., et al. "Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos." Cerâmica Industrial, Julho/Agosto, 2005.

SANTOS, P.S., 1989. "Ciência e tecnologia das argilas". v.1,2. Ed., São Paulo: Edgard Blucher, 408p.

SEBRAE, www.sebrae.com.br/ acessado em 8 nov 2013.