

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE PÓS DE ROCHAS E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO DESEMPENHO E
MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS VERMELHAS**

Israel Krindges

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Agosto de 2016

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE PÓS DE ROCHAS E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO DESEMPENHO E
MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS VERMELHAS**

Israel Krindges

Dissertação realizada sob orientação da Profa. Dra. Ruth Hinrichs e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Agosto de 2016

Krindges, Israel

Avaliação da incorporação de pós de rochas e da temperatura de sinterização no desempenho e microestrutura de cerâmicas vermelhas / Israel Krindges. -- 2016.

110 f.

Orientadora: Ruth Hinrichs.

Coorientador: Carlos Pérez Bergmann.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Cerâmicas estruturais. 2. Resíduos de rochas. 3. Estatística de Weibull. 4. Resistência mecânica. 5. Fluxantes. I. Hinrichs, Ruth, orient. II. Bergmann, Carlos Pérez, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Não sei como posso parecer aos olhos do mundo mas, quanto a mim, vejo-me apenas como um menino brincando na praia e me divertindo em encontrar de quando em quando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita, enquanto o grande oceano da verdade jaz incógnito à minha frente.

ISAAC NEWTON

AGRADECIMENTOS

Este mestrado começou quando o professor Israel Jacob Rabin Baumvol convidou-me a assistir uma palestra sobre microscopia eletrônica e microanálise, ministrada na UCS pela professora Ruth Hinrichs. Pouco tempo depois expressei meu interesse em iniciar mestrado junto ao PGCiMat/UFRGS orientado por ela.

Agradeço ao professor Israel pela compreensão e incentivo durante o período no qual ele esteve à frente do PGMAT/UCS, para que eu pudesse cursar o mestrado na UFRGS simultaneamente a meu vínculo como funcionário da UCS.

Agradeço pelo acolhimento e apoio da professora Ruth, do professor Marcos Antonio Zen Vasconcellos, e do meu co-orientador professor Carlos Pérez Bergmann. Agradeço aos bolsistas do LACER: Diego Gelain, que ajudou-me no início das atividades experimentais para que eu aprendesse a conformar as cerâmicas com os equipamentos disponíveis no laboratório; e Paulo Foschiera, que conduziu com meu acompanhamento todos os ensaios mecânicos.

Agradeço à professora Venina dos Santos pelo auxílio, à professora Eliena Jonko Birriel pela amizade e à amiga Laricy Janaína Dias do Amaral pelas longas conversas, aprendizado constante e apoio fundamental durante todo este tempo.

Meu trabalho na área das cerâmicas iniciou-se durante a graduação na UCS, na iniciação científica, orientado pela professora Janete Eunice Zorzi. Agradeço a ela por ter despertado meu interesse pelos materiais cerâmicos, e por ensinar-me a ter atenção a todas etapas de conformação e processamento.

Agradeço a meu pai e minha mãe por acreditarem sempre na importância de estudar.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CERÂMICAS ESTRUTURAIS DE ARGILA	5
2.2. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM CERÂMICAS ESTRUTURAIS DE ARGILA	6
2.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS	16
2.3.1. Comportamento elástico de compósitos de partículas	18
2.3.2. Efeito da porosidade e de microtrincas nas constantes elásticas.....	19
2.3.3. Fratura frágil.....	20
2.3.4 Micromecanismo de fratura frágil.....	22
2.4. RESISTÊNCIA À FRATURA	23
2.5. ESTATÍSTICA DE WEIBULL.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. MATÉRIAS-PRIMAS – OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO.....	28
3.1.1. Argila	28
3.1.2. Granito	28
3.1.3. Riodacito	29
3.1.4. Diabásio	29
3.1.5. Preparação dos pós de rocha	30
3.2. PREPARAÇÃO DE ESPÉCIMES CERÂMICOS.....	30
3.3. TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....	32
3.3.1. Difração de raios X para caracterização de argila	32
3.3.2. Difração de raios X para caracterização dos pós de rocha.....	33
3.3.3. Difração de raios X para caracterização das cerâmicas	33
3.3.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	33
3.3.5. Área superficial específica pelo método de BET.....	34
3.3.6. Calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica	34
3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	34
3.3.8. Espectroscopia (de raios X) por dispersão em energia	35
3.3.9. Petrografia óptica	35
3.3.10. Retração linear	35

3.3.11. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água	36
3.3.12. Resistência à ruptura	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	38
4.1.1. Caracterização da argila	38
4.1.2. Caracterização do granito	42
4.1.3. Caracterização do riodacito.....	45
4.1.4. Caracterização do diabásio	48
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE GRANITO	51
4.2.1. Retração linear	51
4.2.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água	51
4.2.3. Análises térmicas	53
4.2.4. Difração de raios X	54
4.2.5. Mapas de distribuição elementar por espectroscopia de dispersão em energia	56
4.2.6. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura	58
4.2.7. Fractografias	62
4.3. CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE RIODACITO	65
4.3.1. Retração linear	65
4.3.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água	66
4.3.3. Difração de raios X	67
4.3.4. Mapas de distribuição elementar por espectroscopia de dispersão em energia	69
4.3.5. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura	70
4.3.6. Fractografias	72
4.4. CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE DIABÁSIO	75
4.4.1. Retração linear	75
4.4.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água	75
4.4.3. Difração de raios X	76
4.4.4. Mapeamentos elementares por EDS	78
4.4.5. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura	79
4.4.6. Fractografia	82
4.4.7. Comparação da adição dos pós de granito, riodacito e diabásio.....	84
5. CONCLUSÃO	89
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama do ciclo total dos materiais (Callister, 2013, p. 747) ¹	1
Figura 2. Triângulo de compatibilidade sílica-mulita-feldspato potássico no sistema Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O evidenciando efeito fluxante do rejeito de rocha. Adaptado de Segadães (2005) ¹³ ..	9
Figura 3. Fractografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas contendo resíduo de granito, sinterizadas a (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, e (d) 1100 °C. Fonte: Acchar <i>et al.</i> ¹¹ ..	11
Figura 4. Comportamento mecânico dos materiais na curva tensão-deformação verdadeiras - Adaptado de Askeland ³¹	17
Figura 5. Abordagem de Hashin, de compósitos como arranjo de esferas. Adaptado de Green ²²	19
Figura 6. Liberação da energia das tensões com o crescimento da trinca ³⁴	21
Figura 7. Esquema do aparato para ensaio de flexão em quatro pontos ³⁶	23
Figura 8. Dispersão de tamanhos de defeitos. Peças menores cortadas de um bloco maior exibem dispersão nos valores de resistência devido à dispersão nos tamanhos das falhas ³⁴ ...	25
Figura 9. Representação gráfica da função de Weibull contra a resistência à fratura de uma cerâmica avançada de nitreto de silício. A ordenada esquerda está escalonada para indicar a probabilidade de falha. Adaptado de Danzer, <i>et al.</i> (2007) ²³	27
Figura 10. Aspecto da argila após preparação	28
Figura 11. Lavra de granito da mineradora Pedraccom S.A., localizada em Porto Alegre/RS (Google Maps, 2016).....	29
Figura 12. Lavra de riodacito da mineradora Caxiense Fagundes Ltda., localizada em Caxias do Sul/RS (Google Maps, 2016).	29
Figura 13. Lavra de diabásio da mineradora Pedraccon S.A., localizada em Gravataí/RS (Google Maps, 2016).....	30
Figura 14. Espécime cerâmico sinterizado com indicação das dimensões.	31
Figura 15. Fluxograma de condições experimentais. “A” corresponde a argila, “G” a granito, “D” a riodacito e “B” a diabásio. O número que precede as letras indica o teor do componente, o que sucede as letras indica a temperatura de sinterização.....	31
Figura 16. Teste de Arquimedes para determinação da densidade volumétrica, porosidade e absorção de água.	36

Figura 17. Detalhe do equipamento para ensaios de flexão em quatro pontos, localizado no LaCer/UFRGS.....	37
Figura 18. Difratoogramas da argila natural, glicolada e calcinada a 550 °C. I/M = illita/montmorilonita, K = caulinita, Q = quartzo.....	38
Figura 19. Curvas de DSC e TGA da argila.....	39
Figura 20. Micrografias (SE) do pó de argila. Alta magnificação das lamelas de argilominerais (a), morfologia irregular das lamelas (b) e aderência de lamelas de argilominerais em partículas maciças (c).....	40
Figura 21. Micrografias de BSE (a) e SE (b), e mapa composto dos elementos (Si: ciano, K: magenta, Fe: vermelho, Al: azul, Ti: amarelo) da fração >10 µm da argila.	41
Figura 22. Petrografia óptica com polarizadores cruzados do granito.....	42
Figura 23. Difratoograma do pó de granito. B = biotita (PDF 42-1339), M = microclínio (PDF 84-0708), A = albita (PDF 84-0982), Q = quartzo (PDF 85-0504).	42
Figura 24. Curvas de DSC e TGA do granito conduzidas até 1100 °C.	43
Figura 25. Micrografias SE (a) e BSE (b) e (c) do pó de granito.	44
Figura 26. Mapas de distribuição elementar por EDS de um espécime polido de granito, dos elementos Si (amarelo), K (verde) e Na (ocre), Fe (magenta) e Ti (azul).	44
Figura 27. Petrografia óptica com polarizadores cruzados do riodacito.	45
Figura 28. Difratoograma do riodacito. E = epídoto (PDF 71-1538), A = anortita (Ca,Na-feldspato) (PDF 85-1415), Q = quartzo (PDF 83-2465), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 76-0823), U = augita (PDF 78-1391), T = tremolita (PDF 03-0490), I = ilmenita (PDF 75-1206), D = diopsídio (PDF 81-0487).....	46
Figura 29. Micrografias de BSE do pó de riodacito.....	47
Figura 30. Micrografia de BSE do riodacito (a), mapa composto da distribuição elementar: Al (azul), Fe (vermelho), Ca (amarelo), Ti (ciano) (b), e mapeamento elementar: Al (azul), Si (ciano), K (magenta) e Mg (verde) (c).	47
Figura 31. Petrografia óptica com polarizadores cruzados de diabásio.	48
Figura 32. Difratoograma do pó de diabásio. F = forsterita (PDF 76-0553), A = anortita (PDF 41-1481), D = diopsídio (PDF 87-0698), U = augita (PDF 78-1391), I = ilmenita (PDF 03-0793), N = antigorita (PDF 44-1447).....	49
Figura 33. Micrografias de BSE do pó de diabásio.	49
Figura 34. Micrografia de BSE do diabásio (a), mapas de distribuição elementar (b): Al (azul), Ca (verde), Fe (vermelho), Mg (amarelo) e Na (magenta).	50

Figura 35. Retração linear de cerâmicas em função do teor de granito incorporado e da temperatura de sinterização.	51
Figura 36. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de granito e da temperatura de sinterização.	52
Figura 37. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de granito e da temperatura de sinterização.	52
Figura 38. DSC da argila (100A), das misturas de argila com teores de 10, 20 e 40 % em massa de granito e do granito (100G).	53
Figura 39. Difratoogramas das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de granito sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050 °C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (PDF 87-1164), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 19-0932), S = sanidina (10-0357), O = anortoclásio (K,Na-feldspato) (PDF 09-0478).	55
Figura 40. Mapas de distribuição elementar das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com granito. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, amarelo = Na.	57
Figura 41. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito das temperaturas de sinterização para as composições 100A (a), 10G (b), 20G (c) e 40G (d).	58
Figura 42. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito dos teores de granito para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c).	60
Figura 43. Resistência à ruptura (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de granito.	61
Figura 44. Fractografias (SE) de <i>overview</i> produzidas em FESEM das cerâmicas de argila pura e com granito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C.	63
Figura 45. Micrografias (SE) de detalhes das faces de fratura das cerâmicas de argila pura e com granito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C.	64
Figura 46. Retração linear de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito incorporado e da temperatura de sinterização.	66
Figura 47. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito e da temperatura de sinterização.	66
Figura 48. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito e da temperatura de sinterização.	67
Figura 49. Difratoogramas das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de riodacito sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050	

°C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (PDF 87-1164), K = microclínio (PDF 19-0932), S = sanidina (PDF 10-0357), A = anortita (PDF 85-1415).....	68
Figura 50. Mapas de distribuição elementar das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com riodacito. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, verde = Ca.	69
Figura 51. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação do efeito das temperaturas de sinterização da composição pura (círculos abertos) e com 10 % de riodacito (círculos cheios), sinterizadas a 850 °C (azul), 950 °C (laranja) e 1050 °C (vermelho) e 20 % de riodacito (triângulos) sinterizada a 1050 °C.....	70
Figura 52. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação do efeito da incorporação de riodacito para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c). ...	71
Figura 53. Resistência à flexão (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de riodacito.....	72
Figura 54. Fractografias de SE das cerâmicas de argila pura e com 10 % de riodacito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de riodacito sinterizada a 1050 °C.....	73
Figura 55. Micrografias (SE) de detalhes das faces de fratura das cerâmicas de argila pura e com 10 % de riodacito incorporado, sinterizadas a 850 °C. 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de riodacito, sinterizada a 1050 °C.	74
Figura 56. Retração linear de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.	75
Figura 57. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.	75
Figura 58. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.	76
Figura 59. Difratoograma das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de diabásio sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050 °C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (87-1164), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 19-0932), S = sanidina (PDF 10-0357), A = anortita (PDF 85-1415).....	77
Figura 60. Mapas de distribuição elementar das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com diabásio. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, verde = Ca, amarelo = Mg. ...	78
Figura 61. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação das cerâmicas de argila (círculos abertos) e das cerâmicas com 10 % de diabásio (círculos cheios) sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e 20 % de diabásio (triângulos) sinterizadas a 1050°C.....	79

Figura 62. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito da incorporação de diabásio para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c).	80
Figura 63. Resistência à flexão (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de diabásio.....	81
Figura 64. Fractografias de SE das cerâmicas de argila pura e com 10 % de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C.....	82
Figura 65. Micrografias de SE de detalhes das superfícies de fratura das cerâmicas de argila pura e com 10 % de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C.....	83
Figura 66. Retração linear das cerâmicas com incorporação de granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).	84
Figura 67. Densidade volumétrica das cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).	84
Figura 68. Resistência à flexão para as cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c) e módulo de Weibull para as cerâmicas com granito (d), riodacito (e) e diabásio (f).	85
Figura 69. Porosidade aparente das cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c) e absorção de água para as cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de alguns parâmetros das pesquisas de incorporação de resíduo de rocha em cerâmica vermelha.....	16
Tabela 2. Composição da argila em óxidos maiores (FRX).....	39
Tabela 3. Composição do granito em óxidos (FRX).....	43
Tabela 4. Composição do riodacito em óxidos (FRX).....	46
Tabela 5. Composição do diabásio em óxidos (FRX).....	49
Tabela 6. Teor de fluxantes e principais minerais contidos no granito, riodacito e diabásio.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS

A - Argila

B - Diabásio

BSE – Elétrons retroespalhados (*Back scattered electrons*)

D - Riodacito

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria diferencial exploratória (*Differential scanning calorimetry*)

EDS - Espectroscopia (de raios X) por dispersão em energia (*Energy dispersive spectroscopy*)

FESEM - Microscopia/microscópio eletrônica(o) de varredura por emissão de campo (*Field emission scanning electron microscopy/microscope*)

FRX – Espectroscopia por fluorescência de raios X

G - Granito

IMC – Instituto de Materiais Cerâmicos (UCS)

LaCer – Laboratório de Materiais Cerâmicos (Escola de Engenharia/UFRGS)

LCMic – Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (UCS)

LDRX – Laboratório de Difração de Raios X (Instituto de Geociência/UFRGS)

LMA – Laboratório de Microanálise (Instituto de Física/UFRGS)

LMCer – Laboratório de Materiais Cerâmicos (UCS)

SE – Elétrons secundários (*secondary electrons*)

PDF – *Powder diffraction file*

TGA - Análise termogravimétrica (*Thermal gravimetric analysis*)

USGS - *United States Geological Survey*

RESUMO

Cerâmicas estruturais à base de argila, que incluem tijolos, blocos, telhas, pavimentos, revestimentos e tubulações, demandam consumo elevado de matérias primas não renováveis. Também as rochas para aplicações ornamentais ou para produção de brita e cascalho são extraídas em grande volume e seu beneficiamento gera resíduos que precisam ser descartados adequadamente ou reaproveitados visando minimizar danos ao meio ambiente. Na produção de cerâmicas podem ser absorvidos grandes volumes de resíduo, desde que a incorporação do mesmo não seja deletéria para as propriedades tecnológicas ou mecânicas do produto resultante. No presente trabalho os resíduos de pó provenientes de pedreiras de granito, riodacito e diabásio foram incorporados em cerâmicas à base de argila vermelha. Pó de granito foi incorporado nos teores de 10 %, 20 % e 40 % em massa, e as cerâmicas foram sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, temperaturas típicas de sinterização de tijolos, telhas e revestimentos, respectivamente. A resistência à ruptura foi determinada em ensaios de flexão em quatro pontos em lotes de 30 amostras de cada condição de preparação e avaliada por estatística de Weibull. As propriedades tecnológicas testadas foram retração linear, densidade volumétrica, porosidade e absorção de água. Os resíduos de riodacito e diabásio foram incorporados apenas nas combinações de teor e temperatura que mostraram melhor desempenho das propriedades das cerâmicas com incorporação do pó de granito. Das rochas utilizadas, o granito apresentou o melhor desempenho como aditivo à cerâmica. Seu alto teor dos agentes fluxantes sódio e potássio, promoveu a densificação pela disponibilização de fase líquida na sinterização, o que contrabalanceou o efeito da adição de descontinuidades pela incorporação de partículas de rocha. Nas temperaturas de queima de tijolos e telhas (850 °C e 950 °C), as cerâmicas com melhor combinação de parâmetros de qualidade e resistência à ruptura foram com granito no teor de 10 %. Na obtenção de cerâmica de revestimento (sinterizada a 1050 °C) foi possível incorporar 20 % de pó de granito, com melhoria nas propriedades. A incorporação no teor de 10 % de todos os pós de rocha testados apresentou aumento na confiabilidade (maior parâmetro de Weibull) e manutenção da resistência. Desta forma foi possível demonstrar a viabilidade do aproveitamento de resíduos de rochas com mineralogia e composição variadas, com melhorias ou sem perda significativa de propriedades tecnológicas e mecânicas.

ABSTRACT

Clay-based structural ceramics that include bricks, blocks, roof tiles, floor tiles, wall tiles, and pipes, are produced with large amounts of non-renewable raw materials. Rocks for decorative applications or for the production of gravel are extracted in large volumes as well, and the waste generated demands appropriate disposal or reuse aiming to minimize environmental issues. Ceramic industry can absorb large volumes of waste, provided the incorporation of the residue is not detrimental to the technological and mechanical properties of the resulting product. In this work, fines from granite, rhyodacite, and diabase quarries were incorporated into red clay ceramics. Granite was incorporated in the amounts of 10 wt.%, 20 wt.%, and 40 wt.% and sintered at the temperatures of 850 °C, 950 °C, and 1050 °C, typically used for processing bricks, roof tiles, and wall tiles, respectively. Tensile strength, determined in four point bending tests, was evaluated with Weibull statistics in batches of 30 specimens for each combination of temperature and composition. The technological properties tested were linear shrinkage, bulk density, porosity, and water absorption. Rhyodacite and diabase fines were tested only in the conditions that presented improvements with the incorporation of granite. Amongst the rocks that were tested, granite presented the best performance as additive to ceramics. Due to its high content of the fluxing agents sodium and potassium, it contributed to densification by liquid phase sintering, compensating the deleterious effect of additional discontinuities due to the incorporated rock particles. At the firing temperatures of bricks and tiles (850 °C and 950 °C), the ceramic that presented the best combination of technological properties and resistance to rupture were those with 10 wt.% granite. In ceramics sintered at 1050 °C, it was possible to incorporate 20 % of granite powder with improvement of the properties. With 10 wt.% addition, all tested rock powders presented increased reliability (higher Weibull parameter), and stable or improved strength. Thus, the viability of incorporating waste material from different rocks in red clay ceramics was demonstrated, with improvement or without significant losses in mechanical or technological properties.

1. INTRODUÇÃO

Nossa sociedade está baseada em atividades industriais e econômicas que geram impactos ambientais, tanto nas etapas de extração de matérias-primas quanto nas etapas de processamento e fabricação, e finalmente no descarte de produtos obsoletos ou deteriorados. Acerca do ciclo de materiais, Callister (2013)¹ afirma que:

“Os materiais desempenham um papel crucial nesse esquema tecnologia-economia-meio ambiente. Um material utilizado em algum produto final e que é então descartado passa por vários estágios ou fases; esses estágios [...] são denominados *ciclo total dos materiais*, ou simplesmente *ciclo dos materiais* [...]”¹.

O ciclo dos materiais segue representado na Figura 1 abaixo:

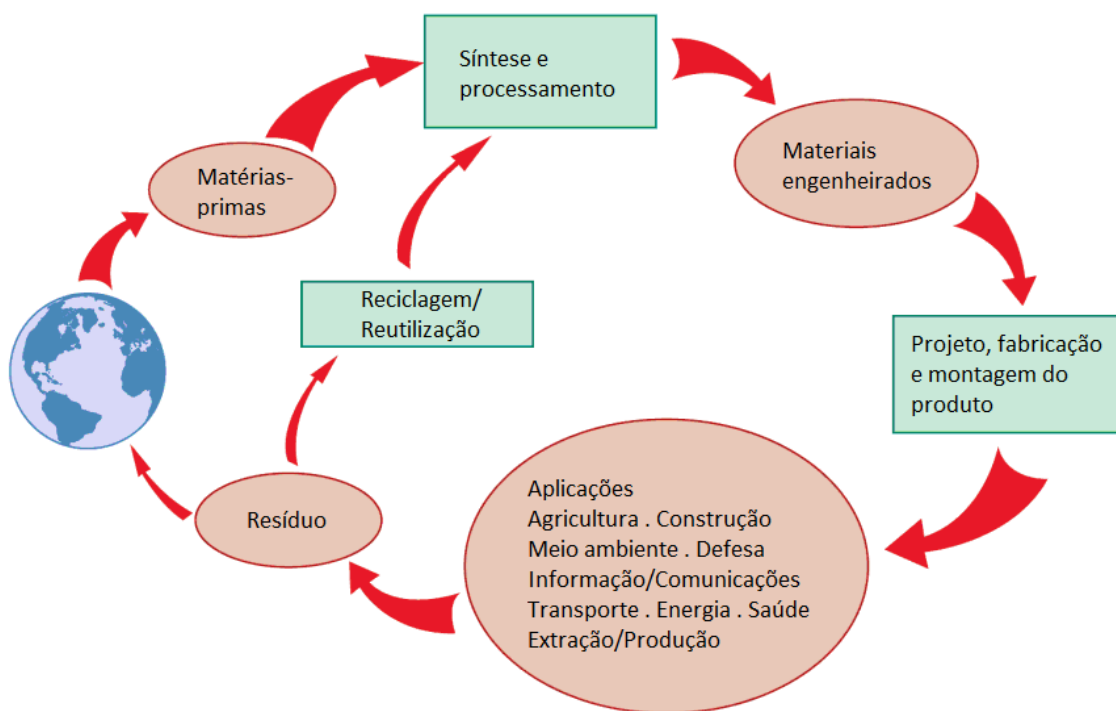


Figura 1. Diagrama do ciclo total dos materiais (Callister, 2013, p. 747)¹

Portanto, ao utilizar-se a via da reciclagem e reutilização de resíduos, além da destinação adequada dos resíduos também há redução no consumo de matérias-primas, resultando em um duplo benefício ambiental. Já é uma tendência consolidada a preocupação ambiental acerca das atividades industriais e dos hábitos de consumo, refletida nas políticas públicas de

gerenciamento de resíduos que se baseiam na minimização da geração dos mesmos, na reciclagem e reuso e na redução da poluição com o emprego de tecnologias limpas². Os processos produtivos lineares geram quantidades crescentes de resíduos e subprodutos, de modo que esforços têm sido dispendidos para a aplicação de processos em ciclo, nos quais resíduos ou subprodutos retornem em parte ou integralmente à cadeia produtiva, sendo utilizados como novos recursos³. Tais esforços na busca de soluções sustentáveis também ficam evidentes nos temas de pesquisas e publicações científicas.

A reciclagem traz novamente ao ciclo produtivo um material que seria descartado e o objetivo da reciclagem é a *sustentabilidade*, que também pode ser definida como a busca de soluções que preservem os recursos do planeta de modo que eles sejam consumidos em taxas compatíveis à sua recuperação natural e que a emissão de poluentes seja mantida em níveis aceitáveis¹.

Dentre os produtos que mais consomem matérias-primas estão as cerâmicas estruturais à base de argila que incluem tijolos, blocos, telhas, pavimentos, revestimentos e tubulações. Ainda há grandes depósitos de argilas disponíveis no Brasil, no entanto há restrições de utilização de algumas reservas em unidades de preservação ambiental e a inviabilidade de outras, devido à ocupação do solo. Devido ao baixo valor dos produtos, a distância jazida-fábrica também é um fator limitante⁴. O consumo de argilas comuns no Brasil foi estimado em 10,3 milhões de toneladas mensais, o que equivale a um consumo anual per capita de 618 kg, ou seja, 123,6 milhões de toneladas/ano⁵.

Outro material extraído em grandes volumes são as rochas, tanto para aplicações ornamentais como para produção de brita e cascalho. De acordo com o Sumário Mineral de 2014 do Departamento Nacional de Produção Mineral⁵ a produção de rochas ornamentais e de revestimento no Brasil em 2013 foi de 10,5 milhões de toneladas e de brita e cascalho de 293 milhões de toneladas. Ambas atividades geram resíduos que necessitam de disposição ou aproveitamento adequados, para evitar que ocorra o assoreamento de cursos de água ou a formação de horizontes impermeáveis no solo pela deposição dos finos da pedreira.

Desta forma, em consonância com objetivos sustentáveis, de modo a minimizar a exaustão de recursos naturais, conservar fontes de recursos não renováveis e reduzir custos de disposição de resíduos a construção civil e em específico o setor de cerâmicas estruturais são atividades capazes de absorver resíduos sólidos devido aos amplos volumes de produtos finais⁶.

A ampla variedade de materiais utilizados para incorporação em cerâmicas estruturais fica evidente em artigos de revisão que dentre outros listam resíduos como: cinza de casca de

arroz, água de descarte, resíduos do processamento de papel reciclado, vidro reciclado, sedimentos fluviais, lodo de tratamento de água, lodo de lavanderia têxtil, tijolos descartados, bagaço de cana, escória de fundição de aço, pó de corte do mármore, resíduo de pedreiras, dentre outros⁷⁻⁹.

Uma das categorias de resíduos que podem ser incorporados em cerâmicas vermelhas consiste nos finos provenientes de corte, extração, ou britagem de rocha. Alguns pesquisadores avaliaram a incorporação de uma mistura de granito e mármore proveniente do corte de rochas ornamentais¹⁰⁻¹⁴, a incorporação de gnaiss^{15,16}, e de granito e quartzito¹⁷. A incorporação de granito na matriz de cerâmica vermelha foi estudada por diversos autores para a fabricação de diferentes produtos finais^{6,18-21}. Há ampla variedade no tipo de corpos de prova, na forma de produção, nas temperaturas de queima, nos testes mecânicos e demais ensaios, de modo que a comparação entre os estudos que avaliam diferentes tipos de rocha é difícil, sobretudo quando se comparam cerâmicas com incorporação de rochas silicáticas e carbonáticas, que apresentam diferentes estabilidades térmica na sinterização. Em relação à caracterização de propriedades mecânicas, a abordagem mais apropriada para caracterizar a confiabilidade à falha e os níveis de tensão máxima de ruptura de cerâmicas é a estatística de Weibull, baseada na abordagem do “elo mais fraco” dos elementos de volume que determinam a força de um material²². Em geral, apenas as cerâmicas avançadas têm suas propriedades mecânicas avaliadas pela estatística de Weibull²³, e não encontramos esta abordagem para a avaliação de cerâmicas estruturais na literatura.

O presente trabalho avalia as alterações de propriedades mecânicas de cerâmicas vermelhas com a incorporação de resíduos de granito, riolacito e diabásio. Os resíduos são provenientes de processos extrativos e de britagem de pedreiras localizadas em diferentes contextos geológicos do Rio Grande do Sul. A confiabilidade e as tensões máximas de ruptura foram avaliadas pela estatística de Weibull, e, além destas propriedades mecânicas, as propriedades tecnológicas retração linear, densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água foram determinadas e comparadas entre os corpos de prova resultantes da incorporação de diferentes teores de rochas, sinterizados a diferentes temperaturas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade de incorporação de resíduo de pós de rocha (granito, riodacito e diabásio) à matriz de argila vermelha em diferentes proporções (10, 20 e 40 % em massa), para obtenção de cerâmicas sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, sem prejuízo às propriedades mecânicas e tecnológicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir 3 lotes com 30 espécimes cada, de cerâmicas de argila vermelha, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C;
- Produzir 9 lotes com 30 espécimes cada, de cerâmicas de argila vermelha contendo resíduo de granito nas proporções de 10%, 20% e 40% em massa, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C;
- Produzir 4 lotes com 30 espécimes cada, de cerâmicas de argila de vermelha contendo resíduo de riodacito na proporção de 10 % em massa, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e na proporção de 20 % em massa, sinterizadas a 1050 °C;
- Produzir 4 lotes com 30 espécimes cada, de cerâmicas de argila de vermelha contendo resíduo de diabásio na proporção de 10 % em massa, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e na proporção de 20 % em massa, sinterizadas a 1050 °C;
- Caracterizar física, mineralógica e quimicamente os materiais de partida (argila, granito, riodacito e diabásio);
- Caracterizar propriedades físicas e mecânicas dos corpos sinterizados com rochas cominuídas incorporadas à matriz de argila vermelha;
- Comparar o desempenho mecânico (tensão máxima de ruptura) e confiabilidade (módulo de Weibull) através da estatística de Weibull;
- Investigar a microtextura, microestrutura e seções de fratura das diferentes combinações composição-teor-temperatura de sinterização de pós de rochas incorporadas à matriz de argila vermelha.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CERÂMICAS ESTRUTURAIS DE ARGILA

Produtos estruturais de argila são aqueles nos quais a integridade estrutural é um requisito necessário de desempenho. Tais produtos incluem alguns dos mais antigos artefatos de cerâmica, tendo sido usados ao longo da história por sua alta resistência à compressão e baixa permeabilidade à água^{1,24}. As cerâmicas estruturais correspondem a 50 % da indústria cerâmica atual e inclui itens como tijolos de construção e de acabamento, tijolos para pavimentos, pisos, azulejos, tubulações, telhas e ladrilhos. Os avanços na fabricação são mais frequentemente baseados em automatização de processos e para redução de custo laborais, do que na melhoria das propriedades dos materiais, uma vez que os produtos estruturais de argila são considerados *commodities*²⁴.

A argila é utilizada para fabricação de cerâmicas estruturais em países que dispõe de reservas desta matéria-prima, com unidades de fabricação localizadas próximas aos locais de extração. É um insumo barato, pode ser utilizada com pouco ou nenhum beneficiamento, e pode ser moldado pela adição de água na proporção correta^{1,24}.

As propriedades das cerâmicas estruturais de argila variam conforme o tipo de produto final, as matérias-primas e as condições de queima. As propriedades mais relevantes são a absorção de água e a resistência mecânica (medida por flexão ou compressão). Cerâmicas são produzidas em temperaturas suficientemente altas para que ocorra sinterização. A ligação entre os grãos pode resultar da fusão parcial de alguns constituintes seguida por formação de fase vítrea no resfriamento, ou por reações interpartícula com ou sem ocorrência de fusão. A porosidade também é uma propriedade importante para inferir a extensão do tratamento térmico. Na avaliação da estrutura porosa deve-se considerar a quantidade, a distribuição de tamanhos, a interconectividade, e o formato dos poros²⁴.

2.2. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS EM CERÂMICAS ESTRUTURAIS DE ARGILA

As reservas de argila estão ficando escassas em algumas partes do mundo. Mesmo que o esgotamento de algumas das reservas não seja imediato, a depleção é inevitável, por se tratar de um material não renovável. A substituição parcial da argila em cerâmicas, por rejeitos de outros processos industriais é vantajosa por reduzir impactos ambientais da mineração de argila, que afeta adversamente a paisagem e demanda recursos energéticos^{9,13}.

Coronado *et al.*³ e Eliche-Quesada *et al.*² mencionam que é possível incorporar diversos tipos de resíduos industriais em matrizes cerâmicas, sem modificações relevantes no processamento, mantendo ou até melhorando a qualidade dos produtos obtidos. Velasco *et al.*⁷ apontam que o setor cerâmico pode atender tanto a necessidade de incorporação de grandes volumes, quanto a inertização de certos tipos de resíduos, devido às altas temperaturas de queima. Nirmala & Viruthagiri²⁵ ressaltam que a argila, matéria-prima natural originada de processos de metassomatismo, pode apresentar grande variação composicional. As cerâmicas estruturais toleram esta flutuação e podem absorver variações adicionais na composição, tornando viável a incorporação de diversos tipos de resíduos. Também destacam que mesmo que pequenas proporções sejam incorporadas, o grande volume de cerâmicas produzidas implica um consumo significativo de resíduos; e que as elevadas temperaturas de queima (> 900 °C) promovem a efetiva incorporação dos materiais na matriz cerâmica.

A variedade de resíduos passíveis de incorporação às cerâmicas estruturais está descrita em artigos de revisão. Por exemplo, Zhang⁹ divide a utilização de resíduos em três categorias, conforme o método de fabricação dos tijolos: por queima, por cimentação, e por geopolimerização. Nos estudos de tijolos produzidos por queima, Zhang enumera o aproveitamento de rejeitos de hematita, cinzas volantes, resíduo de corte de granito, escória de incinerador de lixo urbano, rejeitos de mineração de ouro, finos caoliníticos de mineração, resíduo de produção de papel, pontas de cigarros, cinzas de casca de arroz, lodo de planta de efluentes do tratamento de petróleo, resíduo de polpa de celulose, resíduo de chá, sedimentos pluviais, vidro de televisores e monitores, serragem, lodo de filtração de óleo, subprodutos de fundição, pó de mármore, escória de processo Waelz, areia de fundição descartada, e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar. O autor evidencia que diversos processos de conformação e diferentes dimensões de corpos de prova foram usados nos estudos, além de resíduos com características muito distintas, o que dificulta a comparação dos resultados.

Em outro artigo de revisão, Velasco *et al.*⁷ ressaltam a necessidade de desenvolver soluções para reuso, redução e reciclagem de descartes e enfatizam que o gerenciamento de resíduos é viabilizado por alto fluxo de massa e altas temperaturas, comuns na sinterização de cerâmica. Mencionam em particular a incorporação de resíduos orgânicos, cuja combustão aumenta localmente a temperatura, facilitando a consolidação da cerâmica. Os autores ampliam a lista dos resíduos mencionados na revisão de Zhang⁹, incluindo água de descarte de estação de tratamento, serragem, amido de arroz, milho e batata, lodo de arsênico-ferro, bagaço de uva, polpa de papel, coque, sedimentos fluviais, chamote, poluentes de pó de aço, lodo têxtil de lavanderia, tabaco, grama, cinzas de biomassa, bagaço de oliva, resíduo de petróleo, café moído, descarte de boro, subprodutos de fundição, resíduos de produção do biodiesel, glicerina, resíduo de pedreira, escória de aço, resíduo de corte de granito, água de descarte de processos acídicos, sementes de uva e cereja, cinzas de cana-de-açúcar, escória ferrocromica e zeólitas. Velasco *et al.*⁷ classificam os resíduos em quatro categorias, de acordo com a origem e os efeitos de seu uso, quais sejam:

- a) lodo de águas residuárias, caracterizado por alto teor de compostos orgânicos e quantidades consideráveis de metais pesados;
- b) cinzas produzidas por incineradores ou caldeiras, que contém principalmente sílica e alumina e traços de outros elementos, com tamanhos de partícula na faixa de 50 μm ;
- c) resíduos inorgânicos, incluindo os de mineração e os de processamento metalúrgico, que se apresentam comumente na forma de pó ou escória, se caracterizam por teores negligenciáveis de matéria orgânica, e, conforme o processo, diferentes quantidades de metais pesados;
- d) resíduos orgânicos provenientes de rejeitos de agroindústrias, indústria de papel ou de madeira, comumente usados como formadores de poros nas cerâmicas e liberadores de energia no processo de queima.

Monteiro & Vieira⁸ sublinham que, apesar de não haver um risco imediato de exaurir as reservas de argila do Brasil, é desejável a incorporação de resíduos na produção de cerâmicas, tendo em vista que com as taxas atuais, em 20 anos a indústria cerâmica levará à exaustão os depósitos de 3,7 bilhões de toneladas do país. Os autores revisam a adição de resíduos apenas em tijolos consolidados por queima e separam os resíduos por categorias conforme as funções que assumem no processo cerâmico: resíduos combustíveis (ou orgânicos) e fluxos (ou resíduos inorgânicos). Os diferentes métodos de preparação, dimensões de espécimes e composições são

comentados na revisão. A variedade de parâmetros de preparação dificulta a comparação entre os resultados obtidos por diferentes autores, uma vez que o produto final é sensível a variações de composição, processamento e consolidação. As propriedades mecânicas são determinadas por diferentes testes, sendo ora ensaios de resistência à compressão, ora ensaios de resistência à flexão em ensaios de 3 e 4 apoios, cujos resultados não são diretamente comparáveis.

Torres *et al.*²⁰ ressaltaram que a exploração de rochas ornamentais gera grandes volumes de resíduos na forma de sólidos ou lodo durante os processos extrativos e de transformação, e que apesar de os resíduos não serem considerados perigosos podem causar impactos ambientais. Tais impactos, por exemplo, podem estar relacionados ao aumento da turbidez de cursos de água, com consequente redução da penetração de luz, da fotossíntese, da produtividade de organismos vivos, e dos nutrientes, com alteração na cadeia alimentar e no valor estético. Finos também podem ser carregados pelo vento, e tornar-se nocivos à respiração de humanos e animais, ou quando depositados sobre as folhas das plantas.

Há diversas formas de classificar as funções dos resíduos incorporados em cerâmicas, tanto por sua função durante o processo de conformação quanto durante a consolidação. Quanto à conformação as principais categorias são os materiais plásticos e não plástico, sendo os primeiros basicamente os argilominerais e os últimos materiais que não conferem plasticidade à mistura e portanto contribuem para controlar a consistência adequada para moldagem^{10,11}. No que se refere à consolidação os materiais são categorizados como combustíveis, fluxantes e cargas (ou inertes). Os combustíveis são materiais orgânicos que auxiliam no processo de sinterização e agem também como formadores de poros, ao serem eliminados da matriz cerâmica durante a consolidação. As cargas são materiais inertes, não reagem e não sofrem alterações significativas durante a queima. Sua função é reduzir o custo de produção, substituindo matérias-primas com valor mais elevado, ou eventualmente atuando como agentes não plásticos no processo de mistura. Os fluxantes ou fundentes promovem a disponibilização de fases líquidas em temperaturas menores do que ocorreria em sua ausência, viabilizando a sinterização em temperaturas mais baixas^{3,10,11,26,27}.

Dentro da ampla variedade de resíduos, o resíduo de rocha tem sido associado às funções de fluxante, inerte ou formador de poros (quando a rocha utilizada se decompõe durante a sinterização).

Segadães *et al.*¹³ afirmam que resíduos de rocha, tais como o granito, apresentam comportamento não plástico e possuem óxidos de metais alcalinos (Na₂O, K₂O) que podem agir como fluxantes. O efeito dos óxidos de metais alcalinos pode ser evidenciado no diagrama

de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, uma vez que o K_2O é o fluxante de ação mais pronunciada e com comportamento semelhante ao sistema do Na_2O (Figura 2). A presença de fluxantes aumenta a disponibilidade de fase líquida durante a sinterização. Atuam como formadores de fase vítrea, melhorando a sinterizabilidade.

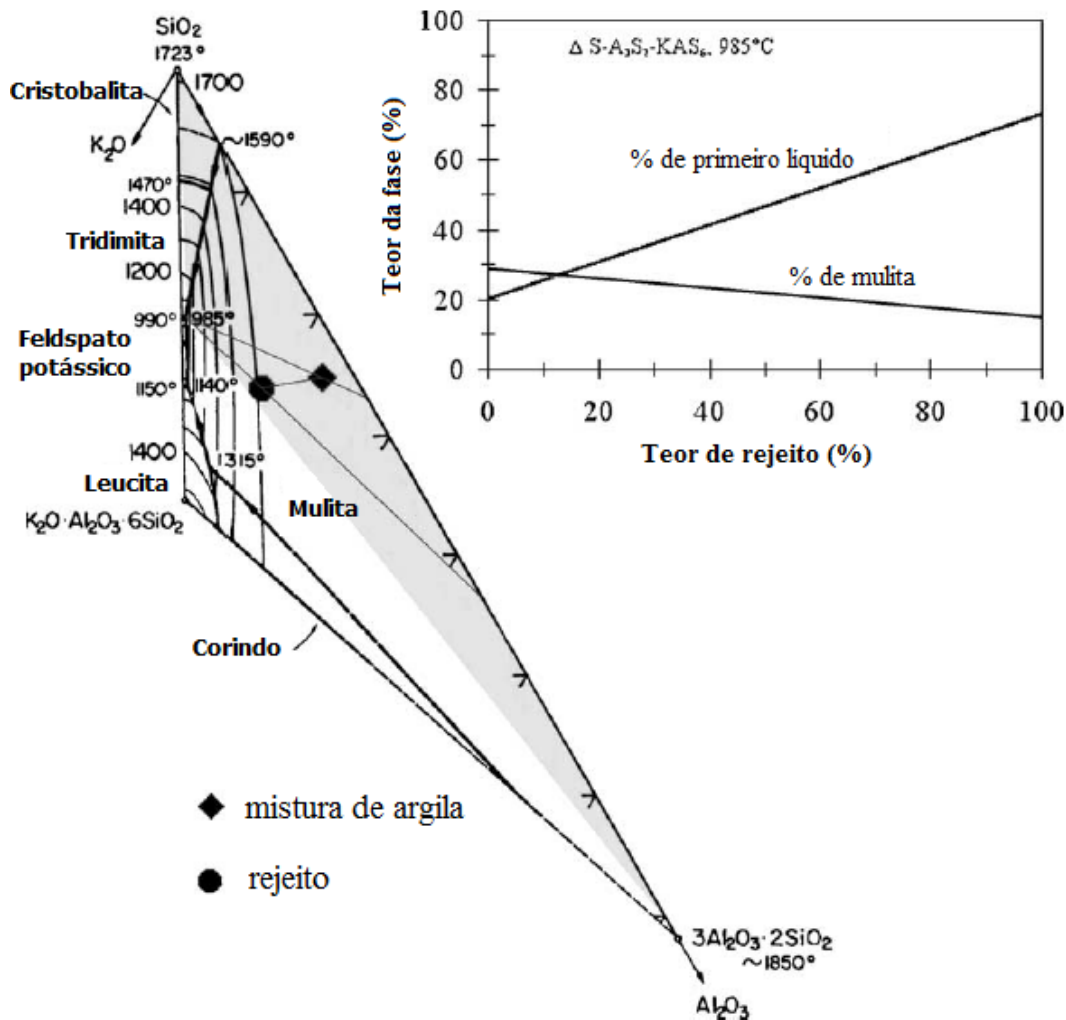


Figura 2. Triângulo de compatibilidade sílica-mulita-feldspato potássico no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ evidenciando efeito fluxante do rejeito de rocha. Adaptado de Segadães (2005)¹³.

Vários autores estudaram o comportamento de cerâmicas com adições de pós de rocha. Acchar *et al.*^{10,11}, Mothé *et al.*¹² e Segadães *et al.*¹³ avaliaram a inclusão de uma mistura de granito e mármore, proveniente do corte de rochas ornamentais. Manhães *et al.*¹⁴, Moreira *et al.*¹⁵ e Souza *et al.*²⁸ estudaram o efeito do uso de gnaíse nas cerâmicas, e Torres *et al.*¹⁷ a inclusão de granito e quartzito. El-Maghraby *et al.*¹⁸, Menezes *et al.*⁶, Monteiro *et al.*²⁹, Torres *et al.*^{20,21} e Vieira *et al.*¹⁹ avaliaram a incorporação de granito em diferentes produtos finais de cerâmica vermelha. No entanto, nenhum dos trabalhos citados compara o efeito da inclusão de

rochas silicáticas com diferentes mineralogias. São comparadas rochas carbonáticas que se decompõem durante a queima, com rochas silicáticas, termicamente estáveis.

Acchar *et al.*¹⁰ avaliaram a incorporação em cerâmicas de lodo de mármore e granito proveniente do processamento de rochas ornamentais no Rio Grande do Norte. Os autores comentam que os teores de CaO (19,92%) e K₂O (4,32%) contidos no resíduo atuaram como fluxantes durante o processo de sinterização. As cerâmicas foram produzidas com 10, 20, 30, 40 e 50 % de rejeito, sinterizados a 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C por uma hora. A resistência à ruptura foi determinada por ensaios de flexão em três pontos. Maiores teores de resíduo resultaram em maior absorção de água e menor densidade aparente e maiores temperaturas de sinterização diminuíram a absorção de água. Como a resistência das cerâmicas com resíduo não foi comparada com a cerâmica contendo apenas a argila da matriz, os benefícios de adição de resíduo não ficaram bem estabelecidos.

Em outro trabalho Acchar *et al.*¹¹ comparam cerâmicas de argila vermelha com incorporação de granito, e com incorporação de uma mistura de granito e mármore, nos teores de 30% em massa, e sinterizados por duas horas a 950, 1000, 1050 e 1100 °C. Nos espécimes foram avaliadas a porosidade aberta e tensão de ruptura (por ensaio de flexão em três pontos). Os autores mencionam que rejeitos do corte de rochas ornamentais são inertes e não-perigosos, porém geram problemas ambientais pelo descarte na forma de lodos contendo partículas finas, com potencial de degradação de rios e lagoas. Classificam ainda os rejeitos estudados como fluxantes com características não plásticas. A composição da argila e do resíduo de granito com mármore é a mesma do trabalho anterior do grupo¹⁰. O conteúdo de fluxantes (Na₂O, K₂O, CaO) presentes nos resíduos é de 19,06 % para o granito e 30,35 % para o granito com mármore. No entanto, os autores ressaltam que a decomposição dos carbonatos do mármore antagonizam o efeito da fase líquida mais abundante, resultando em produtos com retração linear menor, porém mais porosos e menos resistentes. A retração linear da formulação contendo granito foi maior para todas as temperaturas de sinterização do que para a formulação com granito e mármore. Com maiores temperaturas de sinterização foi observada diminuição na porosidade, mais acentuada para o material contendo granito, e aumento nas resistências à flexão. Os pesquisadores comparam a resistência das cerâmicas com resíduo a valores normatizados de resistência para tijolos perfurados. Esta comparação é pouco conclusiva, porque os espécimes do estudo foram obtidos por prensagem uniaxial, e a fabricação industrial de tijolos perfurados é por extrusão, aspecto que é mencionado pelos autores.

Acchar *et al.*¹¹ avaliaram seções de fratura de cerâmicas com resíduos de granito sinterizadas em diferentes temperaturas por MEV (Figura 3). As imagens mostram uma microestrutura com ligação incipiente entre as partículas e muitos poros interconectados, a 950 °C. A 1000 °C há maior ligação entre as partículas e poros arredondados em função da presença de fase líquida. A 1050 °C há sinais de fratura transgranular e poros arredondados isolados, uma vez que o material atingiu o estágio final de sinterização. Nas cerâmicas sinterizadas a 1100 °C há evidências de vitrificação e poucos poros. Comportamento semelhante é apresentado nas amostras contendo granito e mármore, no entanto, a decomposição do carbonato promove a retenção de poros mesmo em temperaturas de sinterização mais altas.

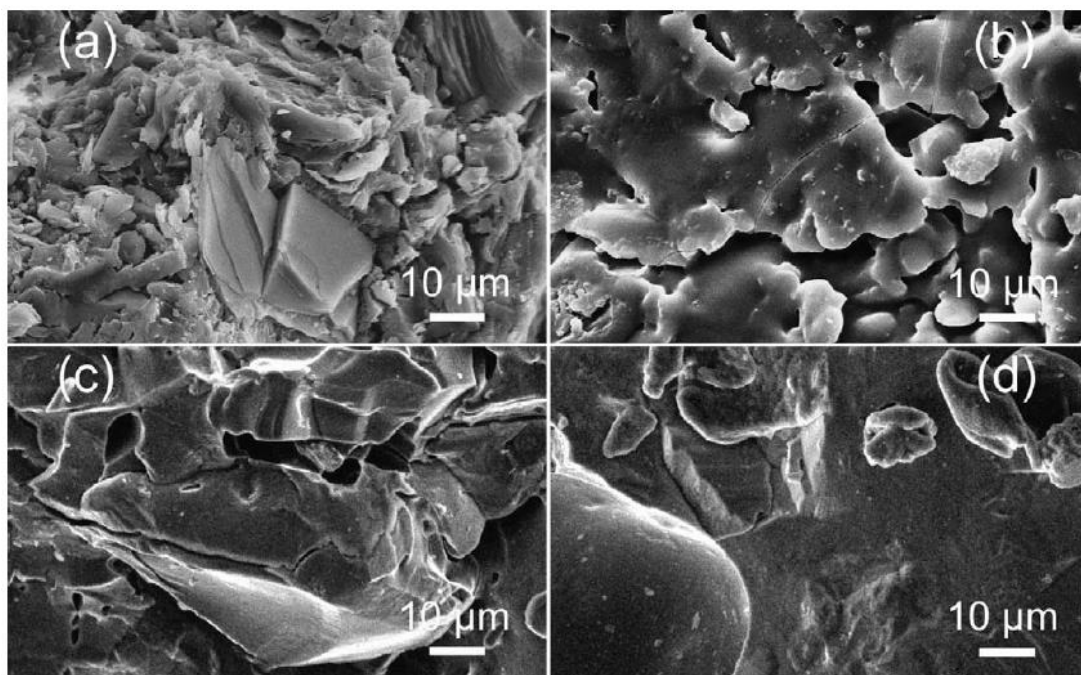


Figura 3. Fractografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas contendo resíduo de granito, sinterizadas a (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, e (d) 1100 °C. Fonte: Acchar *et al.*¹¹.

Mothé Filho *et al.*¹² avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de corpos sinterizados compostos exclusivamente do resíduo de corte de granito e mármore, visando posterior incorporação em materiais cerâmicos. Para tal, produziram espécimes de resíduo, sinterizados a 950, 1000, 1050, 1100 e 1125 °C por 1 a 2 horas, a diferentes taxas de aquecimento. O comportamento térmico foi determinado por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), até 1400 °C. As comparações das análises termogravimétricas acima de 800 °C mostraram maiores perdas de massa em taxas altas de

aquecimento e menores perdas em taxas baixas. As propriedades mecânicas foram determinadas pelo teste de resistência à carga pontual com esforços aplicados no sentido axial e resultaram em uma curva exponencial de aumento da resistência em função da temperatura de sinterização.

Segadães *et al.*¹³ estudaram a incorporação de rejeitos de mármore e granito na melhoria do processamento de produtos de argila. No estudo foi utilizada uma mistura industrial à base de argila vermelha, à qual foram adicionados rejeitos secos e não-beneficiados de mármore e granito. As misturas, homogeneizadas por quatro horas em moinho de bolas planetário, continham 0, 10, 20 e 40 % em massa de rejeito. As cerâmicas foram sinterizadas entre 1100 °C e 1150 °C por 2 horas. A resistência foi determinada por ensaio de flexão em três pontos pela média de cinco espécimes para cada valor. Os autores relataram que as micrografias, obtidas por MEV das seções de fratura, evidenciaram que as amostras de cerâmicas contendo rejeito tiveram maior grau de porosidade fechada e sinais de vitrificação. Mencionaram que o maior conteúdo de óxidos de metais alcalinos provenientes do rejeito se traduziram em maiores quantidades de fase líquida, a temperaturas inferiores do que ocorreria sem resíduo. Concluíram que cerâmicas com resíduo sinterizadas em temperaturas menores apresentaram propriedades mecânicas equivalentes às cerâmicas sem resíduo sinterizadas em temperatura maior. Quando consolidadas às mesmas temperaturas, as propriedades mecânicas do material com rejeito se mostraram melhores.

Manhães *et al.*¹⁴ estudaram a incorporação em cerâmicas de resíduo de gnaiss contendo óxidos de metais alcalinos. Ressaltaram a importância da incorporação de rocha em materiais cerâmicos, uma vez que são gerados resíduos na proporção de 20 a 25 % no beneficiamento da rocha bruta. Incluíram o rejeito nos teores de 10 e 20 %, comparando-o a cerâmicas sem resíduo, sinterizadas a 850, 950, 1050 e 1150 °C. Verificaram que o parâmetro de maior efeito sobre a alteração das propriedades das cerâmicas foi a temperatura de sinterização. A adição de resíduo diminuiu a porosidade aparente e aumentou a dureza. A redução na tensão de ruptura foi pequena, e não foi considerada um prejuízo significativo às propriedades mecânicas.

Moreira *et al.*¹⁵ avaliaram a incorporação de resíduo de gnaiss em cerâmicas vermelhas, nos teores de 5, 10, 15 e 20 %. sinterizados entre 850 °C e 1150 °C, com incrementos de 50 °C. Ressaltaram as vantagens de incorporação de resíduo de rocha no processamento, uma vez que o pó de rocha exibe comportamento não-plástico e atua no controle da plasticidade da argila. Seus resultados indicaram a viabilidade da incorporação do rejeito, com pouco prejuízo à resistência mecânica, diminuição da retração linear e da absorção de água.

Enfatizaram que o fator dominante na melhora de propriedades das cerâmicas foi a temperatura de sinterização.

Souza *et al.*²⁸ avaliaram a substituição de Na-feldspato utilizado na formulação de um produto cerâmico por resíduo de corte de gnaiss. Os autores ressaltaram que o resíduo de rocha pode ser um substituto adequado para os materiais que atuam como fluxantes nas formulações. Partindo de uma formulação contendo 40 % de caulinita, 12,5 % de quartzo e 47,5 % de Na-feldspato, teores crescentes de rocha foram adicionados, sendo o Na-feldspato proporcionalmente removido. Foram avaliados os teores de resíduo de 10, 20, 30, 40 e 47,5 % de resíduo, sinterizados entre 1180 °C a 1250 °C. Os resultados indicaram diminuição na absorção de água para formulações contendo resíduo, bem como melhoria na resistência mecânica em ensaio de flexão em três pontos. A densificação mais acentuada foi confirmada nas fractografias obtidas por MEV.

Torres *et al.*¹⁷ estudaram a inclusão de resíduo de granito e quartzito na produção de cerâmicas de revestimento para pisos e paredes. Incluíram 60, 65 e 70 % de granito em um grupo de formulações, e os mesmos percentuais de quartzito em outro grupo de formulações, além de uma formulação contendo 35 % de granito e 35 % de quartzito. As cerâmicas foram sinterizadas a 1100 °C, 1125 °C, 1150 °C e 1200 °C. Cada lote de teste continha 10 amostras, que foram testadas para determinação da densidade volumétrica, absorção de água, resistência mecânica por flexão em três pontos, e microscopia eletrônica das superfícies de fratura. Observaram um aumento na tensão de ruptura de todas as condições contendo resíduos, mais acentuado nas amostras contendo granito. A presença de óxidos fluxantes do granito (K₂O, Na₂O) foi fundamental para a formação de fase líquida e na promoção da densificação. A incorporação de teores tão altos de resíduo (70 %) só foi possível devido às elevadas temperaturas de sinterização, típicas na fabricação de cerâmicas para revestimento.

El-Maghraby *et al.*¹⁸ avaliaram o uso de granito local na substituição do feldspato importado para produção de cerâmicas de revestimento brancas à base de argila caolinítica. O granito moído foi adicionado nas proporções de 20, 25, 30 e 35 % em massa. A sinterização foi a 1220 °C em um forno industrial com ciclo de queima de 50 minutos. Os autores afirmaram que a temperatura de máxima taxa de sinterização foi reduzida pela adição de granito e que, para teores crescentes de granito, obtiveram cerâmicas com maiores resistências mecânicas. Apesar do teor de óxido de ferro no granito, a alteração de cor nas amostras foi aceitável dentro do padrão de cerâmicas de revestimento brancas.

Menezes *et al.*⁶ estudaram a inclusão de três tipos de resíduo proveniente dos corte de granito em cerâmicas vermelhas para produção de tijolos e revestimento. Além do resíduo e da argila vermelha, as formulações foram elaboradas com *ball-clay* (argila caulinítica), quartzo, feldspato e calcita. Foram usados de 20 a 60 % de resíduo nas formulações de tijolos, e de 15 a 40 % de resíduo nas formulações de cerâmicas de revestimento. Os corpos de prova para formulações de tijolos foram sinterizados a 800, 900 e 1000 °C, enquanto que os para cerâmicas de revestimento foram sinterizados a 1150, 1175 e 1200 °C. Foram determinadas a absorção de água e a resistência à ruptura em teste de flexão em três pontos. Os autores também conduziram testes em escala industrial para produção de tijolos e revestimentos, e observaram a viabilidade de incorporação de resíduos. Concluíram que dependendo do percentual de adição de rejeito as propriedades mecânicas poderiam ser melhoradas ou prejudicadas. Na queima dos tijolos os resíduos atuaram como material inerte não-plástico, enquanto que na queima das cerâmicas de revestimento atuaram como fluxante.

Torres *et al.*²⁰ produziram corpos de prova de argila e resíduos de corte de rochas ornamentais com o objetivo de testar seu desempenho em telhas. Utilizaram temperaturas de sinterização de 950 °C, 1000 °C, e 1050 °C; além de sinterizações em um forno túnel industrial a 909 °C e 959 °C. As formulações foram selecionadas a partir de testes preliminares, sendo uma de referência, outra contendo 10 % em massa de resíduo de lavagem de areia silicática (composto principalmente de caulinita) com 10 % massa de resíduo de granito, e outra contendo 30 % em massa de resíduo de lavagem. Observaram que a adição de granito enriqueceu as formulações em óxidos fluxantes. Concluíram que a semelhança do resíduo de granito com as matérias-primas para materiais cerâmicos aumenta a viabilidade de reciclagem em formulações de cerâmicas tradicionais, e que a elevada quantidade de materiais consumidos na fabricação de tijolos e telhas tornam as formulações adequadas a incorporar tais resíduos. Os resultados indicaram que todas as formulações avaliadas apresentaram menor absorção de água e maior resistência mecânica em ensaios de flexão em três pontos.

Torres *et al.*²¹ avaliaram a incorporação de resíduo de corte e polimento de granito em formulações industriais para produção de ladrilhos de porcelana. Utilizaram como referência uma formulação comercial, comparando-a a outras 14 formulações contendo duas argilas, feldspato, e resíduo de granito nas proporções de 20 a 50 % em massa, substituindo total ou parcialmente o feldspato. Conduziram testes preliminares com corpos de prova prensados uniaxialmente, sinterizados a 1140, 1180, e 1200 °C. Os critérios para seleção das formulações foram absorção de água inferior a 0,5 %, máxima incorporação de granito, e coloração adequada

à fabricação de ladrilhos de porcelana. Foram selecionadas 6 formulações, juntamente com a referência, para produção de corpos de prova por extrusão, sinterizados a 1185 °C em um forno túnel industrial. Observaram diminuição na absorção de água em todas formulações contendo granito em comparação à referência, bem como aumento na resistência mecânica, avaliada por flexão em três pontos.

Vieira *et al.*¹⁹ incorporaram resíduo de granito proveniente de extração e corte em cerâmicas vermelhas, nos teores de 10, 20, 30, e 40 % em massa, com o objetivo de inferir a ação do granito como fluxante a partir da redução da porosidade e propriedades tecnológicas obtidas. Produziram corpos de prova por extrusão, sinterizados a 970 °C por 6 horas. Observaram que o aumento do teor de granito diminuiu a quantidade de água necessária para extrusão e a retração linear na secagem. Com o aumento da quantidade de granito a retração linear na queima e a densidade volumétrica aumentaram, enquanto que a absorção de água diminuiu e a tensão de ruptura (obtida por flexão em três pontos) permaneceu constante dentro do intervalo de erro. A resistência mecânica depende fortemente da porosidade e de defeitos microestruturais nos espécimes. Apesar da densificação observada não ocorreu aumento proporcional da resistência devido ao surgimento de micro-trincas.

Para ilustrar a diversidade das condições de incorporação de resíduo de rocha encontradas na literatura, a Tabela 1 enumera parâmetros de teor de resíduos, métodos de conformação (pressão utilizada), quantidade de espécimes em cada condição experimental e faixas de temperatura de sinterização. Nenhum dos trabalhos revisados compara cerâmicas com incorporação de diferentes rochas termicamente estáveis com o uso da estatística de Weibull, inserindo-se o presente trabalho nesta lacuna.

Tabela 1. Comparação de alguns parâmetros das pesquisas de incorporação de resíduo de rocha em cerâmica vermelha.

Ref.	Resíduo (%)	Conformação	Espécimes^a (unidades)	Temperaturas de sinterização (°C)
[10]	Granito com mármore (10-50%)	Prensagem (30 MPa)	5	950 a 1150
[11]	Granito com mármore (30%)	Prensagem (20 MPa)	n. e.	950 a 1100
[12]	Granito com mármore (100%)	Prensagem (600 psi)	n. e.	950 a 1125
[13]	Granito com mármore (10-30 %)	Prensagem (20 MPa)	5	1100 a 1150
[14]	Gnaiss (10-20%)	Prensagem (26 MPa)	n. e.	850 a 1150
[15]	Gnaiss (5-20 %)	Prensagem (26 MPa)	n. e.	850 a 1150
[28]	Gnaiss (10-47,5 %)	Prensagem (50 MPa)	n. e.	1190 a 1250
[17]	Quartzito com granito (60-70 %)	Extrusão	10	1100 a 1200
[18]	Granito (20-35 %)	Prensagem (40 MPa)	n. e.	1220
[6]	Granito (20-60 %)	Ext. e prens. (20 MPa)	n. e.	800 a 1000 e 1150 a 1200
[29]	Granito (20-40 %)	Extrusão	n. e.	850 a 1100
[20]	Granito (10-30 %)	Extrusão	12	950 a 1050
[21]	Granito (20-50 %)	Extrusão	10	1185
[19]	Granito (10-40 %)	Extrusão	5	970
*	Granito (0, 10, 20 e 40 %)	Prensagem (3,92 MPa)	30	850, 950 e 1050
*	Riodacito (10 e 20 %)	Prensagem (3,92 MPa)	30	850, 950 e 1050
*	Diabásio (10 e 20 %)	Prensagem (3,92 MPa)	30	850, 950 e 1050

^a Quantidade de espécimes por condição experimental / n. e. = não especificado / * No presente trabalho

2.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS

As propriedades mecânicas determinam os limites de utilização de cerâmicas estruturais³⁰.

As propriedades mecânicas de materiais elásticos são definidas em termos da relação tensão-deformação:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

onde σ é a tensão, ε a deformação relativa ao comprimento inicial. A constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young, e é uma propriedade do material, que depende da força de ligação entre os átomos. Em geral, o módulo de elasticidade

é mais elevado para materiais cerâmicos do que para os metais (Figura 4). Exceto em temperaturas muito altas, a maioria das cerâmicas tem comportamento elástico e não deforma plasticamente antes da fratura, ou seja, a falha do material ocorre ainda no regime elástico. O módulo de elasticidade depende da direção cristalográfica, mas, para cerâmicas policristalinas, com grãos orientados aleatoriamente, considera-se um módulo elástico efetivo, médio das várias direções cristalográficas.

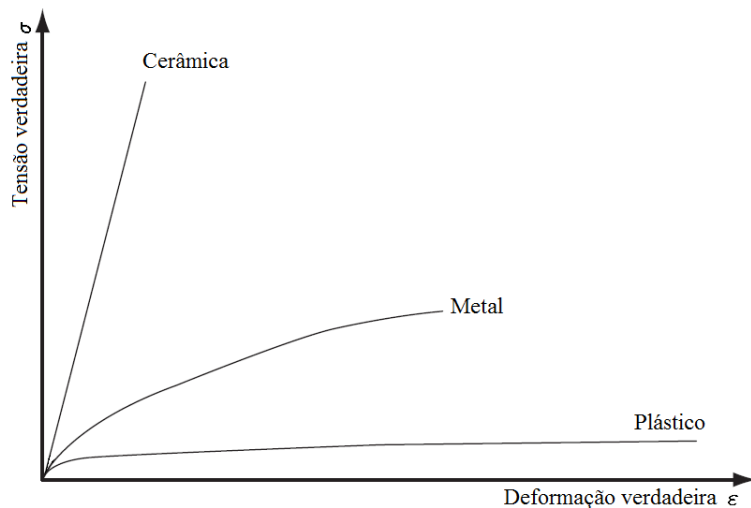


Figura 4. Comportamento mecânico dos materiais na curva tensão-deformação verdadeiras - Adaptado de Askeland³¹.

Nos materiais cerâmicos há carência de um número suficiente de sistemas de escorregamento independentes para deslocamento de discordâncias. A direcionalidade da ligação resulta em grande resistência ao deslocamento de discordâncias, o que explica a razão para as cerâmicas sofrerem fratura frágil no regime elástico, sem deformação plástica. Assim, dentre as propriedades mecânicas relevantes para as cerâmicas estão o módulo de elasticidade, a resistência à fratura (que é a força máxima aplicada até a fratura frágil do componente), e a tenacidade à fratura (que é a medida de energia absorvida até a fratura)^{1,30,32,33}.

A fratura frágil é a formação e propagação de trincas na seção de um espécime do material sobre o qual foi aplicada uma carga. Para as cerâmicas, a resistência à fratura medida é muito inferior aos valores teóricos. Isto deve-se à existência de defeitos tais como trincas, poros e inclusões, que atuam como concentradores de tensões. Na ponta de uma trinca a tensão é intensificada, a resistência da rede dificulta o deslizamento e pouca energia é absorvida. Quando o material é submetido a carregamento há nucleação de trincas pela anisotropia elástica dos grãos ou por deslocamento sobre um sistema de deslizamento, que finalmente resulta em

falha catastrófica do elemento. Além de trincas existentes (geradas pelo processamento), considera-se que as trincas possam ser formadas pela quebra de ligações atômicas em regiões fortemente tensionadas. Além de possuir uma variedade de populações de falhas que competem para iniciar fraturas, os tamanhos de trincas de cada população formam uma distribuição. Assim, a tensão de fratura de um material frágil é melhor considerada como uma distribuição ao invés de um único valor. As trincas superficiais são o defeito mais severo. Diminuindo-se a incidência deste defeito por melhorias no acabamento externo, o defeito mais severo passa a ser devido à ocorrência de porosidade. Diminuindo-se a porosidade o efeito preponderante são as inclusões. Assim, para um determinado material cerâmico, cada população de falhas pode ter um nível de severidade e melhorias no processamento podem contribuir para minimizá-las²².

O efeito de falhas tridimensionais ainda não é bem compreendido. Porém a severidade na redução da resistência é afetada por fatores tais como o formato do poro, a presença de trincas ou vértices de contornos de grão adjacentes a poros, a distância entre poros e entre os poros e a superfície, o tamanho e a forma de inclusões, diferenças no módulo elástico e na expansão térmica entre inclusões e matriz³⁰. Uma vez que os defeitos estão aleatoriamente distribuídos, tanto em termos de tamanho quanto em termos de posição, há uma distribuição de valores de resistência à fratura para componentes cerâmicos que, de outro modo, seriam idênticos. Em componentes maiores a probabilidade de ocorrência e o tamanho dos defeitos são maiores, reduzindo a resistência. A resistência também varia com o formato de espécime, o tamanho, as condições de processamento e de um lote para outro²⁴.

2.3.1. Comportamento elástico de compósitos de partículas

As propriedades elásticas de materiais compósitos podem ser controladas pela mistura de fases com diferentes constantes elásticas, ou no caso de compósitos particulados, pela mistura aleatória e isotrópica de partículas de diferentes composições. Voigt e Reuss²² relacionaram o valor de uma propriedade final pela regra das misturas:

$$M = M_1V_1 + M_2V_2 \quad (2)$$

$$\frac{1}{M} = \frac{V_1}{M_1} + \frac{V_2}{M_2} \quad (3)$$

onde M é o módulo volumétrico B ou o módulo de cisalhamento μ , V é a fração de volume, e os subscritos 1 e 2 denotam as fases individuais. Os valores do módulo de Young e do

coeficiente de Poisson podem ser calculados a partir dos módulos volumétrico e de cisalhamento. As equações (2) e (3) indicam que a adição de materiais com módulo elevado podem aumentar a rigidez de materiais. Hashin e Shtrikman (*apud* Green²²) determinaram os limites das propriedades usando teoremas básicos de energia elástica, ao invés de usar tensão e deformação médias. Obtiveram equações para os limites superior e inferior que, conforme Hashin demonstrou, estão de acordo com um modelo no qual o compósito é considerado como um conjunto de esferas de um material envoltas por uma casca do outro. O sólido é então aproximado pela adição de esferas sucessivamente menores, até que os interstícios na estrutura estejam preenchidos. As cascas externas ficam interconectadas, e portanto, correspondem ao material da matriz (Figura 5).

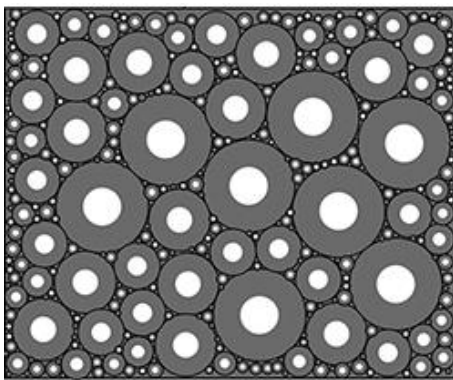


Figura 5. Abordagem de Hashin, de compósitos como arranjo de esferas. Adaptado de Green²².

As soluções dadas nas equações são válidas se as fases constituintes não tiverem módulos muito diferentes. O modelo de arranjo de esferas é útil por fornecer uma interpretação física do limites de Hashin-Shtrikman. Quando a fase mais rígida é o material da matriz, obtém-se o valor do limite superior de HS, e o valor do limite inferior é obtido quando o núcleo interno é o material mais rígido²².

2.3.2. Efeito da porosidade e de microtrincas nas constantes elásticas

Quando a segunda fase presente em um compósito é a porosidade, é difícil estimar as constantes elásticas com a abordagem dos limites apresentada no item anterior. A porosidade leva à diminuição do módulo elástico pela redução da área efetiva que suporta carga, e pela concentração de tensões que os poros ocasionam²².

A solução de MacKenzie para obtenção do módulo elástico de corpos contendo baixa concentração de poros é dada por:

$$E = E_0(1 - AP + BP^2) \quad (4)$$

onde E_0 é o módulo de Young do material denso, P é a fração de porosidade, e A e B são constantes de ordem de 1,9 e 0,9, respectivamente²².

Um refinamento no modelo da influência de poros nas propriedades consiste em considerar a forma do poro. No entanto, frequentemente materiais cerâmicos apresentam poros com formas não-específicas. A partir de 10% de porosidade os poros estão normalmente interconectados em uma topologia complexa²².

Também é importante considerar como ‘poro’ o caso extremo das microtrincas. O coeficiente de expansão térmica anisotrópico pode levar a tensões residuais e à formação espontânea de microtrincas localizadas. A indução de tensões também pode ser causada por transformações de fase com alteração de volume em relação ao material circundante, como por exemplo a transformação β - α do quartzo durante o resfriamento. As microtrincas podem representar uma pequena fração da porosidade em um corpo, no entanto, sua capacidade de concentração de tensões pode levar a uma redução substancial das constantes elásticas²².

2.3.3. Fratura frágil

No contexto da mecânica de fratura o termo “falha” se refere a pequenos poros, inclusões e microtrincas, não se referindo a defeitos no nível atômico, como vacâncias e discordâncias. As tensões máximas para um determinado material dependem do tamanho e da geometria das falhas. A tenacidade à fratura é a medida da capacidade de suportar carga apresentada por uma material que contém falhas³¹.

Alguns materiais apresentam resistências experimentais consideravelmente inferiores aos valores teóricos e falham de modo catastrófico por fratura frágil. A fratura frágil é causada pelo crescimento, à velocidade do som no material, das trincas existentes que repentinamente tornam-se instáveis. Existe uma energia crítica, que é a energia mínima do sistema necessária para causar falha catastrófica. Abaixo da energia crítica a trinca é estável e a fratura não ocorre. O aumento de uma trinca consome energia, portanto, a energia elástica liberada pelo sistema deve ser maior que a energia absorvida na formação de novas superfícies, ou seja, o balanço de energia indica que o trabalho (δW) efetuado por carregamento deve ser maior que as mudanças na energia elástica (δU^{el}) mais a energia absorvida com o avanço da ponta da trinca:

$$\delta W \geq \delta U^{el} + G_c t \delta a \quad (5)$$

onde G_c é energia absorvida por unidade de área da trinca e $t\delta a$ é a área da trinca (para um material de espessura t e avanço de trinca δa). G_c é uma propriedade do material denominada tenacidade. Altas tenacidades dificultam a propagação da trinca³⁴.

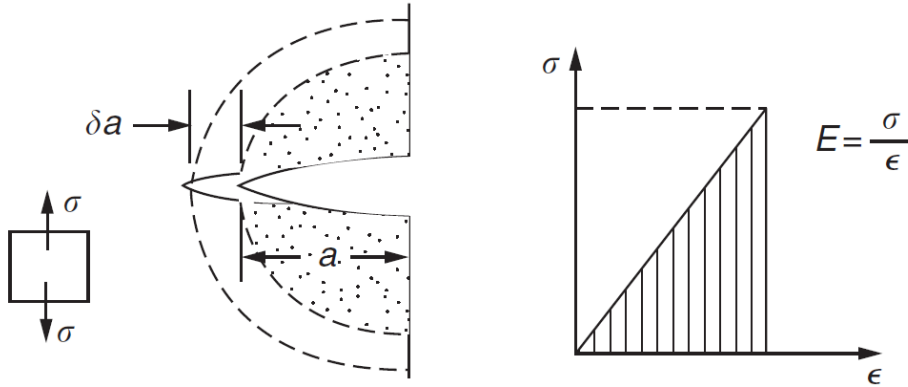


Figura 6. Liberação da energia das tensões com o crescimento da trinca³⁴.

Considerando-se uma porção de material de movimento restrito, o termo de trabalho se anula. Devido à carga aplicada o volume de controle está sujeito a uma tensão σ e a uma deformação ϵ , e portanto a energia U^{el} equivale $\frac{1}{2}\sigma\epsilon$, ou ainda $\frac{\sigma^2}{2E}$, onde E é o módulo elástico (Figura 6). A mudança de energia é dada por:

$$U^{el} = -\frac{\sigma^2 \pi a^2 t}{2E \cdot 2} \quad (6)$$

Conforme a trinca se propaga por um comprimento δa , δU^{el} é:

$$\delta U^{el} = -\frac{\sigma^2 \cdot 2\pi a t}{2E \cdot 2} \delta a \quad (7)$$

Como $-\delta U^{el} = G_c t \delta a$, pois o termo do trabalho é nulo quando não há variação de tamanho do volume de controle:

$$\frac{\sigma^2 \pi a}{2E} = G_c \quad (8)$$

Uma solução matemática rigorosa das tensões e deformações elásticas em torno da trinca indica que a estimativa de δU^{el} é menor por um fator dois.³⁴ Desta forma:

$$\frac{\sigma^2 \pi a}{E} = G_c \quad (9)$$

que pode ser reduzida a:

$$\sigma \sqrt{\pi a} = \sqrt{E G_c} \quad (10)$$

A equação também é válida quando não há restrição no movimento relativo das partes do volume de controle. O lado esquerdo da equação indica que a fratura catastrófica irá ocorrer quando em um material sujeito a uma tensão σ , uma trinca atinge tamanho crítico a ; ou, alternativamente, quando um material contendo trincas de tamanho a é sujeito a uma tensão crítica σ . O lado direito da equação depende apenas de propriedades do material. Assim, a combinação de tensão e tamanho da trinca críticos na qual uma fratura começa é uma constante do material. O termo $\sigma \sqrt{\pi a}$ é normalmente abreviado para K . A fratura frágil ocorre quando K atinge um valor crítico K_c , denominado tenacidade à fratura³⁴.

2.3.4 Micromecanismo de fratura frágil

Nas cerâmicas, as trincas se propagam com pouca ou nenhuma deformação plástica. A tensão local na ponta de uma trinca supera a resistência do material e é alta o suficiente para romper as ligações interatômicas. A energia necessária para romper ligações interatômicas é muito inferior àquela absorvida por fratura dúctil, razão pela qual cerâmicas e vidros são frágeis. A inclusão de materiais de reforço em compósitos cerâmicos pode aumentar a tenacidade, uma vez que os reforços atuam como dissipadores da energia de trinca, contendo seu avanço³⁴.

2.4. RESISTÊNCIA À FRATURA

A resistência à fratura de cerâmicas é uma forma comum de denominar a resistência a esforços de tração, determinados por ensaios de tração ou de flexão. Em um ensaio de tração, espécimes de teste com dimensões padronizadas são fixados no equipamento de ensaios e tracionados, por exemplo, à taxa de deformação constante. São medidos o módulo elástico, a elongação (deformação), e a força máxima de ruptura. A resistência à tração é a carga máxima (que corresponde à tensão de ruptura para cerâmicas) dividida pela área de seção transversal inicial:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (11)$$

Como as cerâmicas tendem a quebrar nos suportes de fixação em ensaios de tração, a caracterização é conduzida através de ensaios de flexão, para os quais os espécimes são barras de seção transversal uniforme circular, quadrada ou retangular. Apesar de mais simples de executar, a geometria dos ensaios de flexão têm a desvantagem de apresentar tensões não homogêneas no interior da amostra. Também se observa que a resistência à tração é menor que a resistência à flexão, porque sob tração a amostra inteira suporta tensão, enquanto que os esforços se distribuem em um volume menor quando o elemento é submetido à flexão^{30,32,35}.

Neste trabalho a resistência à fratura foi determinada por ensaio de flexão em quatro pontos, esquematicamente ilustrado na Figura 7.

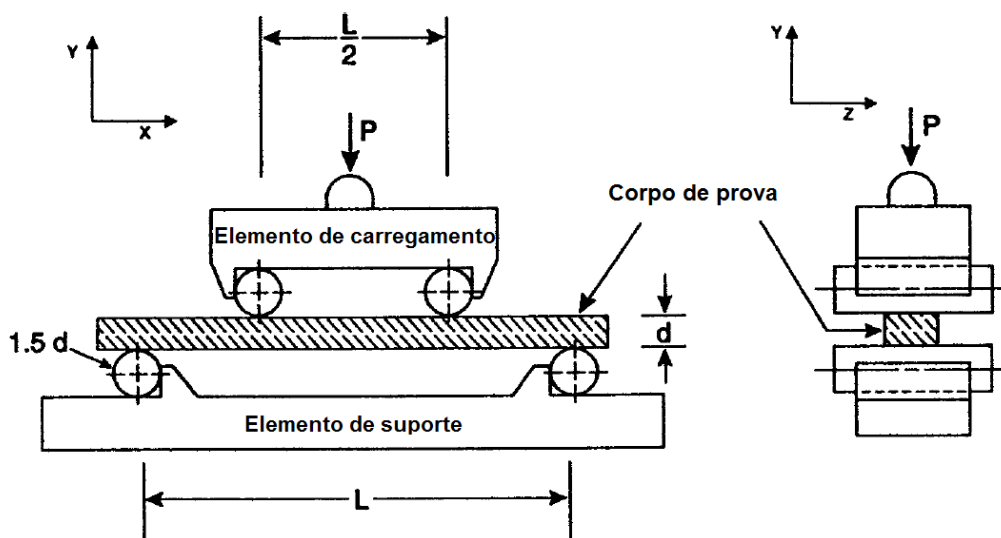


Figura 7. Esquema do aparato para ensaio de flexão em quatro pontos³⁶.

A versão em quatro pontos é preferível à em três pontos uma vez que há uma região extensa com momento constante entre os roletes internos. Os valores de resistência em ensaios de quatro pontos são inferiores àqueles de três pontos³².

A resistência à tração é dada por:

$$\sigma_{TS} = \frac{K_c}{\sqrt{\pi a_m}} \quad (12)$$

onde $2a_m$ é o comprimento da microtrinca mais longa.

Em ensaios de flexão, a máxima resistência é denominada módulo de ruptura, σ_r , dado por:

$$\sigma_r = \frac{6M_r}{bd^2} \quad (13)$$

onde M é o momento máximo da viga, d e b são profundidade (espessura) e largura, respectivamente.

Os valores típicos de módulo de ruptura obtidos por flexão correspondem a 1,7 vezes a resistência obtida em ensaio de tração³⁵.

Com uma carga P aplicada, o módulo de ruptura (resistência à flexão) é dado por:

$$\sigma_c = \frac{3 PL}{4 bd^2} \quad (14)$$

onde L é a distância entre os roletes externos, b é a largura e d é a espessura do corpo de prova. Para aplicação da equação 14, a distância entre os roletes internos é metade da distância entre os roletes externos³⁶.

2.5. ESTATÍSTICA DE WEIBULL

Materiais cerâmicos apresentam uma dispersão de valores de resistência à ruptura maior que metais e polímeros. Em materiais metálicos e poliméricos as trincas são atenuadas ou dissipadas por deformação plástica, e os valores de resistência obedecem a uma distribuição gaussiana. Para materiais cerâmicos a expressão que melhor representa a dispersão da resistência é a função de distribuição cumulativa proposta pelo engenheiro sueco Waloddi Weibull³⁷ que se baseia na teoria do elo mais fraco. O defeito mais severo, que irá controlar a resistência, não é necessariamente o maior, pois a severidade depende também da localização da descontinuidade. A variação estatística da resistência é inerente às cerâmicas, e não há um valor único para resistência à ruptura, mas uma probabilidade percentual do nível de resistência de uma amostra quando submetida à determinada tensão^{31,32,35,38}.

A falha se inicia devido à existência de defeitos no material, gerados durante o processamento. Uma consequência da distribuição de tamanho das descontinuidades é que uma peça maior falhará sob tensões mais baixas que uma peça pequena, pois é mais provável que ela contenha falhas maiores. Assim, a resistência à ruptura depende do volume (Figura 8). A resistência média de amostras pequenas é mais alta que a resistência de uma amostra maior^{32,34,35}.

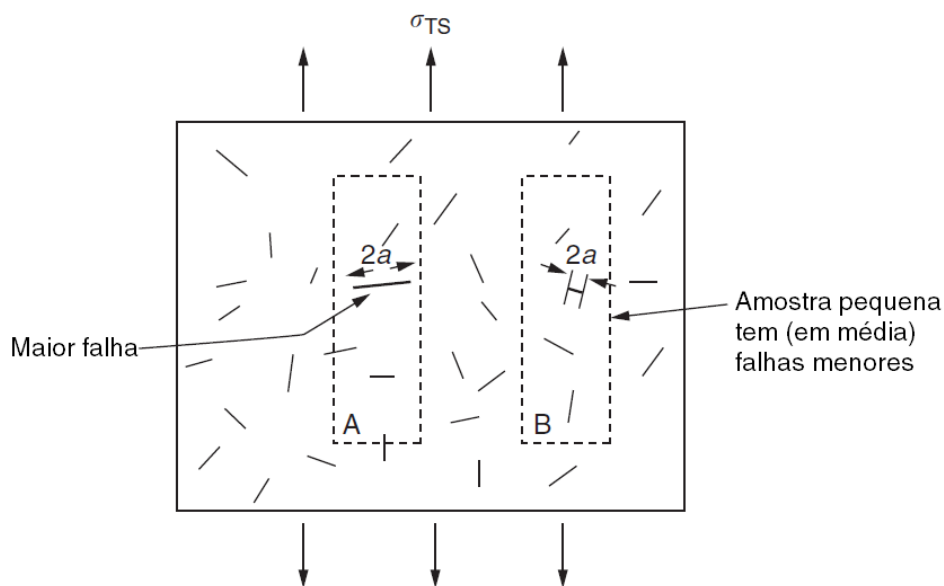


Figura 8. Dispersão de tamanhos de defeitos. Peças menores cortadas de um bloco maior exibem dispersão nos valores de resistência devido à dispersão nos tamanhos das falhas³⁴.

A estatística de Weibull é um método para tratar da resistência de materiais como uma função de probabilidade de sobrevivência³⁷. Considera-se um corpo de prova com volume V ,

que apresenta uma distribuição de descontinuidades e está submetido a uma tensão σ . O volume V contém n elementos de volume V_0 , cada um dos quais com a mesma distribuição de defeitos. A probabilidade de sobrevivência dos corpos de prova a uma tensão aplicada é dada por:

$$P(V_0) = \exp \left[- \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (15)$$

onde σ é a tensão aplicada, σ_u é a tensão na qual a probabilidade de falha é nula σ_0 é a tensão característica (considerada a resistência média) e m é o módulo de Weibull, que representa a dispersão da propriedade do material medida. Para valores de m menores a variabilidade na resistência é maior. Valores de m mais altos indicam uma dispersão pequena dos valores^{31,35}

Para materiais frágeis não há um valor de tensão em que o material esteja garantidamente imune à fratura. Assim, pode-se considerar que $\sigma_u = 0$. Além disso, a probabilidade de falha é o complemento da probabilidade de sobrevivência, expressa por:

$$F(V_0) = 1 - P(V_0) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (16)$$

O método para determinar o parâmetro de Weibull e o comportamento de uma cerâmica consiste em ordenar os valores de resistência à ruptura obtidos experimentalmente em um lote de corpos de prova do mesmo tipo em ordem crescente, e associá-los a um índice i . Conforme Bergman³⁸, a probabilidade de falha é estimada por:

$$F_i = \frac{i - 0,5}{n} \quad (17)$$

onde n é o número total de espécimes (corpos de prova) na amostra.

A partir da probabilidade de falha estimada obtém-se a função de Weibull por:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - F} \right) \right] \quad (18)$$

Na Figura 9 está exemplificado um gráfico da função de Weibull (18) contra $\ln \sigma$ (logaritmo natural da resistência à ruptura)^{31,35}, de uma cerâmica avançada de nitreto de silício²³. A inclinação da reta obtida a partir da regressão linear dos dados de resistência é o “módulo de Weibull”. A ordenada também pode ser interpretada em função da probabilidade de falha, utilizando uma escala apropriada.

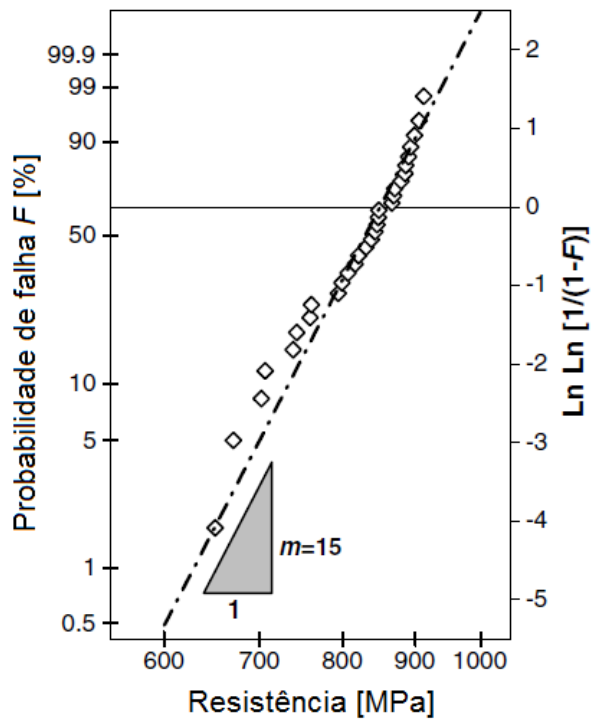


Figura 9. Representação gráfica da função de Weibull contra a resistência à fratura de uma cerâmica avançada de nitreto de silício. A ordenada esquerda está escalonada para indicar a probabilidade de falha. Adaptado de Danzer, *et al.* (2007) ²³.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS – OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO

3.1.1. Argila

A argila vermelha utilizada como matéria prima básica para a confecção dos corpos de prova utilizados neste trabalho foi obtida na empresa Cerâmica Kaspary Ltda., na cidade de Bom Princípio/RS, na forma de corpos extrudados. O material foi seco em estufa a 110 °C por 24 h, fragmentado em britador de mandíbulas e moído em moinho de bolas por 2 h. Na Figura 10 é apresentado o aspecto da argila após preparação.



Figura 10. Aspecto da argila após preparação

3.1.2. Granito

Dentre os pós de rocha avaliados como aditivo às cerâmicas vermelhas, o principal foi um granito obtido na empresa Pedraccon Mineração Ltda., na cidade de Porto Alegre/RS (Figura 11). O material foi coletado como resíduo do processo extrativo, consistindo de material particulado nas faixas de tamanho de silte até grânulo (de 4 μm a 4 mm, conforme a Escala de Udden-Wentworth³⁹). Alguns fragmentos maiores foram coletados para análise petrográfica.



Figura 11. Lavra de granito da mineradora Pedracom S.A., localizada em Porto Alegre/RS (Google Maps, 2016)

3.1.3. Riodacito

O riodacito, rocha que foi avaliada como aditivo às cerâmicas vermelhas em alguns dos teores bem sucedidos com granito, foi obtido na empresa Caxiense Fagundes Ltda., na cidade de Caxias do Sul/RS. Foi coletado o resíduo do processo extrativo e de britagem nas faixas de tamanho de silte até grânulo além de fragmentos maiores para análise petrográfica.



Figura 12. Lavra de riodacito da mineradora Caxiense Fagundes Ltda., localizada em Caxias do Sul/RS (Google Maps, 2016).

3.1.4. Diabásio

O diabásio, incorporado às cerâmicas nos mesmo teores que o riodacito, foi obtido na empresa Pedracom Mineração Ltda., na cidade de Gravataí/RS. Foram coletados o resíduo do

processo extrativo de diabásio nas faixas de silte até grânulo e fragmentos maiores para petrografia.



Figura 13. Lavra de diabásio da mineradora Pedraccon S.A., localizada em Gravataí/RS (Google Maps, 2016).

3.1.5. Preparação dos pós de rocha

As amostras de rocha foram secas em estufa a 110 °C e moídas durante duas horas em moinho orbital (Servitech CT-242, Brasil – LaCer/UFRGS). Utilizou-se a fração passante em peneira com abertura de 250 µm.

3.2. PREPARAÇÃO DE ESPÉCIMES CERÂMICOS

Foram preparados corpos de prova cerâmicos à base de argila vermelha, codificados como 100A (100 % de argila); 10G, 20G e 40G (contendo 10, 20 e 40 % em massa seca de granito e o restante de argila); 10D e 20D (contendo 10 e 20 % em massa seca de riodacito); e 10B e 20B (10 e 20% em massa seca de diabásio). A argila e os pós de rochas foram secos em estufa antes da pesagem, adicionados nas proporções indicadas e homogeneizados por agitação mecânica. As misturas foram então umidificadas com 10 a 12% em massa de água, por aspersão gradual e agitação. Para homogeneizar a massa umidificada, as misturas foram forçadas através de uma peneira com abertura de 850 µm, de modo a desfazer grumos.

As misturas umidificadas foram prensadas uniaxialmente a 40 kgf/cm² em prensa hidráulica (LaCer/UFRGS). Foram obtidos 90 corpos a verde para cada mistura, com dimensões nominais de 20 mm de largura, 60 mm de comprimento e espessura entre 6,5 e 7,0 mm, que foram secos em estufa a 110 °C por 24 h. Cada mistura foi dividida em três lotes de

30 espécimes, que foram sinterizados a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, respectivamente. O processo de sinterização foi ao ar em forno mufla elétrico (Sanchis, Brasil – LaCer/UFRGS), com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min e temperatura de queima mantida por 4 horas. O valor numérico da temperatura de sinterização foi acrescido ao identificador da mistura, ou seja, o lote 100A850 corresponde aos corpos de prova com 100% de argila sinterizados a 850 °C. Um dos espécimes cerâmicos sinterizados, com suas respectivas dimensões é apresentado na Figura 14.

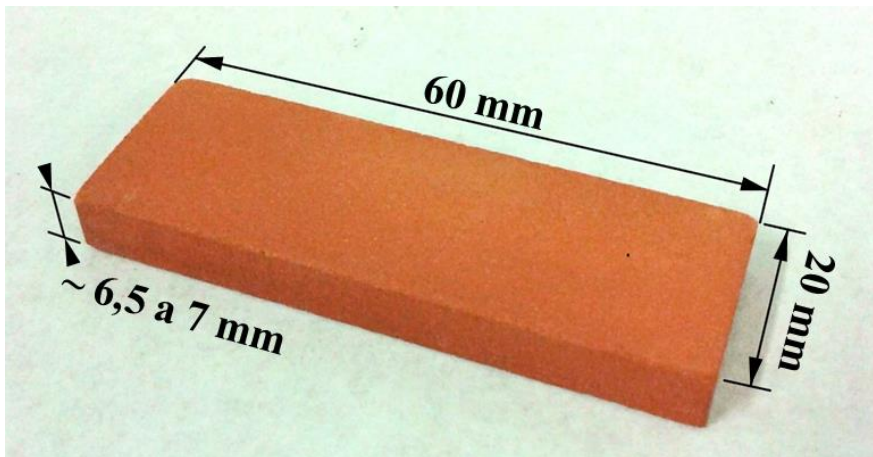


Figura 14. Espécime cerâmico sinterizado com indicação das dimensões.

A matriz de condições experimentais é apresentada na Figura 15. A combinação de argila com três rochas diferentes originou 8 misturas, que resultaram em 20 lotes através da sinterização a diferentes temperaturas, totalizando 600 espécimes (30 por lote).

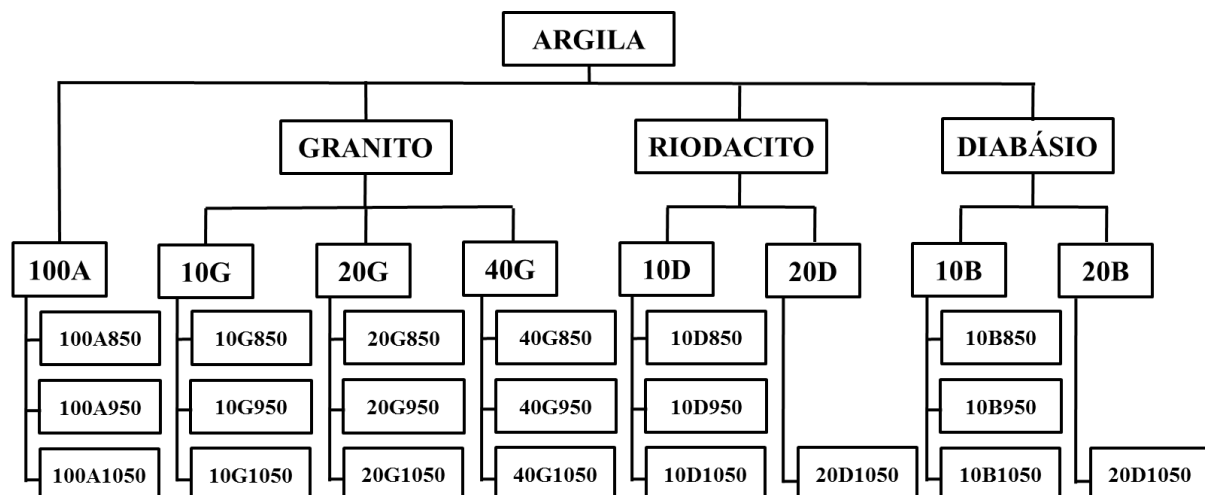


Figura 15. Fluxograma de condições experimentais. “A” corresponde a argila, “G” a granito, “D” a riodacito e “B” a diabásio. O número que precede as letras indica o teor do componente, o que sucede as letras indica a temperatura de sinterização.

As composições em massa foram escolhidas de modo a abranger uma faixa preliminar de avaliação e as temperaturas de sinterização foram selecionadas para corresponder às temperaturas típicas utilizadas nas três categorias de produtos finais da indústria de cerâmicas tradicionais, quais sejam: 850°C para tijolos de paredes, 950°C para telhas, e 1050°C para tijolos à vista³.

A prospecção das condições mais favoráveis, usando-se como parâmetro a tensão máxima de ruptura em ensaio de flexão em quatro pontos, iniciou-se através da comparação de todas as composições contendo granito aos lotes de referência contendo apenas argila. As melhores combinações formulação/temperatura de sinterização com granito foram então utilizadas na avaliação da incorporação do riódacito e do diabásio.

3.3. TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Difração de raios X para caracterização de argila

Os difratogramas foram obtidos na configuração de Bragg-Brentano, com radiação Cu-K α em um difratômetro θ -2 θ (Siemens D500, Alemanha – LDRX/Instituto de Geociências/UFRGS), com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos por passo angular, na faixa de 2° a 28° de 2 θ . Foi utilizado o procedimento recomendado pela USGS⁴⁰ (*United States Geological Survey*) que permite identificar os argilominerais através dos efeitos da glicolação e da calcinação na estrutura cristalina da amostra. Foi preparada uma suspensão de argila em água, e gotejada em lamínulas de vidro. As partículas de argila de formato lamelar orientam-se com o plano basal paralelo à superfície. Uma das amostras foi seca ao ar e denominada “natural”, apresentando apenas o pico 001 (difratado em primeira, segunda e terceira ordem) que permite diferenciar os grupos de argila com distância interplanar perpendicular ao eixo c de 29, 14, 10 ou 7 Å. Essa amostra foi aspergida com etilenoglicol e denominada “glicolada”. Nesse difratograma os picos dos argilominerais expansivos deslocam-se em relação às posições no difratograma natural. Uma segunda amostra, preparada do mesmo modo que a primeira, mas sem glicolação, foi calcinada a 550 °C. O difratograma obtido, denominado “calcinado” permite diferenciar entre os grupos de argilominerais que suportam temperaturas mais altas ou que colapsam com aquecimento.

3.3.2. Difração de raios X para caracterização dos pós de rocha

Os difratogramas dos minerais nos pós de rocha foram obtidos na configuração Bragg-Brentano, com radiação Cu-K α em um difratômetro θ -2 θ (Shimadzu XRD-6000, Japão – LMA/Instituto de Física/UFRGS, LCMic/UCS) com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s por passo angular, na faixa de 3° a 80° de 2 θ . As amostras foram cominuídas em almofariz de ágata e acomodadas em porta-amostras com rebaixo de 25 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade, feito de alumínio. Os picos foram identificados por comparação com o *powder diffraction file* (PDF)⁴¹.

3.3.3. Difração de raios X para caracterização das cerâmicas

Os difratogramas das cerâmicas sinterizadas foram conduzidos em corpos de prova de superfícies planas, selecionados após ensaios mecânicos. As análises foram conduzidas configuração Bragg-Brentano, com radiação Cu-K α em um difratômetro θ -2 θ (Shimadzu XRD-6000, Japão – LMA/Instituto de Física/UFRGS, LCMic/UCS) com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s por passo angular, na faixa de 3° a 70° de 2 θ . Os picos foram identificados por comparação com o *powder diffraction file* (PDF).

3.3.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) é conduzida por excitação da amostra com raios X policromáticos, gerados por um tubo de raios X com alvo de ródio. A intensidade dos raios X característicos dos elementos presentes na amostra é então comparada com uma curva de calibração, obtida com padrões semelhantes (material de referência geológico). Para amostras geológicas os resultados são apresentados em termos de óxidos dos elementos maiores na crosta terrestre (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, TiO₂, MnO, P₂O₅). A esta soma acrescenta-se a “perda ao fogo”, que inclui o teor de voláteis (CO₂, H₂O), determinados em outra alíquota pela diminuição da massa após calcinação a 1000 °C por 2 h.

Foram efetuadas análises de FRX (Shimadzu XRF-1800, Japão – LaCer/UFRGS) e perda ao fogo das amostras em pó de argila, granito, riodacito e diabásio.

3.3.5. Área superficial específica pelo método de BET

A área superficial específica dos pós de argila, granito, riodacito e diabásio foi determinada pelo método de BET (Quantachrome Nova 1000e, América – LaCer/UFRGS). As amostras foram mantidas a 300 °C em vácuo por 3 h antes da análise.

3.3.6. Calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica

Amostras de argila, granito e misturas de argila com granito nos teores de 10, 20 e 40 % em massa foram avaliadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) (Netzsch STA449 F3 Jupiter, Alemanha – IMC/UCS), em cadinhos de platina, sob fluxo de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1100 °C.

3.3.7. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM, do inglês *field emission scanning electron microscope*) (Tescan Mira3, República Tcheca – LCMic/UCS) através da detecção dos sinais de elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*) e de elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *back scattered electrons*). Para análise dos pós as amostras foram dispersas sobre fita de carbono e metalizadas com ouro por *magnetron sputtering*. Elétrons secundários são sensíveis à topografia da região inspecionada, geram imagens com grande profundidade de foco e são emitidos em maior número nas arestas e cantos vivos das amostras, o que gera um contraste adicional denominado “efeito de borda”. Em amostras em que este efeito prejudicou a visualização foram obtidas micrografias de BSE.

Micrografias de BSE foram obtidas de fragmentos de granito, riodacito e diabásio embutidos, lixados e polidos, e metalizados com carbono, quando o objetivo era visualizar regiões com diferente número atômico médio. Elementos mais pesados emitem mais sinal de BSE e aparecem como áreas mais claras na micrografia.

Fractografias foram obtidas a partir das faces de fratura de corpos de prova selecionados, após ruptura em ensaio mecânico. Os espécimes para microscopia foram cortados na face oposta à da fratura de modo a ficarem com altura aproximada de até 5 mm e verso plano (para fixação em suportes). Foram metalizados com ouro por *magnetron sputtering*.

3.3.8. Espectroscopia (de raios X) por dispersão em energia

A espectroscopia por dispersão em energia (EDS) é uma técnica de caracterização na qual os elementos são identificados pelos raios X característicos emitidos pela amostra, quando excitada pelos elétrons primários. Detectores de EDS podem ser acoplados a microscópios eletrônicos de varredura e permitem obter espectros de raios X característicos dos elementos com número atômico $5 < Z < 92$ contidos no volume de ionização excitado pelo feixe de elétrons. Em amostras de rocha, quando excitadas com elétrons de 15-20 keV, esse volume tem um diâmetro aproximado de 2-3 μm . Mapas de distribuição elementar de uma determinada região podem ser adquiridos pixel a pixel. A presença maior ou menor do elemento é codificada em cores e os mapas dos diferentes elementos podem ser somados e/ou comparados com as imagens BSE da mesma região.

Foram gerados mapas de distribuição elementar por EDS (Oxford X-Max^N 50, Inglaterra acoplado ao FESEM Tescan Mira3 – LCMic/UCS) da fração grossa de argila (fixada em fita de carbono e metalizada com carbono), de fragmentos polidos do granito, riódacito e diabásio (metalizados com carbono) e de espécimes selecionados das cerâmicas 100A, 10G, 10D e 10B sinterizadas nas três temperaturas (embutidas, lixadas, polidas e metalizadas com carbono).

3.3.9. Petrografia óptica

O granito, o riódacito e o diabásio foram caracterizados por petrografia óptica com polarizados cruzados de seções delgadas de fragmento das rochas (Leica DM2700P, Alemanha – Instituto de Geociências/UFRGS), para estimativa das proporções dos minerais presentes.

3.3.10. Retração linear

A retração linear durante a sinterização é uma propriedade tecnológica importante para a determinação dos tamanhos dos moldes e perfis de extrusão das peças a verde, de modo a se obter uma peça sinterizada com dimensões finais adequadas. Foi obtida pela diferença percentual da dimensão maior de cada amostra, medida com paquímetro digital nos 30 corpos de prova de cada lote antes e depois da sinterização, adaptado da norma ASTM C326-09 *Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramics Whiteware Clays*⁴².

3.3.11. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água

Densidade, porosidade e absorção de água das cerâmicas são propriedades tecnológicas utilizadas como parâmetro de qualidade. O método de medição (“método de Arquimedes”), foi baseado na norma ASTM C373-14 *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles*⁴³. Consistiu na medição (Bioprecisa FA2104N, Brasil – LMCer/UCS) da massa seca dos corpos de prova sinterizados, após 24 h em estufa a 150 °C. Os corpos de prova foram então submersos em água deionizada e mantidos sob fervura por 5 h, permanecendo mais 24 h em água. Usando o aparato apresentado na Figura 16 os corpos de prova foram pesados suspensos em água. Depois de levemente secas com papel toalha úmido para retirar o excesso de umidade da superfície, os corpos de prova saturados de água foram pesados.

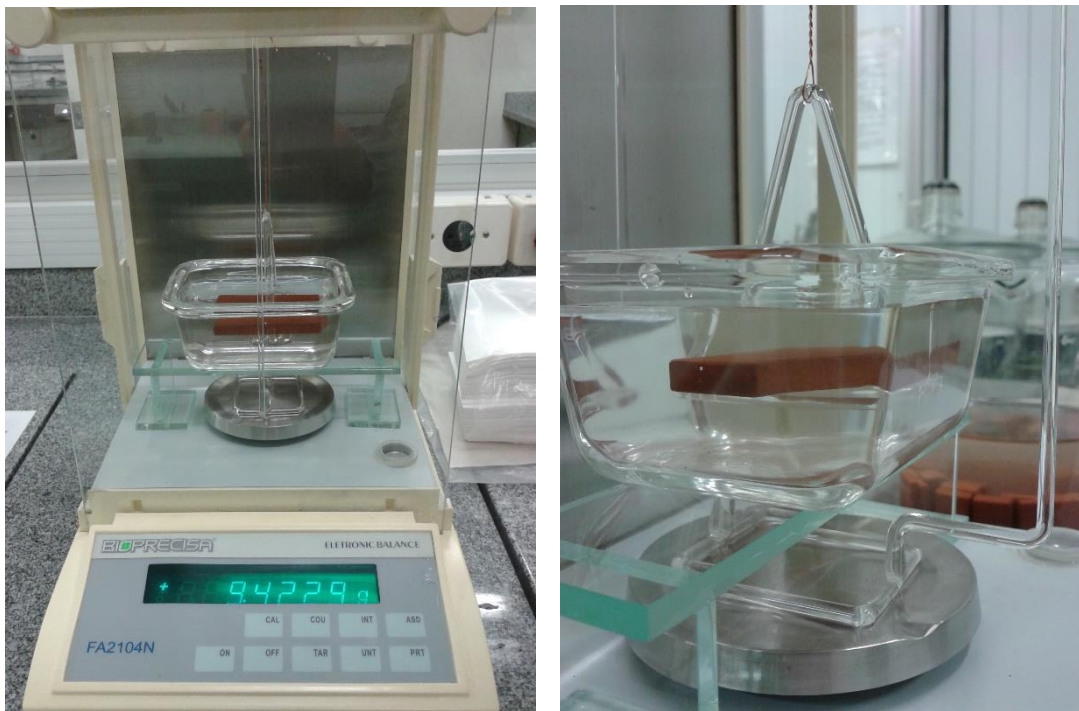


Figura 16. Teste de Arquimedes para determinação da densidade volumétrica, porosidade e absorção de água.

Com os valores obtidos calculou-se o volume exterior da peça, por $V = M - S$, onde M é a massa do espécime saturado e S é o peso do espécime suspenso em água. A porosidade percentual foi calculada por $P = [(M - D)/V] \times 100$, onde D é a massa do espécime seco. O percentual de absorção de água foi calculado por $A = [(M - D)/D] \times 100$ e a densidade volumétrica por $B = D/V$.

3.3.12. Resistência à ruptura

A resistência à ruptura das cerâmicas foi medida em 30 corpos de prova de cada lote, por ensaios de flexão em quatro pontos (Shimadzu Autograph AG-X 50 kN, Japão – LaCer/UFRGS), nos espécimes de seção transversal retangular. Foi utilizado suporte com roletes inferiores distando 30 mm e os superiores 15 mm (Figura 17) com velocidade de avanço do membro superior de 1 mm/min.

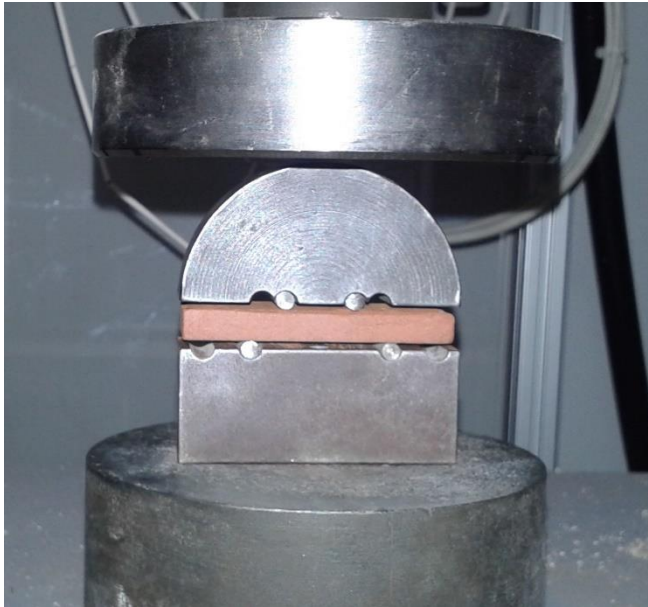


Figura 17. Detalhe do equipamento para ensaios de flexão em quatro pontos, localizado no LaCer/UFRGS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1. Caracterização da argila

Os difratogramas da argila nas condições natural, glicolada e calcinada a 550 °C indicaram alterações na posição, intensificação ou colapso de picos (Figura 18).

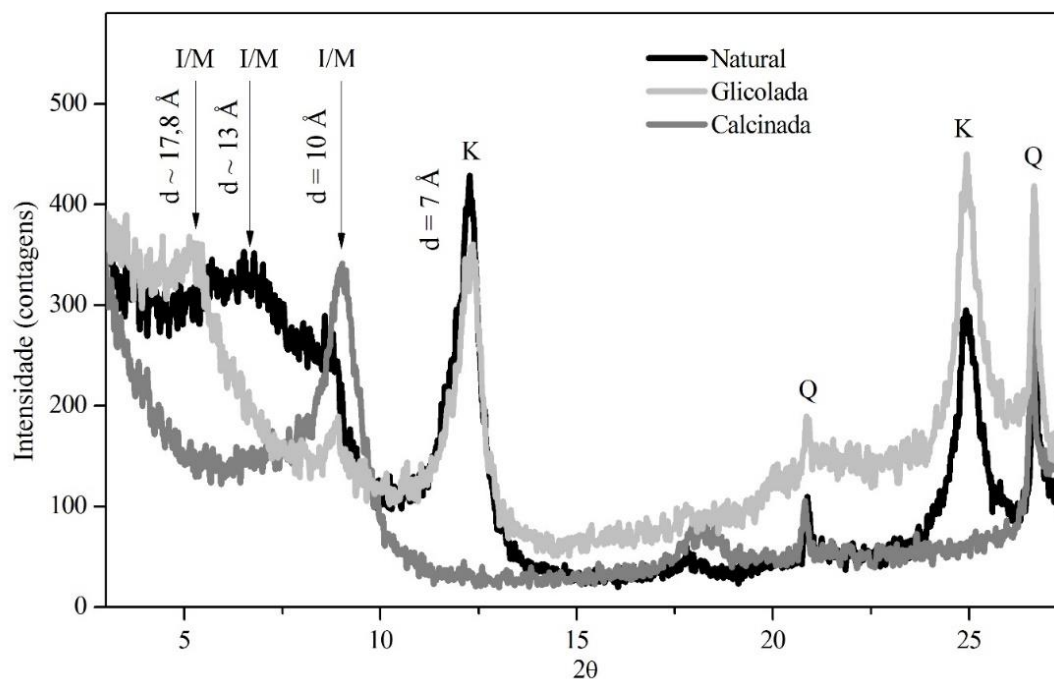


Figura 18. Difratogramas da argila natural, glicolada e calcinada a 550 °C. I/M = ilita/montmorilonita, K = caulinita, Q = quartzo.

Conforme o fluxograma de identificação de argilas da USGS⁴⁰, o primeiro pico da argila natural, que corresponde ao espaçamento de 13 Å está na categoria de espaçamentos entre 10 Å e 14 Å (>10-14 Å). Após glicolação da argila o pico deslocou-se para aproximadamente 17,8 Å, seguindo para a categoria “expande para maior espaçamento” no fluxograma. Ao calcinar a 550 °C a amostra, o pico colapsou para o espaçamento de 10 Å, confirmando a presença de ilita e montmorilonita interestratificadas. O pico correspondente ao espaçamento de 7 Å na argila natural, que não sofreu alteração após glicolação e que foi eliminado por calcinação, corresponde à caulinita.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de composição da argila em termos de óxidos maiores, obtidos por fluorescência de raios X.

Tabela 2. Composição da argila em óxidos maiores (FRX).

Material	Percentual em massa										
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Argila	9,6	59,5	15,7	10,2	0,67	-	1,89	1,20	0,22	0,56	0,17

* Perda ao fogo

Observou-se que o teor de sílica corresponde a quase 60 %, indicando que deverá existir sílica livre, já que foi excedido o teor de sílica esperado para os argilominerais. Observa-se também um teor alto de ferro. Dos elementos que atuam como fundentes na sinterização, o sódio está ausente e o potássio presente em baixa concentração.

Na Figura 19 estão os resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimetria (TGA) da argila até a temperatura de 1100 °C.

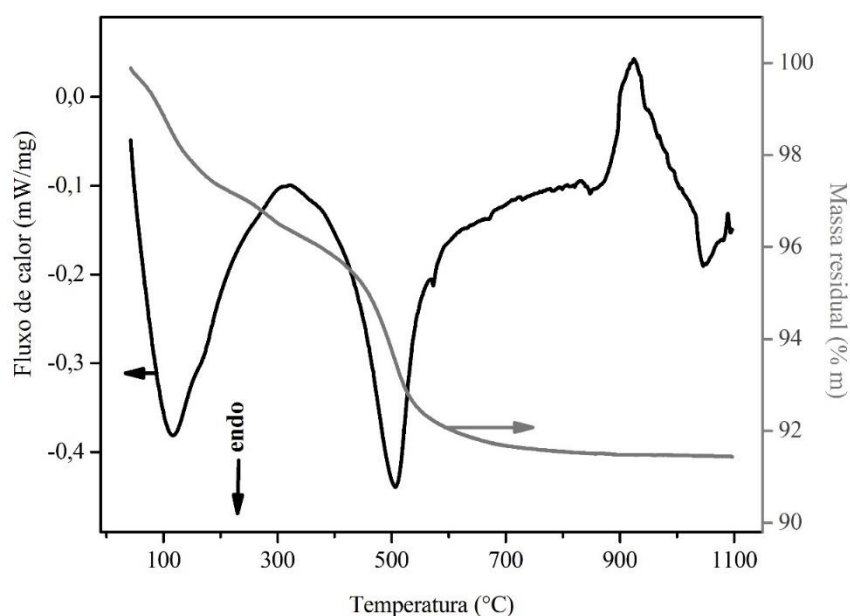


Figura 19. Curvas de DSC e TGA da argila.

Na curva de DSC o primeiro pico endotérmico em torno de 115 °C corresponde à liberação de água superficial fisicamente adsorvida. Em torno de 500 °C, um pico endotérmico indica a dehidroxilação da ilita e de outros argilominerais e formação de metacaulinita. O pequeno e estreito pico endotérmico em 573 °C é característico da transformação alotrópica α - β do quartzo. Um pico exotérmico largo em aproximadamente 300 °C refere-se à combustão de matéria orgânica, enquanto que um pico exotérmico em torno de 920 °C está relacionado à formação de pseudomulita. Os picos de perda de água, combustão de matéria orgânica, e

dehidroxilação da argila correspondem, respectivamente, a perdas de massa de 2,78 %, 0,98 % e 4,73 % na curva de TGA apresentada com a ordenada à direita.

Na Figura 20 estão as micrografias (SE) obtidas por FESEM do pó de argila sobre fita de carbono.

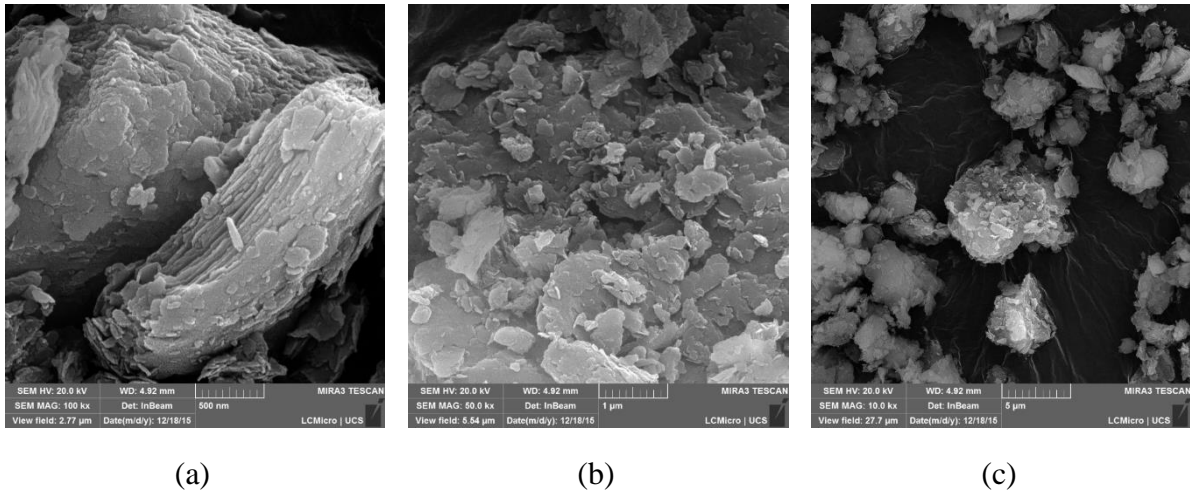


Figura 20. Micrografias (SE) do pó de argila. Alta magnificação das lamelas de argilominerais (a), morfologia irregular das lamelas (b) e aderência de lamelas de argilominerais em partículas maciças (c).

Na Figura 20 (a) observaram-se as lamelas sobrepostas de argila, típicas dos argilominerais. Na Figura 20 (b) foi evidenciada a morfologia irregular das lamelas dos argilominerais e na Figura 20 (c) observou-se a aderência dos argilominerais nas partículas maciças, com dimensões de até algumas dezenas de μm . As lamelas de argila, de espessuras pequenas e com formato de placa, resultam em grandes áreas superficiais específicas, como corroborado pelo resultado de área obtido pelo método de BET, que foi de aproximadamente $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

A fração de partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ foi separada e analisada por microscopia (SE e BSE) e EDS e está mostrada na Figura 21.

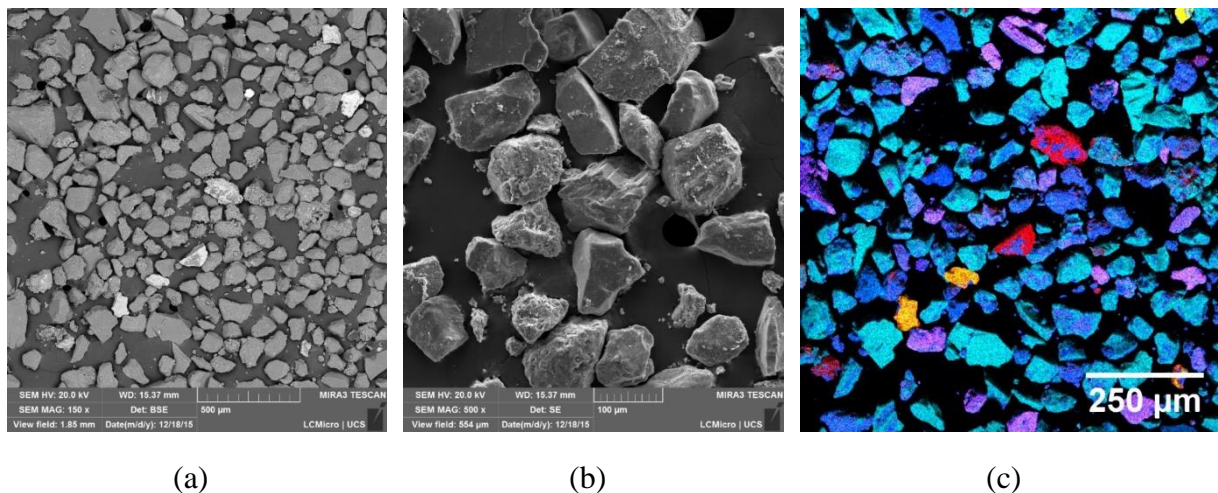


Figura 21. Micrografias de BSE (a) e SE (b), e mapa composto dos elementos (Si: ciano, K: magenta, Fe: vermelho, Al: azul, Ti: amarelo) da fração $>10\ \mu\text{m}$ da argila.

A micrografia de BSE [Figura 21 (a)] evidencia diferenças do número atômico médio, na qual as partículas mais claras correspondem à presença de elementos mais pesados. Na Figura 21 (b) a micrografia de SE mostrou blocos maciços, com faces planas e outros com aspecto menos denso, porém distintos da fração de argilomineral, que apresenta aspecto lamelar. As partículas maciças foram identificadas por meio de mapas elementares por EDS [Figura 21 (c)].

As regiões em ciano, contendo apenas Si e O, foram atribuídas ao quartzo, as em magenta ao microclínio (K-feldspato) e as em azul escuro a outros aluminossilicatos. Os grãos de hematita estão marcados em vermelho, e os de ilmenita (que contém ferro e titânio) em laranja.

4.1.2. Caracterização do granito

A Figura 22 apresenta uma imagem de petrografia óptica com polarizadores cruzados de uma lâmina delgada de granito.

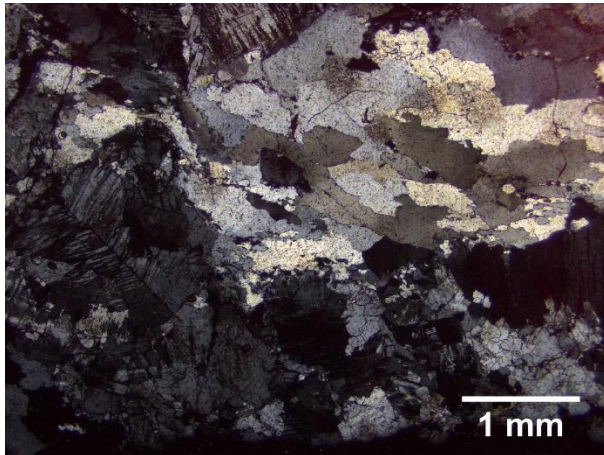


Figura 22. Petrografia óptica com polarizadores cruzados do granito.

A lâmina petrográfica do granito mostrou granulometria fanerítica, com proporção entre os minerais principais estimada em 50 % de feldspato potássico, 25 % de quartzo, 20 % de albita (feldspato sódico), 4 % de biotita, e 1 % de opacos. Foi observado o mineral acessório ilmenita.

Na Figura 23 é apresentado o difratograma do pó de granito para identificação dos principais minerais (identificados pelas fichas PDF indicadas).

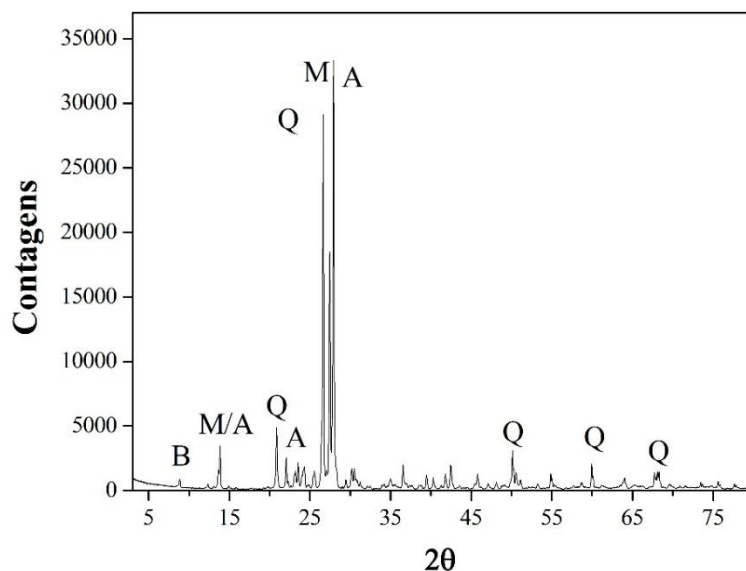


Figura 23. Difratograma do pó de granito. B = biotita (PDF 42-1339), M = microclínio (PDF 84-0708), A = albita (PDF 84-0982), Q = quartzo (PDF 85-0504).

Os picos dominantes são relacionados aos principais minerais da amostra, que são quartzo, microclínio (K-feldspato) e albita (Na-feldspato). A intensidade baixa da biotita indicou teor reduzido do mineral. Diversos picos de baixa intensidade entre 30° e 65° correspondem também ao microclínio e à albita.

Na Tabela 3 é apresentada a composição do granito em termos de óxidos maiores (FRX).

Tabela 3. Composição do granito em óxidos (FRX).

Material	Percentual em massa										
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Granito	0,64	76,3	13,2	1,90	0,39	0,76	6,29	0,15	0,22	-	-

* Perda ao fogo

Os resultados de FRX indicaram teor de sílica compatível com a presença de sílica livre, corroborando os resultados de DRX e da petrografia que mostraram a presença de quartzo. O teor de sílica e de alumina é compatível com a presença de aluminossilicatos e o sódio e o potássio encontram-se nos minerais albita e microclínio, observados por DRX. O teor de Fe e Ti é compatível com a presença de minerais acessórios como biotita, hematita e ilmenita.

Na Figura 24 estão os resultados de DSC e TGA do granito, que foram conduzidas até 1100 °C.

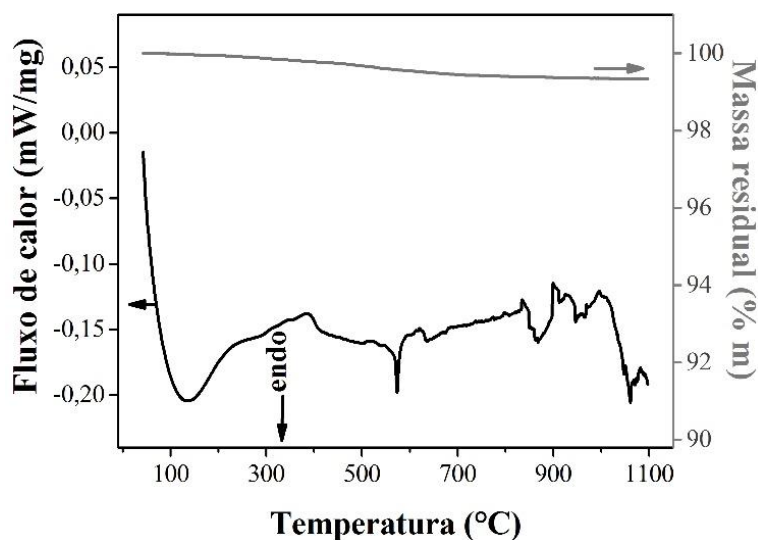


Figura 24. Curvas de DSC e TGA do granito conduzidas até 1100 °C.

Na curva de DSC o primeiro pico endotérmico corresponde à eliminação de água adsorvida, e o pico estreito em 573 °C à transição α - β do quartzo. Demais picos estão associados

a processos de recristalização dos minerais. Na curva de TGA, a perda de massa de 0,66 % é compatível com a eliminação de voláteis determinada na FRX.

As micrografias do pó de granito (Figura 25), obtidas por SE (a), e BSE (b) e (c) no FESEM, apresentam escalas de 100 μm , 20 μm e 5 μm , respectivamente, e mostram em magnificações distintas a morfologia das partículas após moagem e classificação.

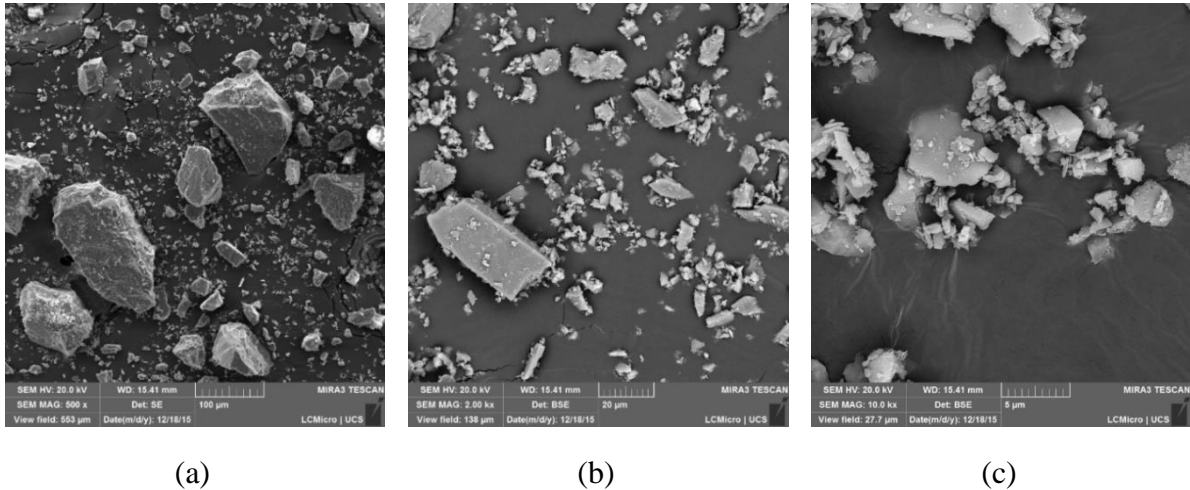


Figura 25. Micrografias SE (a) e BSE (b) e (c) do pó de granito.

As micrografias evidenciam que a distribuição de tamanho de grão é bastante variada, mostrando que a moagem foi eficaz em obter fragmentos pequenos, que oferecem grande superfície para sinterização, corroborada pelo resultado de área superficial específica do pó de granito obtida pelo método de BET, que foi de 5,6 m^2/g .

Na Figura 26 está mostrada uma imagem composta de mapas de distribuição dos elementos Si, K, Na, Fe e Ti obtidos por EDS em um espécime de granito polido.

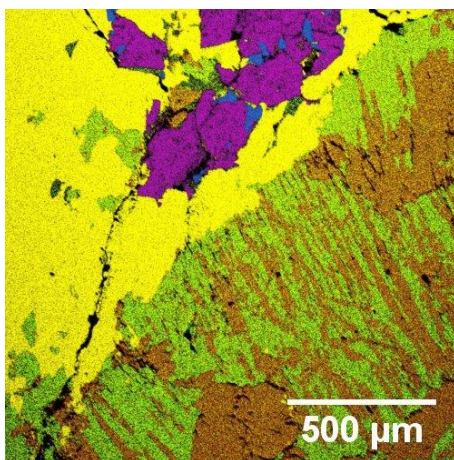


Figura 26. Mapas de distribuição elementar por EDS de um espécime polido de granito, dos elementos Si (amarelo), K (verde) e Na (ocre), Fe (magenta) e Ti (azul).

A região em amarelo, corresponde à sílica livre, por apresentar concomitância do silício apenas com o oxigênio. As regiões em ocre apresentam sódio enquanto que as verdes apresentam potássio. Em ambas ocorreram também os elementos silício, alumínio e oxigênio, sendo compatíveis com os aluminossilicatos albita e microclínio, respectivamente. A microtextura de intercalação de albita e microclínio é frequentemente observada em rochas de esfriamento lento e é denominada pertita. A região marcada em magenta corresponde à hematita e em azul ao óxido de titânio (nesta região não ocorreu Fe, de modo que não se trata de ilmenita, que porém, foi observada em outros locais).

4.1.3. Caracterização do riodacito

A Figura 27 apresenta petrografia óptica com polarizadores cruzados de uma lâmina delgada de riodacito para identificação mineralógica.

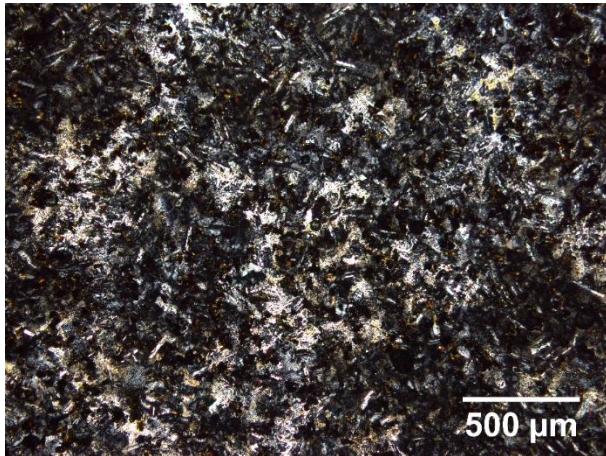


Figura 27. Petrografia óptica com polarizadores cruzados do riodacito.

A lâmina petrográfica permitiu estimar a presença aproximada de 40 % de plagioclásios (anortita-albita), 30 % de quartzo, 10 % de opacos, 10 % de epídoto, 5 % de tremolita e 5 % de augita.

Os resultados de difração de raios X (Figura 28) indicaram a presença de quartzo, microclínio, anortita, diopsídio, augita, tremolita, ilmenita e epídoto. Os principais picos dos minerais identificados estão rotulados. Demais picos a partir de 40° são picos de menor intensidade dos mesmos minerais.

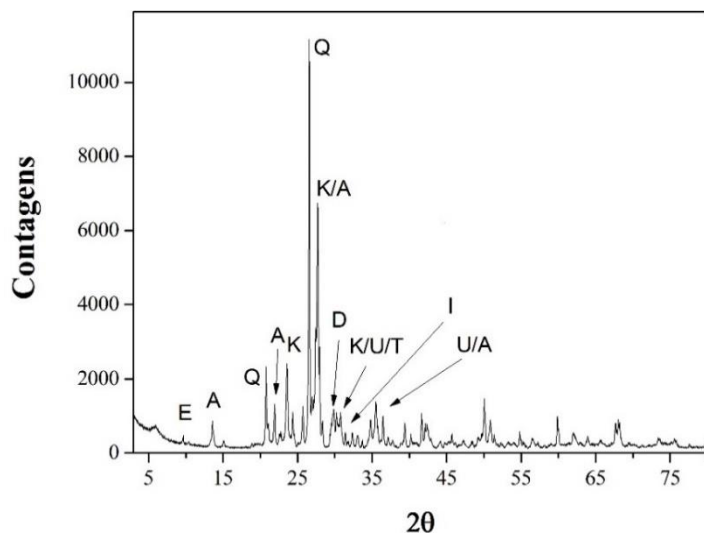


Figura 28. Difratoograma do riodacito. E = epídoto (PDF 71-1538), A = anortita (Ca,Na-feldspato) (PDF 85-1415), Q = quartzo (PDF 83-2465), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 76-0823), U = augita (PDF 78-1391), T = tremolita (PDF 03-0490), I = ilmenita (PDF 75-1206), D = diopsídio (PDF 81-0487).

Na Tabela 4 estão apresentados os teores dos óxidos maiores do riodacito obtidos por fluorescência de raios X.

Tabela 4. Composição do riodacito em óxidos (FRX).

Material	Percentual em massa										
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Riodacito	1,12	64,6	10,8	11,2	4,56	0,62	4,33	1,31	0,20	0,52	0,43

* Perda ao fogo

Na Figura 29 as micrografias de BSE mostram a morfologia do pó de riodacito após moagem e classificação.

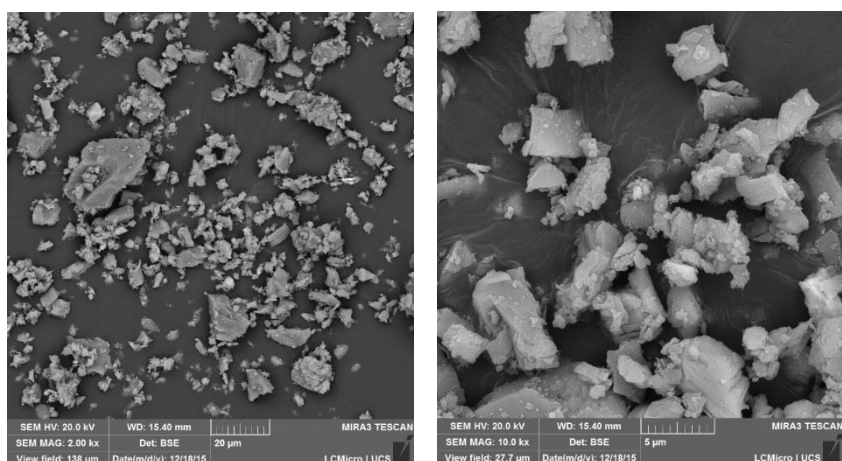


Figura 29. Micrografias de BSE do pó de riodacito.

A imagem por BSE mostra pouco contraste, evidenciando poucos minerais de alto número atômico. A distribuição de tamanho de grão é bastante variada, mostrando que a moagem foi eficaz em obter fragmentos pequenos, que oferecem grande superfície para sinterização, corroborada pelo resultado de área superficial específica do pó de riodacito obtida pelo método de BET, que foi de 4,7 m²/g.

Os mapas de distribuição elementar por EDS do riodacito foram agrupados com seleção de cores que permite a identificação dos minerais (Figura 30).

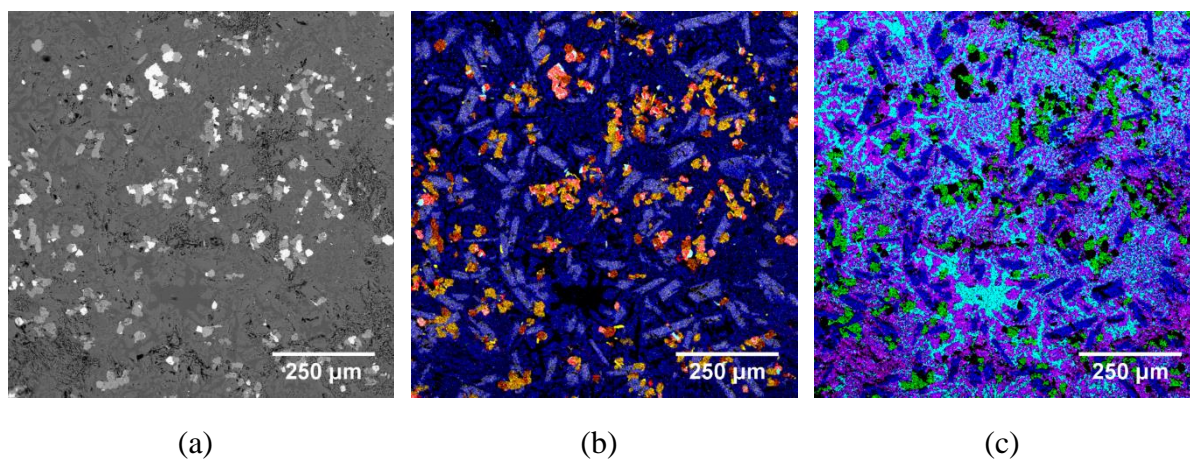


Figura 30. Micrografia de BSE do riodacito (a), mapa composto da distribuição elementar: Al (azul), Fe (vermelho), Ca (amarelo), Ti (ciano) (b), e mapeamento elementar: Al (azul), Si (ciano), K (magenta) e Mg (verde) (c).

Na Figura 30 (b) as regiões em azul escuro são compatíveis com microclínio (em magenta no mapa c). A intercalação de ferro e titânio no mesmo grão (ciano e vermelho) indica a presença de ilmenita bandada. As regiões em tons de alaranjado (misturas de Ca e Fe) com

ausência de alumínio, indicam grãos de tremolita, augita e diopsídio. As regiões que resultaram em azul claro (e que estão em azul no mapa c) indicam concomitância de alumínio e cálcio e são compatíveis com anortita, tendo em vista que o epídoto, também compatível com a presença destes elementos, apenas ocorre em teores muito baixos (ver DRX e petrografia).

Na Figura 30 (c) o alumínio foi marcado em azul, o silício em ciano, o potássio em magenta e o magnésio em verde. As regiões verdes (Mg sem concomitância de Al) indicam grãos de tremolita, augita e diopsídio. As regiões em ciano indicam a ocorrência de quartzo livre, e em magenta feldspato potássico.

4.1.4. Caracterização do diabásio

A Figura 31 apresenta petrografia óptica com polarizadores cruzados de uma lâmina delgada de diabásio.

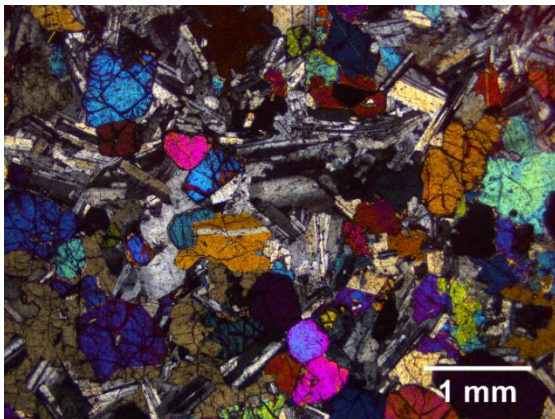


Figura 31. Petrografia óptica com polarizadores cruzados de diabásio.

Pela lâmina petrográfica estimou-se a presença de 50 % de plagioclásios (albita-anortita), 40 % de augita, 5 % de diopsídio, 5 % de quartzo e opacos. Foi observado espinélio como mineral acessório.

Na Figura 32 o difratograma do pó de diabásio apresenta os picos de difração dos minerais anortita (plagioclásio), forsterita, diopsídio, augita, ilmenita e antigorita.

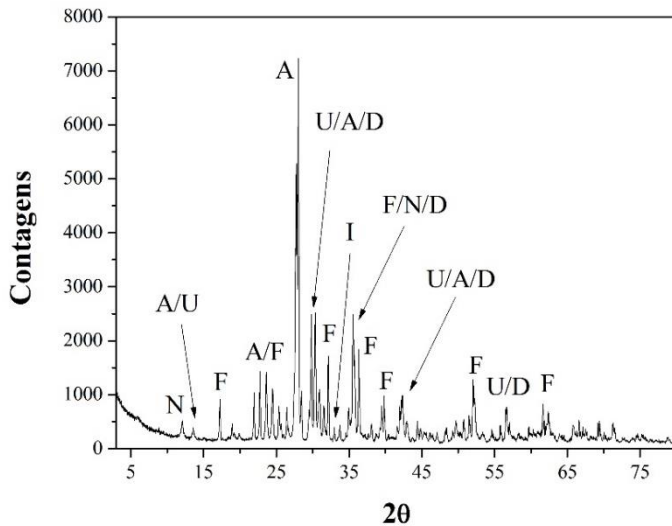


Figura 32. Difratoograma do pó de diabásio. F = forsterita (PDF 76-0553), A = anortita (PDF 41-1481), D = diopsídio (PDF 87-0698), U = augita (PDF 78-1391), I = ilmenita (PDF 03-0793), N = antigorita (PDF 44-1447).

Na Tabela 5 estão os resultados de composição do diabásio obtidos por FRX.

Tabela 5. Composição do diabásio em óxidos (FRX).

Material	Percentual em massa										
	PF*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	MgO	P ₂ O ₅
Diabásio	1,20	48,5	12,6	16,6	13,3	0,31	0,34	0,65	0,28	5,44	0,11

* Perda ao fogo

Na Figura 33 as micrografias BSE e SE do pó de diabásio apresentam a morfologia das partículas após a preparação por moagem e classificação.

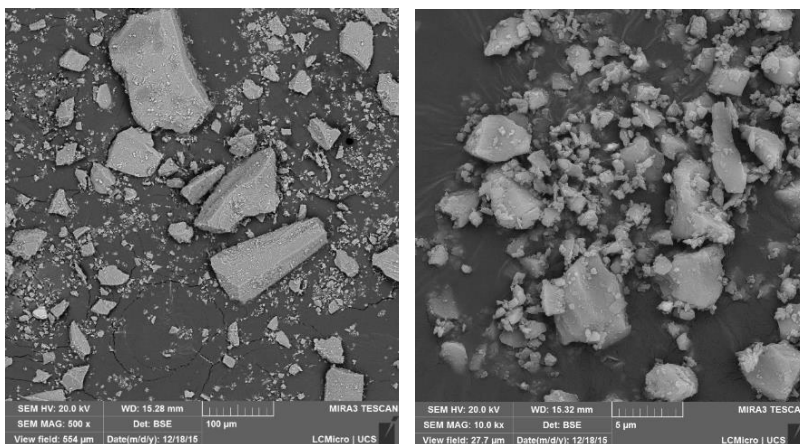


Figura 33. Micrografias de BSE do pó de diabásio.

Pode-se verificar que existe uma fração fina do pó de rocha, com alta proporção de superfície/volume, o que é vantajoso para a disponibilização dos elementos contidos na rocha para as reações no estado sólido durante a sinterização. A informação das micrografias é corroborada pela área superficial específica do pó de diabásio, obtida pelo método de BET, que foi de 3,6 m²/g.

A micrografia de BSE (a) e os mapas de distribuição elementar por EDS (b) foram obtidas em um espécime polido de diabásio. O alumínio está mostrado em azul, o cálcio em verde, o ferro em vermelho, o magnésio em amarelo e o sódio em magenta.

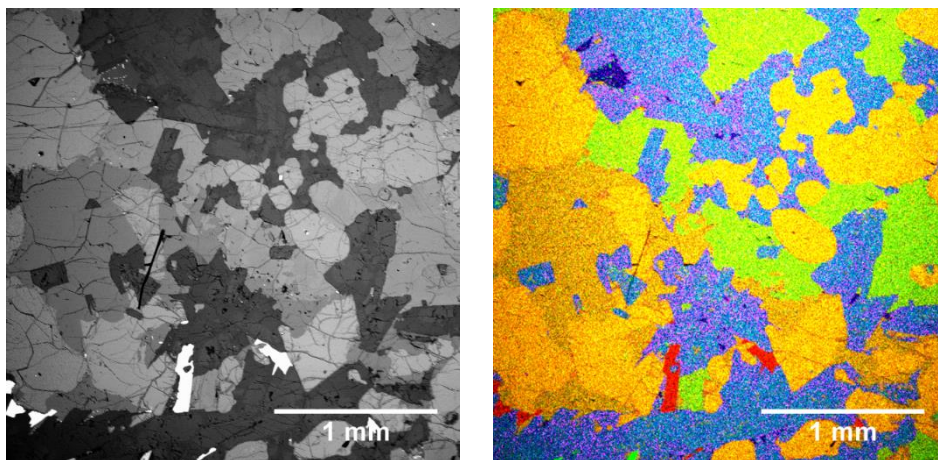


Figura 34. Micrografia de BSE do diabásio (a), mapas de distribuição elementar (b): Al (azul), Ca (verde), Fe (vermelho), Mg (amarelo) e Na (magenta).

A imagem apresenta uma área grande em amarelo, onde ocorreram magnésio (e pouco ferro), sem presença de cálcio, correspondendo à forsterita (poderia ser antigorita, que, no entanto, apresenta hábito fibroso e, conforme a DRX, está presente em teores baixos). Regiões em azul com magenta apresentaram sódio, cálcio e alumínio, sem presença de ferro nem magnésio, sendo relativas ao plagioclásio (albita/anortita). As regiões que resultam em verde claro são ricas em cálcio e magnésio, com pouco ferro, e correspondem ao diopsídio e à augita. Em vermelho, o mineral correspondente é a ilmenita (identificado por presença concomitante de Ti no mapa que não está mostrado). Há ainda poucas regiões contendo Al, Si e K, relacionadas ao feldspato potássico (em azul escuro).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE GRANITO

4.2.1. Retração linear

Na Figura 35 estão apresentados os valores da retração linear durante o processo de sinterização das cerâmicas de argila pura e das obtidas com argila contendo diferentes teores de granito. As três curvas correspondem às diferentes temperaturas de sinterização.

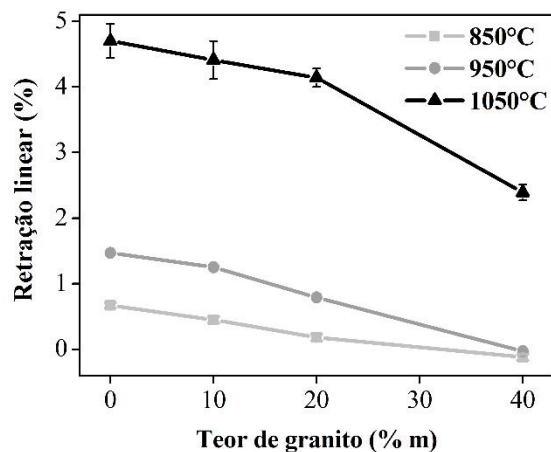


Figura 35. Retração linear de cerâmicas em função do teor de granito incorporado e da temperatura de sinterização.

Observa-se menor retração linear para maiores teores de granito na mistura, em todas as temperaturas de sinterização, portanto, a adição de granito promoveu a estabilidade dimensional. A máxima retração linear foi observada em todas as composições sinterizadas à 1050°C, confirmando que a sinterização em alta temperatura aumenta a retração. Por um lado, a adição de granito fornece agentes fluxantes formadores de fase líquida, que preenchem poros e promovem a retração²⁸. Por outro, partículas de granito que não atuam na formação de fase líquida já estão mais densificadas que a matriz de argila, e portanto não contribuem na retração, o que justifica a estabilidade dimensional promovida pelo granito. Adicionalmente, a retração linear foi medida por uma adaptação do método proposto pela norma, portanto a geometria dos espécimes pode ter afetado os resultados⁴².

4.2.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água

A densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água obtidos para os corpos de prova de cerâmica com incorporação de granito estão apresentados nas Figuras 36 e 37.

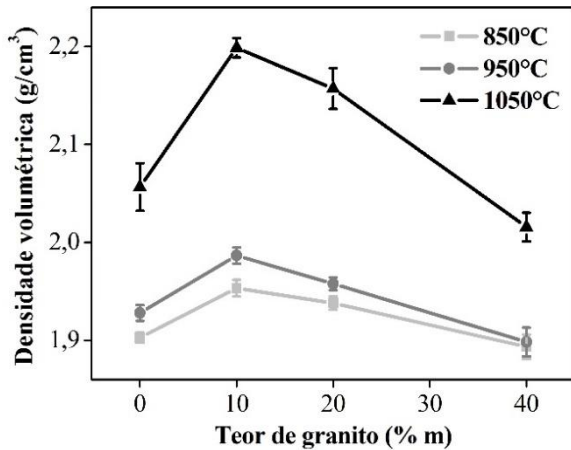
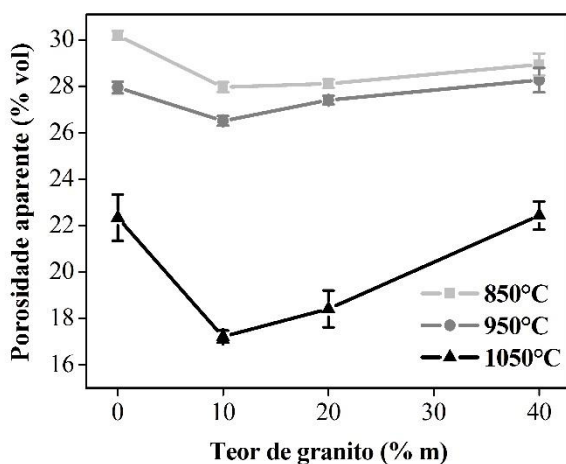


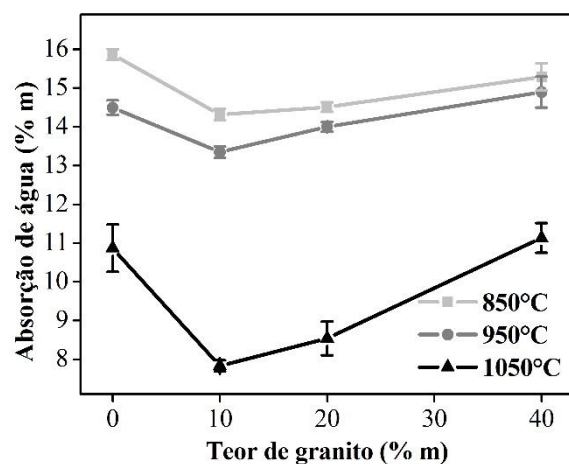
Figura 36. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de granito e da temperatura de sinterização.

A densidade volumétrica aumentou com a temperatura, para todas as composições. A densificação atingiu um valor máximo nas cerâmicas contendo 10 % em massa de granito, para todas as temperaturas de sinterização. O máximo na densidade indica que o granito, quando adicionado na proporção correta contribui na densificação pela formação de fase vítrea mais abundante e de menor viscosidade durante a sinterização²⁸. Granito em excesso não promoveu melhorias na densificação.

Na Figura 37 a porosidade aparente e a absorção de água são comparadas para todas as composições e temperaturas de sinterização. Quanto menores os valores dessas propriedades, melhor a qualidade das cerâmicas obtidas.



(a)



(b)

Figura 37. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de granito e da temperatura de sinterização.

A porosidade aparente [Figura 37 (a)] e a absorção de água [Figura 37 (b)] são correlacionadas e foram menores nas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C, atingindo valores mínimos na composição contendo 10 % em massa de granito, para todas as temperaturas de sinterização. A adição de granito ocasiona a presença de fase vítrea na sinterização, que se infiltra nos poros abertos²⁸.

4.2.3. Análises térmicas

As análises de DSC foram conduzidas em amostras de argila, granito e misturas de argila com teores de granito de 10, 20 e 40 % em massa (Figura 38), até a temperatura de 1100 °C e o resultados estão mostrados na Figura 38.

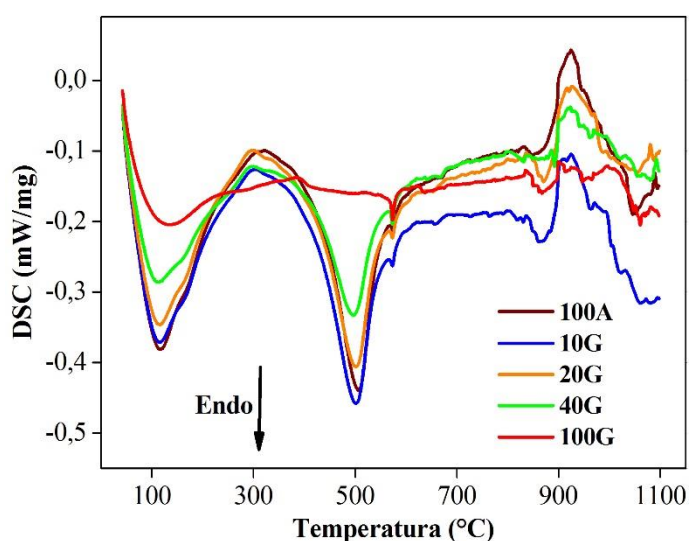


Figura 38. DSC da argila (100A), das misturas de argila com teores de 10, 20 e 40 % em massa de granito e do granito (100G).

Nas amostras contendo argila foram observados picos endotérmicos a 115 °C, 500 °C e 573 °C, correspondentes à eliminação de água adsorvida, dehidroxilação de argilominerais e à transição alotrópica α - β do quartzo, respectivamente. Em 300 °C foi observado pico referente à combustão de matéria orgânica e em 920 °C à formação de pseudomulita. Na amostra de granito o pico de eliminação da água foi menos pronunciado, enquanto que o pico de transição alotrópica do quartzo apresentou-se mais intenso. Até 600 °C as alterações nas curvas térmicas das misturas são compatíveis com os teores de argila e granito. A partir de 600 °C ocorreram diversos processos de recristalização e amorfização. A mistura contendo 10 % de granito não seguiu a tendência das demais e apresentou comportamento mais endotérmico acima de 600 °C, o que pode indicar maior formação de amorfos (vitrificação). A capacidade calorífica de

um material amorfo é maior do que a do seu correspondente cristalino, explicando o desvio da curva 10G na direção endotérmica. A maior proporção de fase vítrea de baixa viscosidade justifica os resultados de densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água⁴⁴.

4.2.4. Difração de raios X

Na Figura 39 são comparados os difratogramas das cerâmicas sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, para as composições de argila pura e contendo 10 % em massa de granito. Os difratogramas das demais composições apresentaram comportamento semelhante e não serão apresentados.

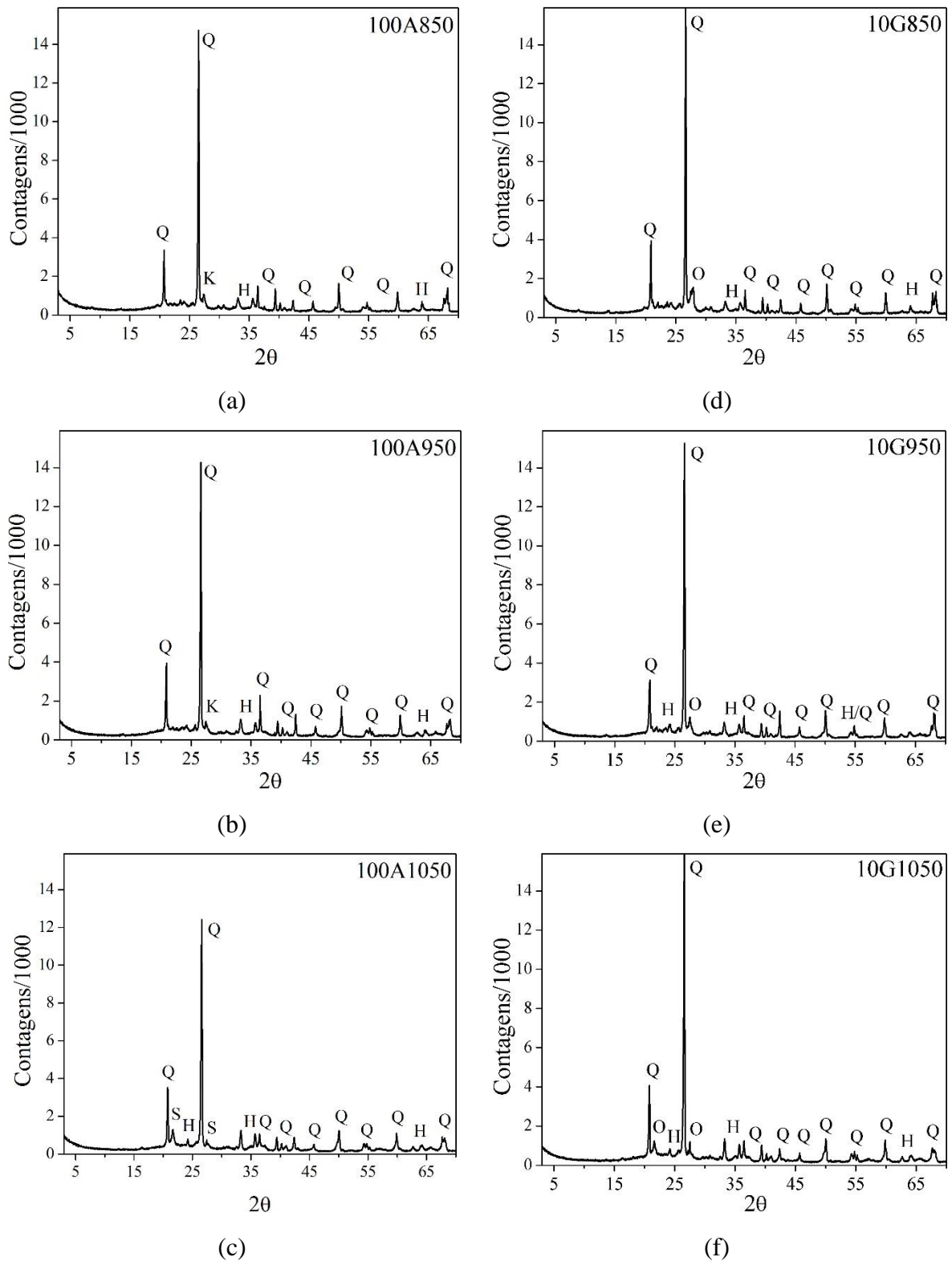


Figura 39. Difratogramas das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de granito sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050 °C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (PDF 87-1164), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 19-0932), S = sanidina (10-0357), O = anortoclásio (K,Na-feldspato) (PDF 09-0478).

Em todas as cerâmicas a fase que apresentou o pico mais intenso no difratograma foi o quartzo. A intensidade do pico de hematita aumentou com a temperatura de sinterização, o que é compatível com a concomitante intensificação da cor avermelhada das cerâmicas de argila. Na cerâmica de argila pura, o microclínio, presente nas cerâmicas sinterizadas a 850 °C e 950 °C, evoluiu para sanidina (fase de alta temperatura), retida devido à alta taxa de resfriamento. Na cerâmica com composição 10G observou-se a presença de anortoclásio, gerado pela reação entre albita e microclínio do granito, e retido como fase de alta temperatura. No difratograma 10G1050 é possível perceber que o pico do anortoclásio é mais estreito, indicando uma cristalização melhor desta fase. Os feldspatos de sódio (albita) e potássio (microclínio) também apresentam picos nesta região, mas a fase que melhor se adequou aos difratogramas foi o anortoclásio.

4.2.5. Mapas de distribuição elementar por espectroscopia de dispersão em energia

Foram obtidos mapas de distribuição elementar por EDS dos principais elementos em amostras de cerâmica polidas. Aqui são apresentadas apenas as cerâmicas de argila pura e as 10G, nas quais o desempenho mecânico melhorou em todas as temperaturas de sinterização.

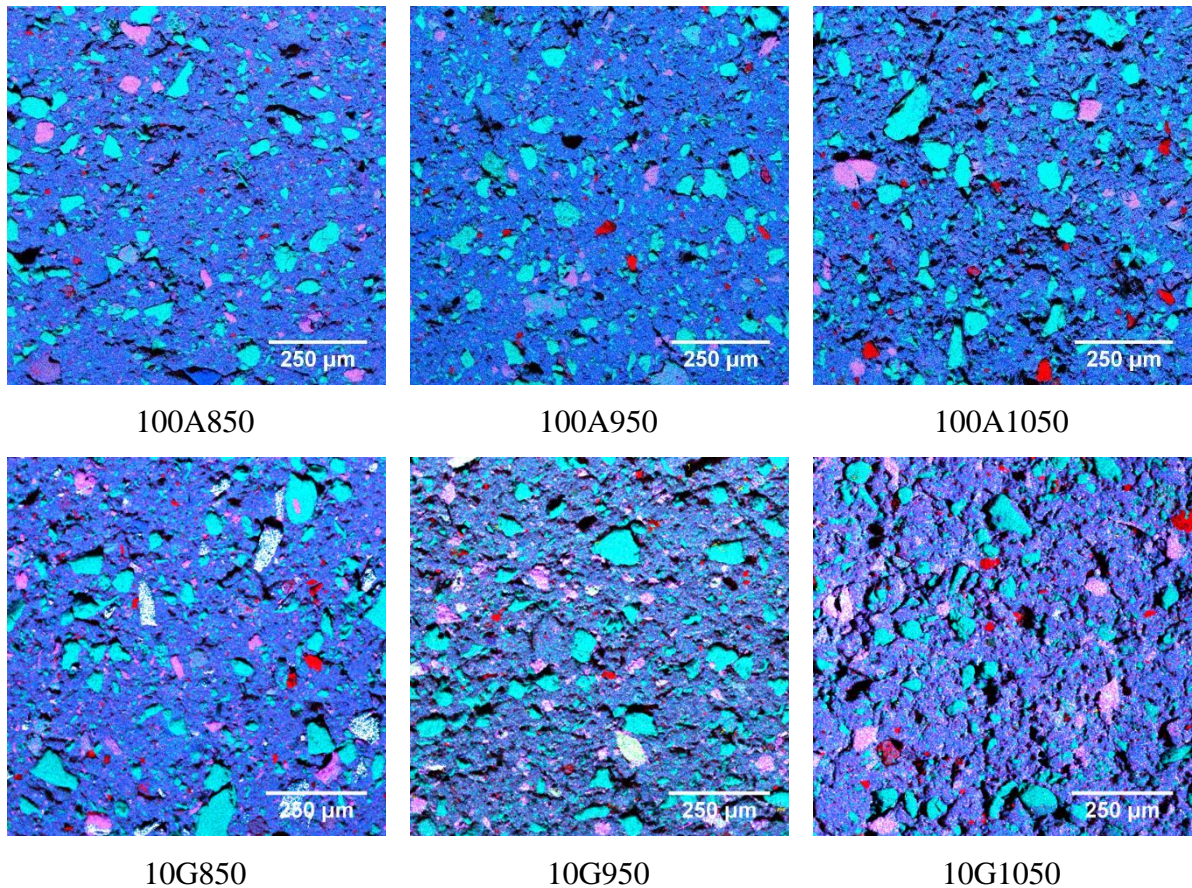


Figura 40. Mapas de distribuição elementar das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com granito. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, amarelo = Na.

Na Figura 40, nos mapas correspondentes às cerâmicas de argila pura, observou-se concomitância de Si e Al na região em azul, indicativa dos argilominerais que compõem a matriz. Também foram observadas regiões em ciano, relacionadas aos grãos de sílica. As regiões em magenta correspondem ao feldspato potássico (microclínio ou sanidina) e os pontos em vermelho à hematita ou ilmenita. Nas figuras correspondentes às cerâmicas 10G, foram observadas as mesmas fases e, adicionalmente, o anortoclásio (sódio e potássio). O sódio foi marcado em amarelo, mas resultou em branco na soma dos mapas com magenta do K). Observa-se que nas cerâmicas 10G, especialmente nas sinterizadas a 950 °C e 1050 °C há distribuição de pontos brancos e magenta na matriz azul, indicando a distribuição dos elementos sódio e potássio na matriz. Tal distribuição deve-se à difusão dos agentes fluxantes Na e K na fase líquida que foi promovida por sua reação com a matriz^{6,11,44}. No entanto, ainda há grãos intactos dos feldspatos sódico e potássico, indicando que grãos maiores não participam das reações em fase líquida e não contribuem para o aumento da retração linear e da densificação.

4.2.6. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura

Na Figura 41 são comparados os resultados da estatística de Weibull da tensão de ruptura obtida em ensaios de flexão em quatro pontos das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e demais cerâmicas contendo teores de granito de 10, 20 e 40 % em massa, sinterizadas nas mesmas temperaturas.

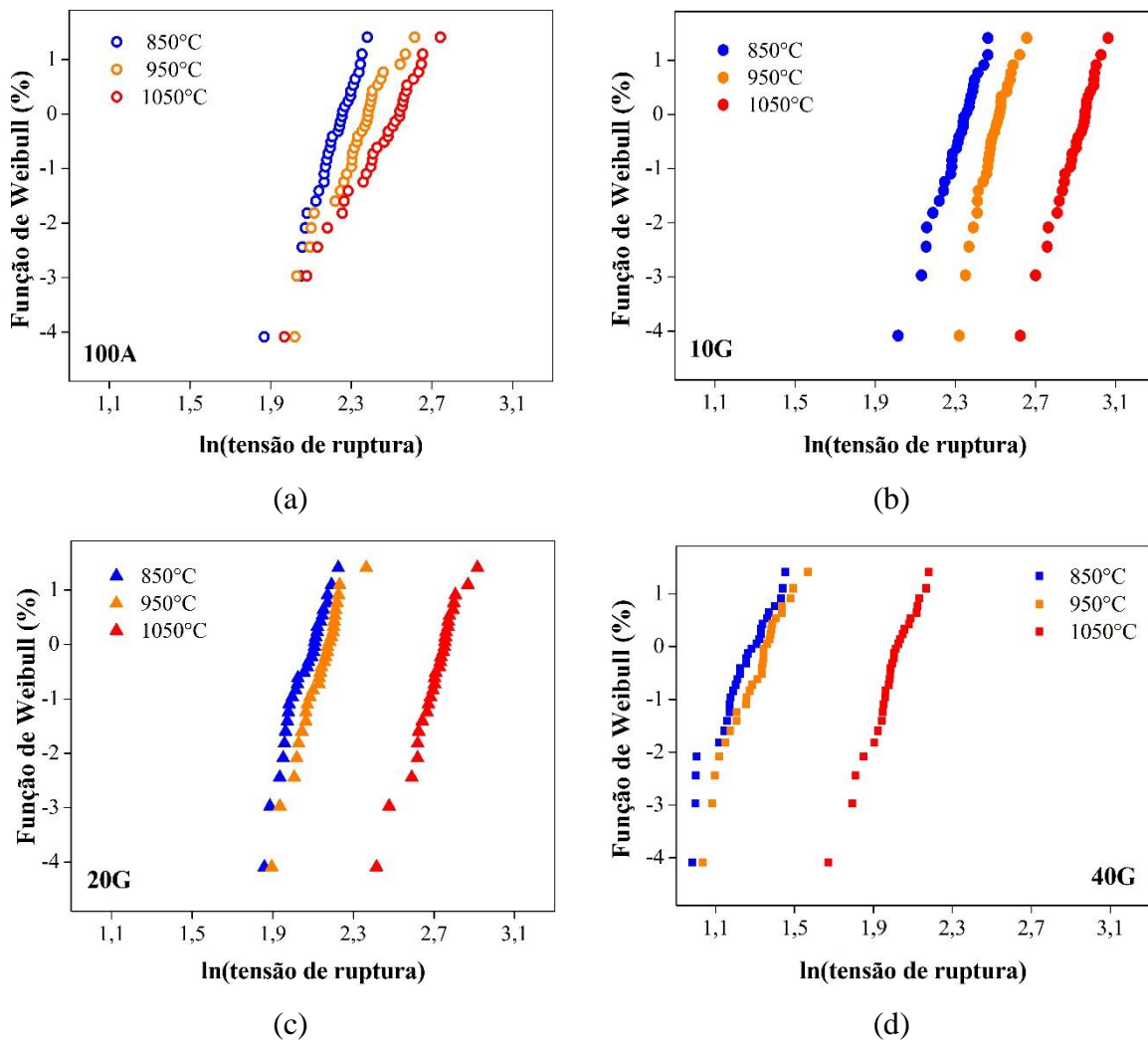
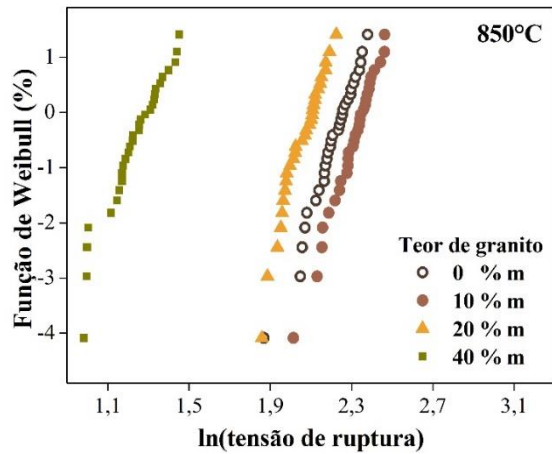


Figura 41. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito das temperaturas de sinterização para as composições 100A (a), 10G (b), 20G (c) e 40G (d).

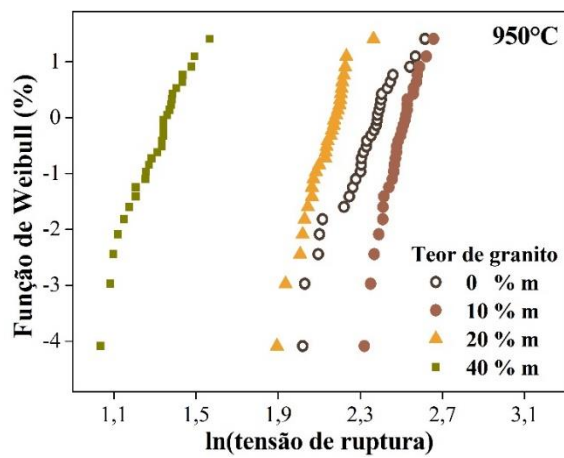
Na Figura 41 (a) observa-se que a resistência típica (quando a função de Weibull equivale a zero) das cerâmicas de argila pura melhora e a confiabilidade piora (reduz o parâmetro de Weibull) com o aumento da temperatura de sinterização. As Figura 41 (b), (c) e (d) mostram o efeito da incorporação de granito na resistência mecânica e na confiabilidade das cerâmicas. A resistência típica aumenta com o aumento da temperatura, principalmente quando a sinterização ocorre à 1050 °C.

Para a composição 10G a resistência típica aumentou em relação à 100A e o parâmetro de Weibull passou a ser estável para as três temperaturas de sinterização. Para as composições com teores mais elevados de granito (20 % e 40 % em massa), as temperaturas de sinterização de 850 °C e 950 °C não alteraram significativamente as faixas de resistência à ruptura, estando praticamente sobrepostas.

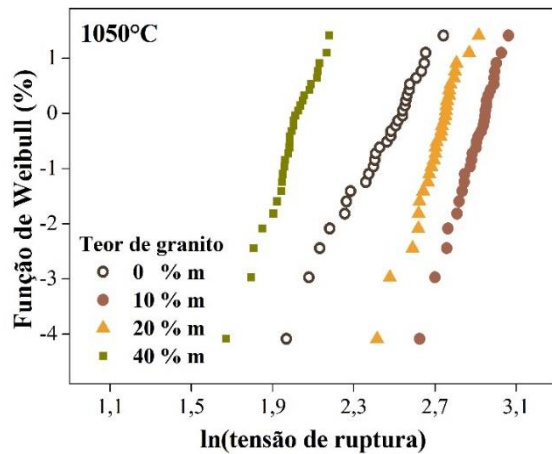
Na Figura 42 são comparados os resultados da estatística de Weibull de resistência máxima à ruptura agrupados de modo a evidenciar o efeito da incorporação dos teores de 0 %, 10 %, 20 % e 40 % em massa de granito, para cada uma das temperaturas de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 42. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito dos teores de granito para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c).

Na temperatura de sinterização de 850 °C [Figura 42 (a)] observa-se um aumento na resistência à ruptura na formulação 10G. As amostras 20G apresentam pouca diminuição enquanto que a mistura 40G mostrou que o teor admissível de pó de rocha a ser incorporado na cerâmica foi excedido pela queda de resistência apresentada.

Na temperatura de sinterização de 950 °C [Figura 42 (b)] observou-se aumento da resistência à ruptura das amostras 10G e aumento do módulo de Weibull das amostras 10G e 20G. A resistência das amostras 20G e 40G comportou-se de modo análogo àquelas sinterizadas a 850 °C.

Na temperatura de sinterização de 1050 °C [Figura 42 (c)] observou-se aumento da resistência à ruptura e do módulo de Weibull nas formulações 10G e 20G. A piora da resistência à ruptura das amostras 40G não foi tão marcada para sinterizações a 1050 °C.

Na Figura 43 são comparadas as médias das resistências à ruptura (e o desvio padrão) e os módulos de Weibull (e o desvio padrão) para todas as formulações de cerâmicas e todas as temperaturas de sinterização.

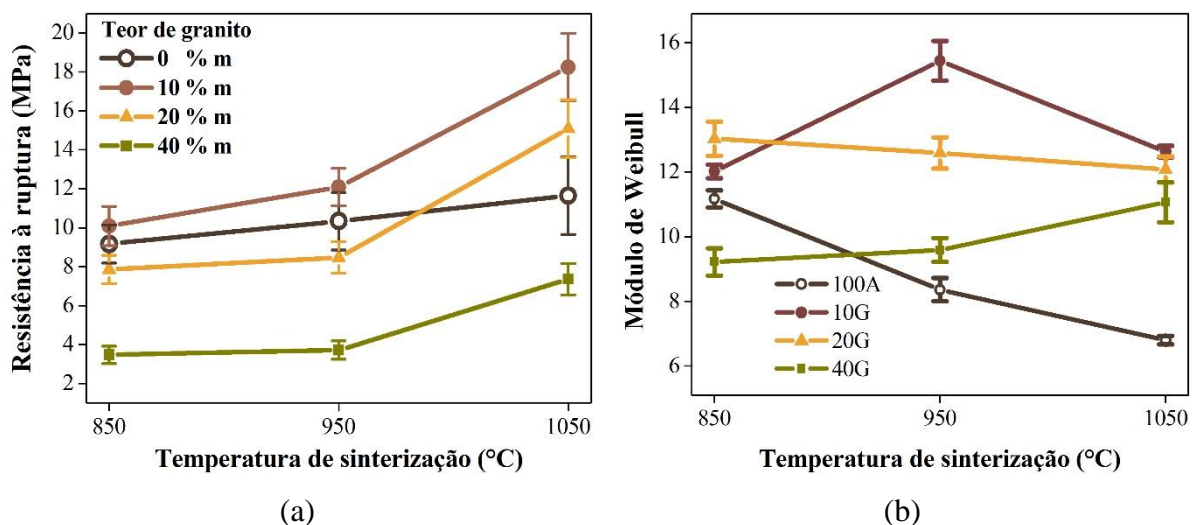


Figura 43. Resistência à ruptura (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de granito.

Para as cerâmicas de argila pura a resistência à ruptura aumentou linearmente com a temperatura de sinterização. Nas formulações contendo granito, ocorreu um aumento dos valores de resistência das cerâmicas sinterizadas a 1050 °C. A resistência à flexão da formulação 10G aumentou em todas as temperaturas de sinterização e também para a 20G sinterizada a 1050 °C. Em todas temperaturas de sinterização, com a adição de granito à

formulação, foram gerados corpos de prova com módulo de Weibull maior que das amostras 100A, exceto para a mistura 40G, sinterizada a 850 °C.

4.2.7. Fractografias

Nas Figuras 44 e 45 são comparadas imagens das seções de fratura das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com granito incorporado nos teores de 10 %, 20 % e 40 % em massa, sinterizadas nas temperaturas de 850 °C, 950 °C e 1050 °C. As faces de fratura foram selecionadas a partir de corpos de prova testados nos ensaios de flexão em quatro pontos. Na Figura 44 as imagens são micrografias de baixa magnificação que apresentam um *overview*, enquanto que na Figura 45 são apresentados detalhes das faces de fratura em alta magnificação.

Na Figura 44 é possível verificar que com o acréscimo gradual de pó de rocha, aumentou o número de descontinuidades visíveis na superfície, na forma de grãos de até 50 µm de diâmetro, que estão projetados da superfície ou foram arrancados. Observa-se que a fratura ocorre principalmente em torno dos grãos e por rompimento da matriz. Apesar de não haver acréscimo de pó de rocha nas cerâmicas 100A, as partículas maciças (de maior tamanho) descritas na caracterização da matéria prima podem ser visualizadas. Com o aumento do teor de pó de rocha na formulação, aumentou a quantidade deste tipo de grãos na face de fratura, mostrando partículas minerais remanescentes do processo de sinterização. A presença de minerais com cristalografia distinta da cerâmica provoca a formação de microtrincas durante o esfriamento do corpo de prova, devido às diferenças de coeficiente de dilatação térmica, de modo que a adição de pó de rocha é um vetor de formação de defeitos.

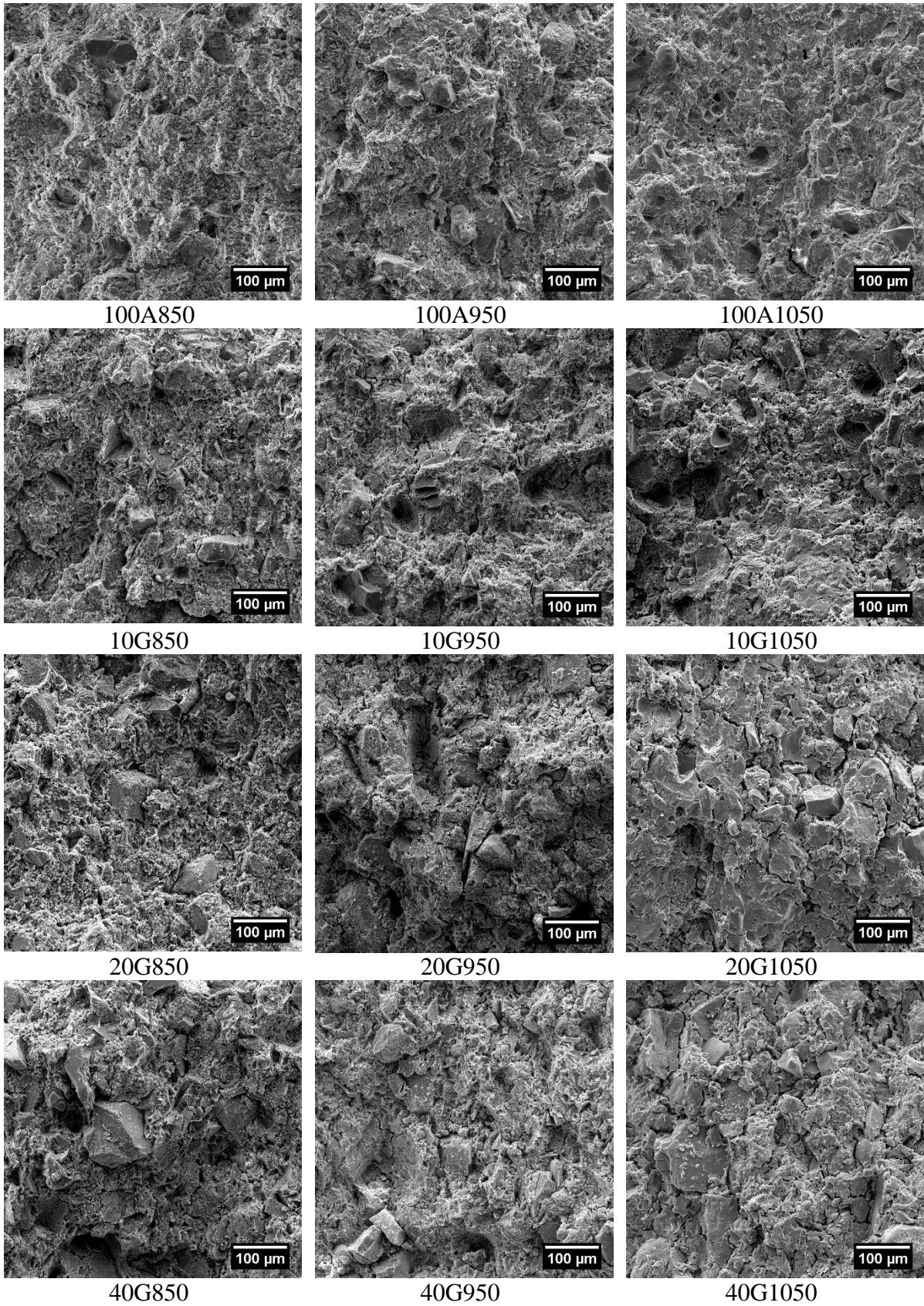


Figura 44. Fractografias (SE) de *overview* produzidas em FESEM das cerâmicas de argila pura e com granito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C.

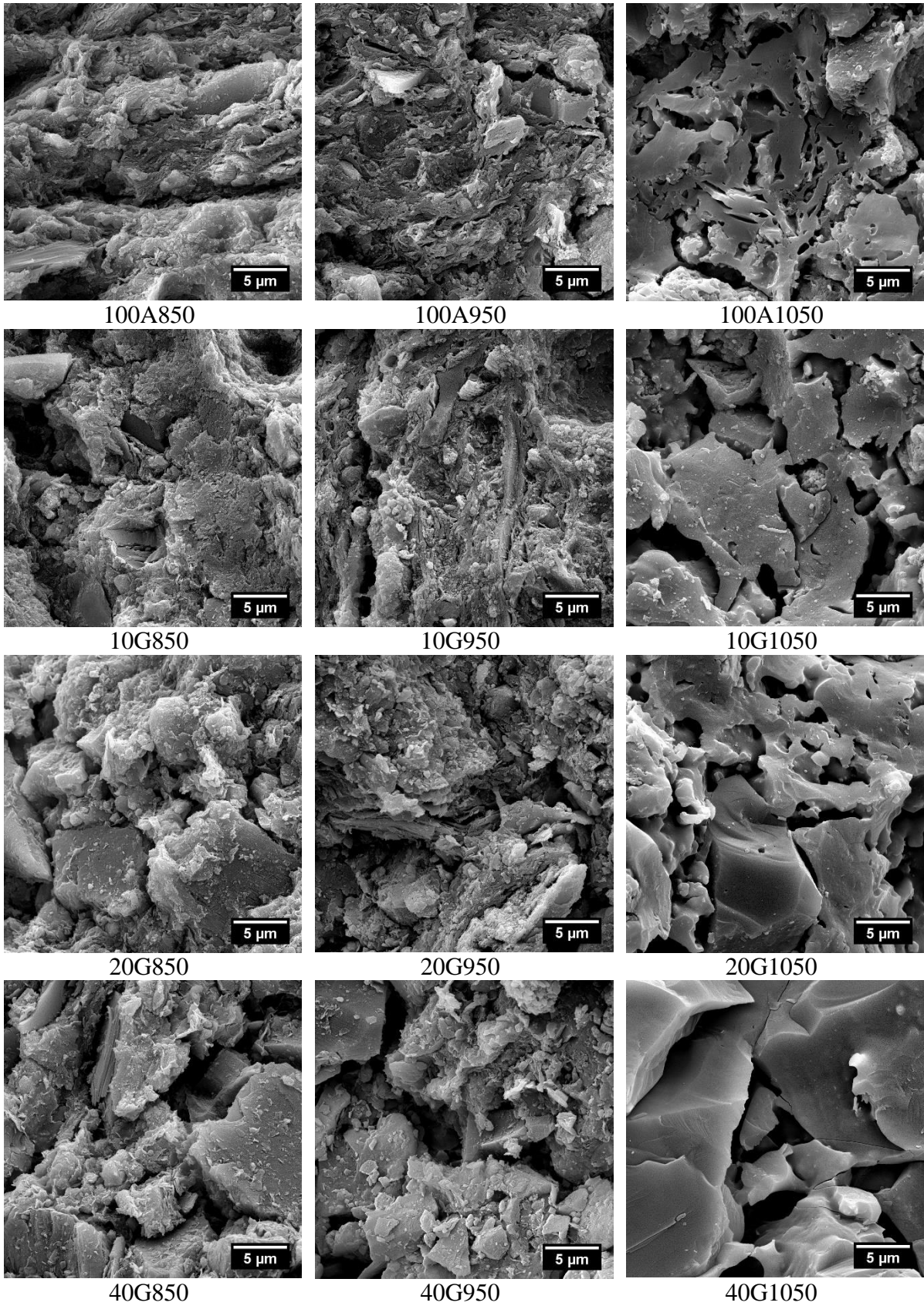


Figura 45. Micrografias (SE) de detalhes das faces de fratura das cerâmicas de argila pura e com granito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C.

Na Figura 45 a alteração da textura da cerâmica é visualizada, mostrando uma alteração importante na terceira coluna, na qual estão as faces de fratura das cerâmicas sinterizadas em 1050 °C. A alteração está relacionada com a formação de uma fase contínua na matriz, que após a sinterização nesta temperatura perdeu a textura de lâminas empilhadas de argilominerais, visível nas demais temperaturas. Esta alteração justifica o aumento de resistência à fratura das cerâmicas sinterizadas em temperaturas mais altas, pois a fratura passa a ser intragranular na extensão da matriz, diferente do processo de rompimento nas cerâmicas sinterizadas em temperaturas mais baixas, onde ainda existem placas de argilominerais, cuja adesão ocorre por justaposição, entrelaçamento e formação parcial de pescoços na sinterização. Alguns locais de formação desta fase contínua foram observados também nas cerâmicas processadas a 950 °C (10G950, 20G950 e 40G950) e de forma incipiente na 10G850, 20G850 e 40G850.

As micrografias permitem inferir acerca da extensão e mecanismo de sinterização e da incidência de descontinuidades (poros, material de inclusão). As cerâmicas sinterizadas a 1050 °C apresentam fraturas intragranulares lisas e poros de dimensões maiores. O incremento no teor de agentes fluxantes pela adição de granito resultou em proporção maior de fase líquida nas cerâmicas com granito, promovendo propriedades tecnológicas melhores (menor porosidade, menor absorção de água e densificação mais alta)^{3,6,11,13,44}. Em particular as cerâmicas com 10 % de pó de granito mostraram um equilíbrio entre as melhorias devidas o enriquecimento em fluxantes e as desvantagens associadas com o aumento das descontinuidades inseridas com a adição do pó. O aumento dos módulos de Weibull nas cerâmicas com granito pode ser justificado pela dissipação da energia de trinca, promovida pela presença das partículas de rocha e pelo aumento de resistência da matriz²².

4.3. CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE RIODACITO

4.3.1. Retração linear

Na Figura 46 são comparadas as médias da retração linear das cerâmicas de argila com diferentes teores de riodacito, sinterizadas a diferentes temperaturas. Foram testadas as condições que apresentaram o melhor desempenho nas cerâmicas com incorporação de granito (10 % sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e 20 % sinterizadas a 1050 °C).

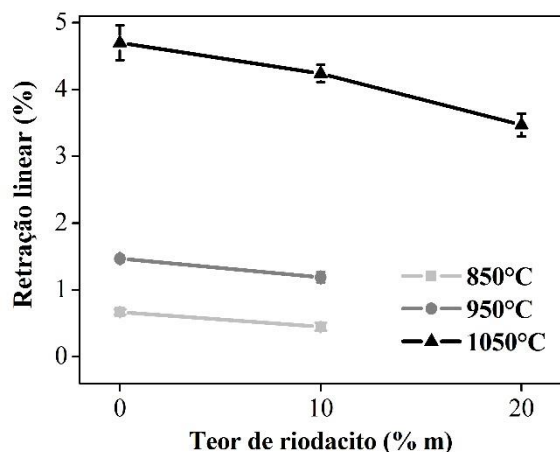


Figura 46. Retração linear de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito incorporado e da temperatura de sinterização.

A retração linear diminuiu com a incorporação de 10 % de riodacito em todas as temperaturas de sinterização. A retração linear máxima foi obtida à temperatura de 1050 °C. A retração linear foi menor quanto maior o teor de riodacito incorporado para uma determinada temperatura de sinterização, portanto, a adição de riodacito promoveu a estabilidade dimensional.

4.3.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água

A densidade volumétrica da cerâmica 100A é comparada na Figura 47 com a composição contendo 10 % em massa de riodacito, sinterizada a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e com a composição contendo 20 %, sinterizada a 1050 °C.

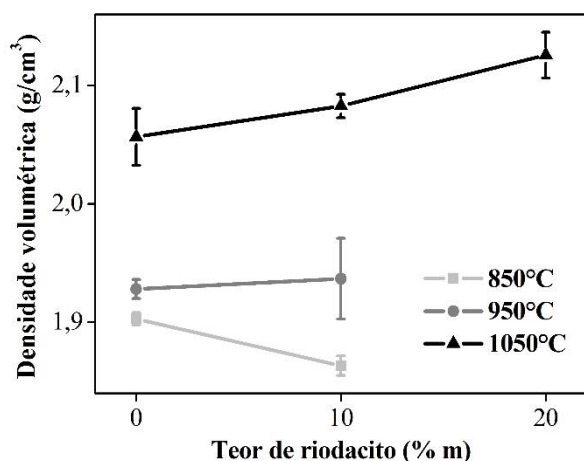


Figura 47. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito e da temperatura de sinterização.

A densidade volumétrica (Figura 47) aumentou apenas para as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C, manteve-se estável para a cerâmica sinterizada a 950 °C em relação cerâmica de argila pura, e diminuiu para a cerâmica com riodacito sinterizada a 850 °C. A diminuição de densidade nas cerâmicas 10D850 pode ter ocorrido em função da ocorrência de porosidade fechada no lote.

Na Figura 48 são comparadas a porosidade aparente e a absorção de água para todas as composições e temperaturas de sinterização testadas para o riodacito.

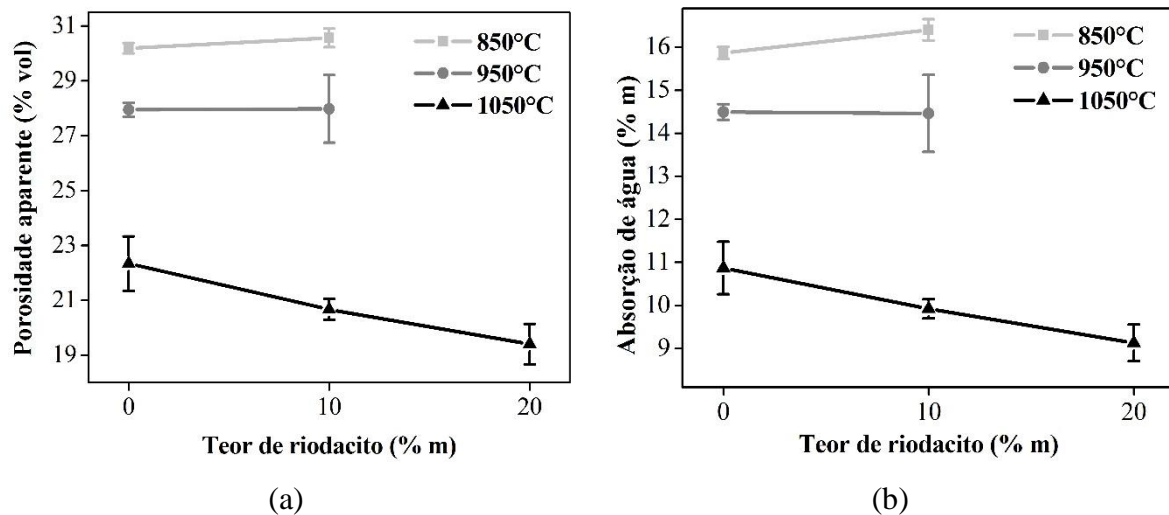


Figura 48. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de riodacito e da temperatura de sinterização.

A porosidade aparente [Figura 48 (a)] e a absorção de água [Figura 48 (b)] diminuíram nas cerâmicas contendo 10 % e 20 % em massa de riodacito sinterizadas a 1050 °C. A cerâmica com 10 % de riodacito sinterizada a 950 °C manteve as propriedades, enquanto que a sinterizada a 850 °C apresentou aumento na porosidade e na absorção de água.

4.3.3. Difração de raios X

Na Figura 49 são comparados os difratogramas das cerâmicas de argila pura e com 10 % de riodacito sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C.

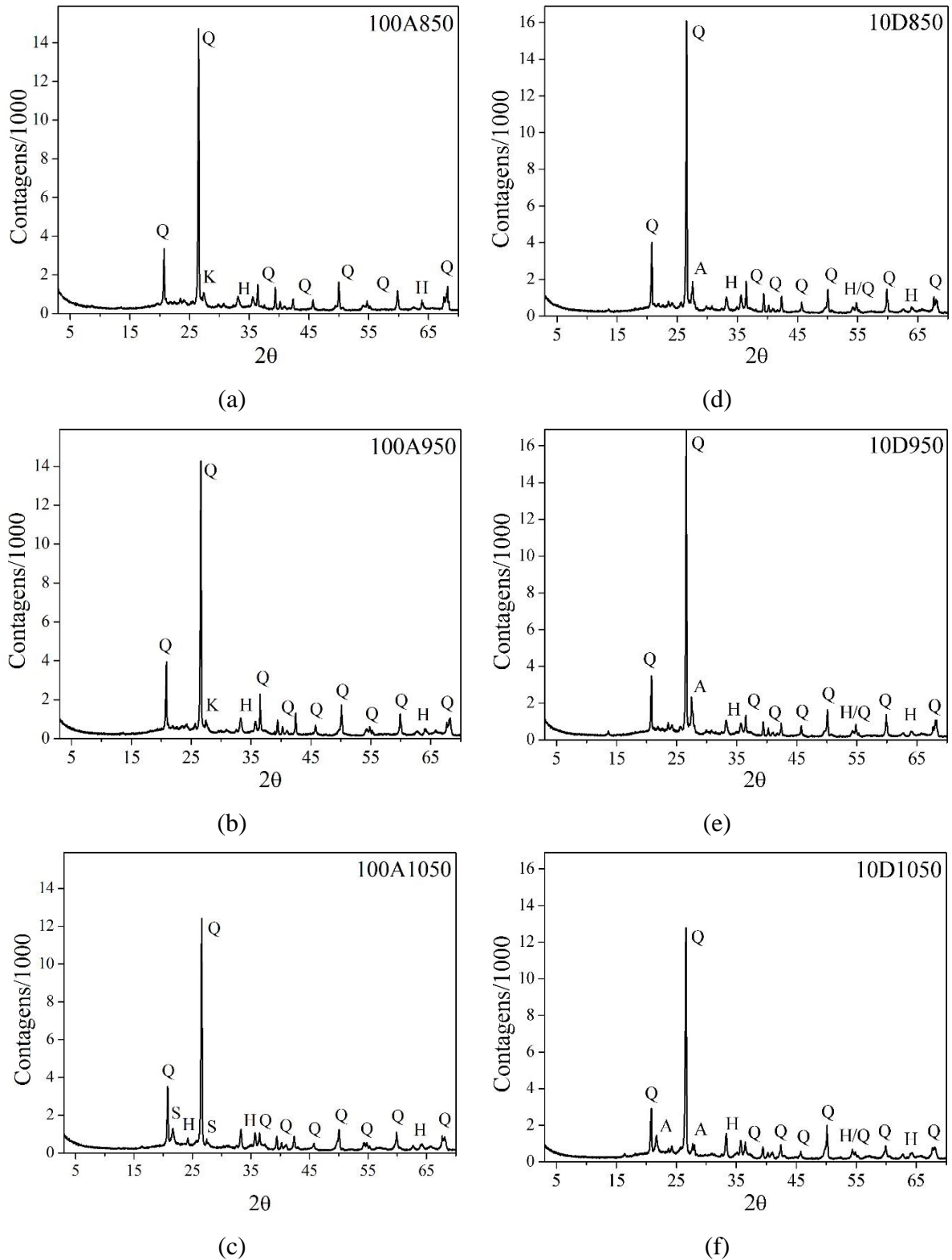


Figura 49. Difratogramas das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de riodacito sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050 °C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (PDF 87-1164), K = microclínio (PDF 19-0932), S = sanidina (PDF 10-0357), A = anortita (PDF 85-1415).

A fase mais abundante nas cerâmicas das duas composições foi o quartzo. Também observou-se hematita. Na composição com riodacito incorporado observou-se anortita.

4.3.4. Mapas de distribuição elemental por espectroscopia de dispersão em energia

Foram obtidos mapas de distribuição elemental por EDS dos principais elementos das amostras de cerâmicas polidas. As cerâmicas 100A foram comparadas com as contendo 10 % em massa de riodacito sinterizadas nas três temperaturas.

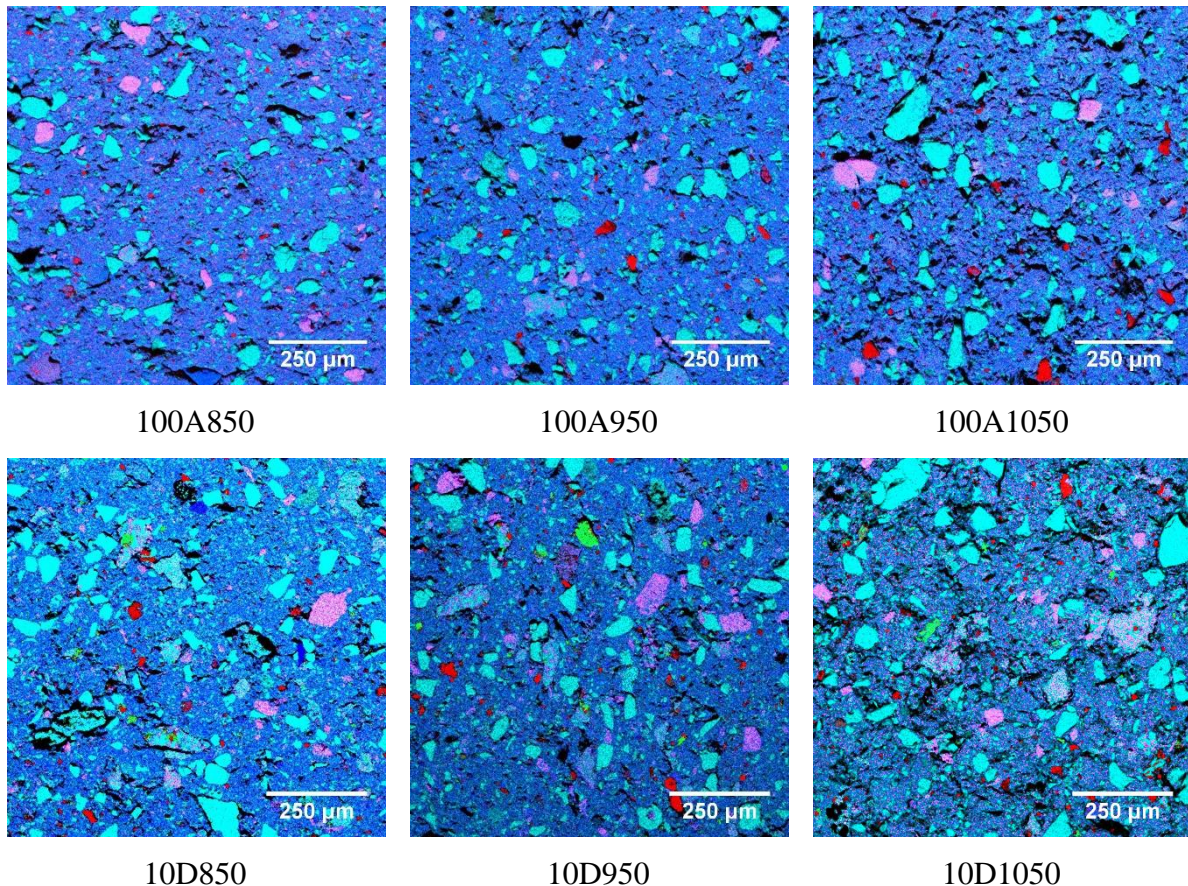


Figura 50. Mapas de distribuição elemental das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com riodacito. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, verde = Ca.

Em todos os mapas foi observada a matriz de argila sinterizada em azul, grãos de quartzo em ciano, feldspato potássico em magenta e hematita/ilmenita em vermelho. Nas amostras com riodacito observa-se a presença de cálcio em verde, relacionado aos minerais anortita, epídoto, augita, tremolita e diopsídio. Algumas regiões contendo cálcio não ficaram aparentes na sobreposição dos mapas em função da interferência das cores associadas aos outros elementos.

4.3.5. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura

Na Figura 51 são comparados os resultados da estatística de Weibull da tensão de ruptura obtida em ensaios de flexão em quatro pontos, das cerâmicas de argila pura e contendo 10 % em massa de riodacito, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e para a cerâmica contendo 20 % em massa de riodacito, sinterizada a 1050 °C.

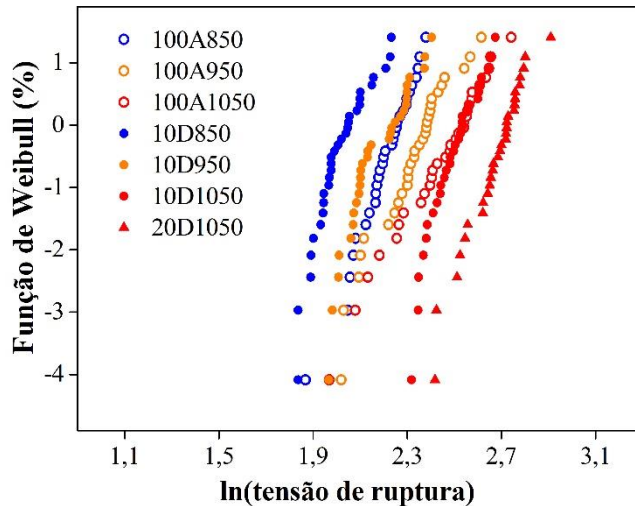
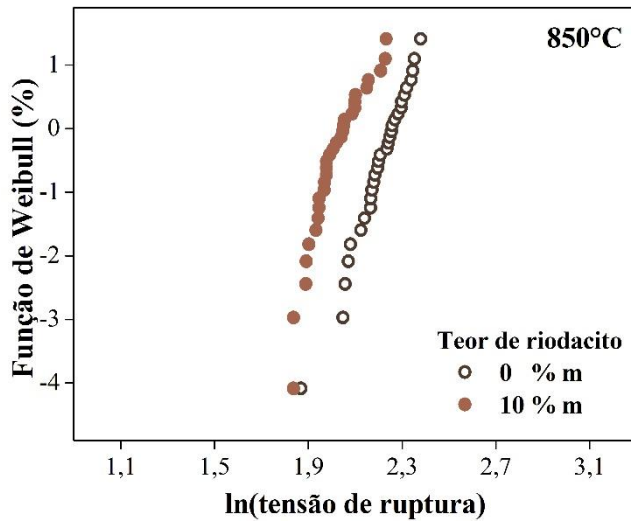


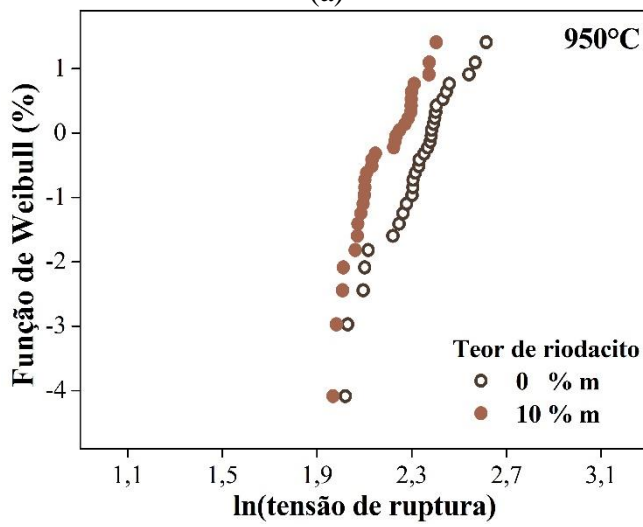
Figura 51. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação do efeito das temperaturas de sinterização da composição pura (círculos abertos) e com 10 % de riodacito (círculos cheios), sinterizadas a 850 °C (azul), 950 °C (laranja) e 1050 °C (vermelho) e 20 % de riodacito (triângulos) sinterizada a 1050 °C.

Na Figura 51 observa-se que quanto maior a temperatura de sinterização, maior a resistência mecânica para cada composição. Porém a incorporação de riodacito não melhorou o desempenho mecânico das cerâmicas sinterizadas a 850 e 950 °C. Apenas a 1050 °C a cerâmica com 10 % de riodacito melhorou o parâmetro de Weibull, enquanto que a incorporação de 20 % de riodacito resultou em aumento da resistência.

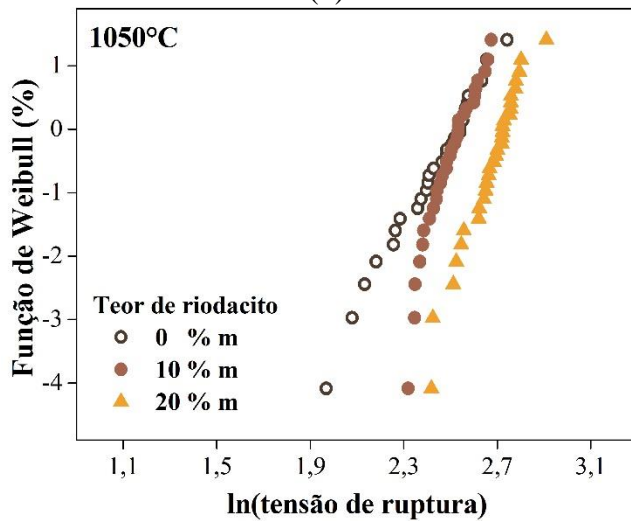
Na Figura 52 são comparados os resultados de resistência à ruptura, agrupados de modo a evidenciar o efeito da incorporação de 10 % de riodacito nas cerâmicas sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e de 20 % nas sinterizadas a 1050 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 52. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação do efeito da incorporação de riodacito para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c).

Nas temperaturas de sinterização de 850 °C e 950 °C [Figura 52 (a) e (b)] observou-se uma pequena diminuição da resistência à ruptura para as formulações contendo 10 % de riodacito. Na temperatura de sinterização de 1050 °C [Figura 52 (c)] com 10 % de riodacito não ocorreu alteração significativa na resistência das cerâmicas e com 20 % a resistência aumentou. Em ambas adições de riodacito observou-se aumento no módulo de Weibull.

Na Figura 53 são comparadas as resistências à flexão e os módulos de Weibull para as formulações de argila pura e para as formulações com incorporação de riodacito nas condições testadas.

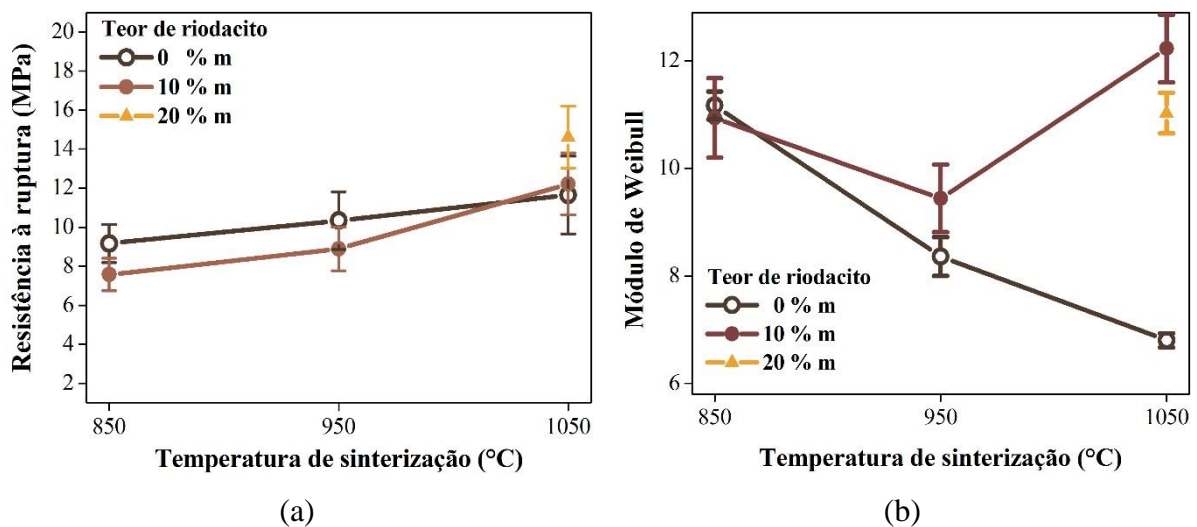


Figura 53. Resistência à flexão (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de riodacito.

Observou-se que a resistência à ruptura das cerâmicas com 10 % de riodacito manteve-se na mesma faixa de valores (dentro da incerteza) quando comparada aos da cerâmica de argila pura, quando sinterizadas a 850 °C e 950 °C. A cerâmica com 10 % de riodacito sinterizada a 1050 °C apresentou resistência semelhante à referência, enquanto que a cerâmica com 20 % de riodacito sinterizada a 1050 °C atingiu o melhor desempenho mecânico. Não ocorreram melhoras significativas na resistência pela indisponibilidade de agentes fluxantes em quantidades suficientes para promover sinterização em fase líquida²⁸.

4.3.6. Fractografias

Nas Figuras 54 e 55 são comparadas as seções de fratura das cerâmicas de argila pura e as cerâmicas com 10 % de riodacito, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e da cerâmica com 20 % de riodacito, sinterizada a 1050 °C. As faces de fratura são de corpos de prova testados nos ensaios de flexão em quatro pontos.

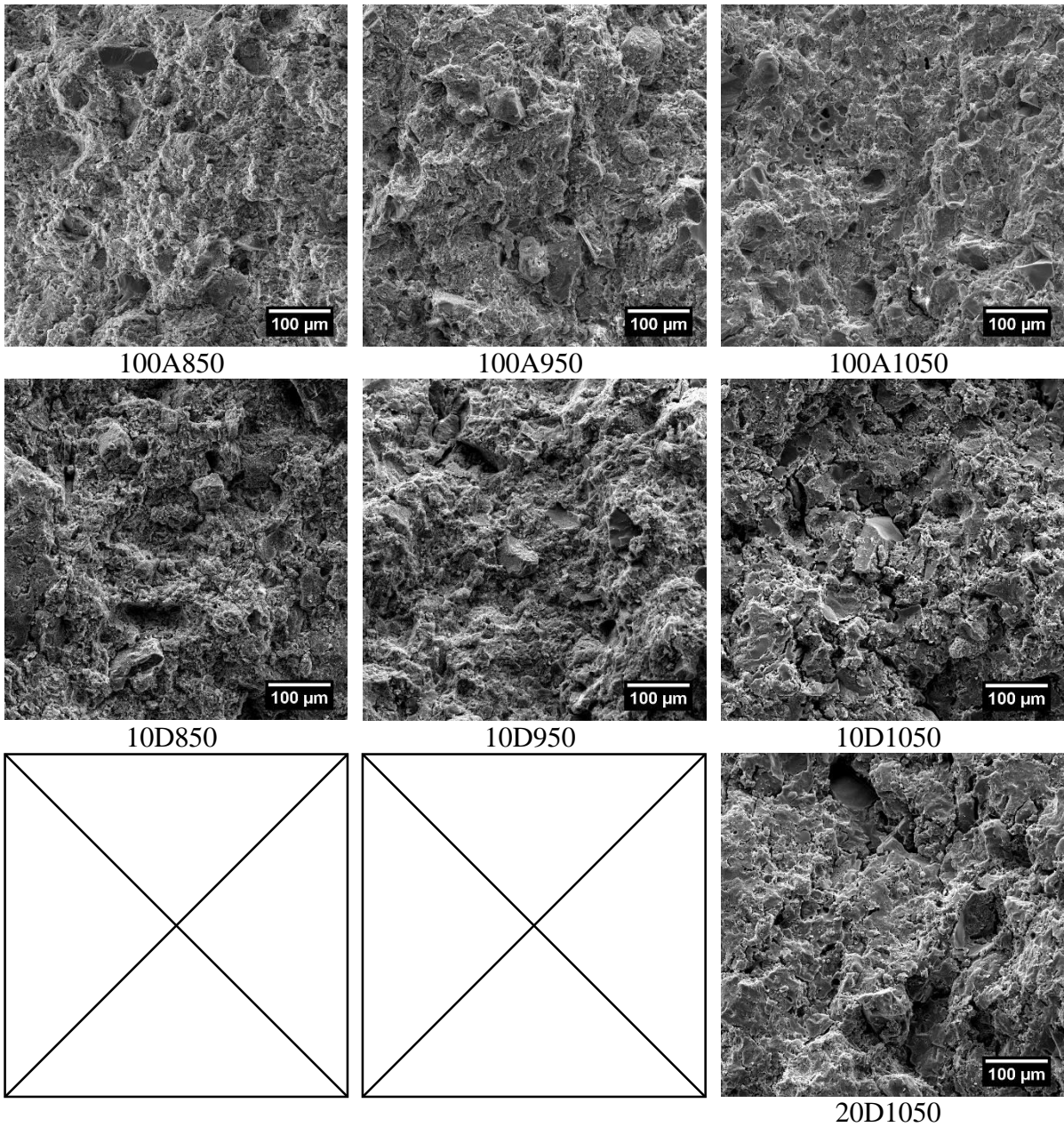


Figura 54. Fractografias de SE das cerâmicas de argila pura e com 10 % de riodacito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de riodacito sinterizada a 1050 °C.

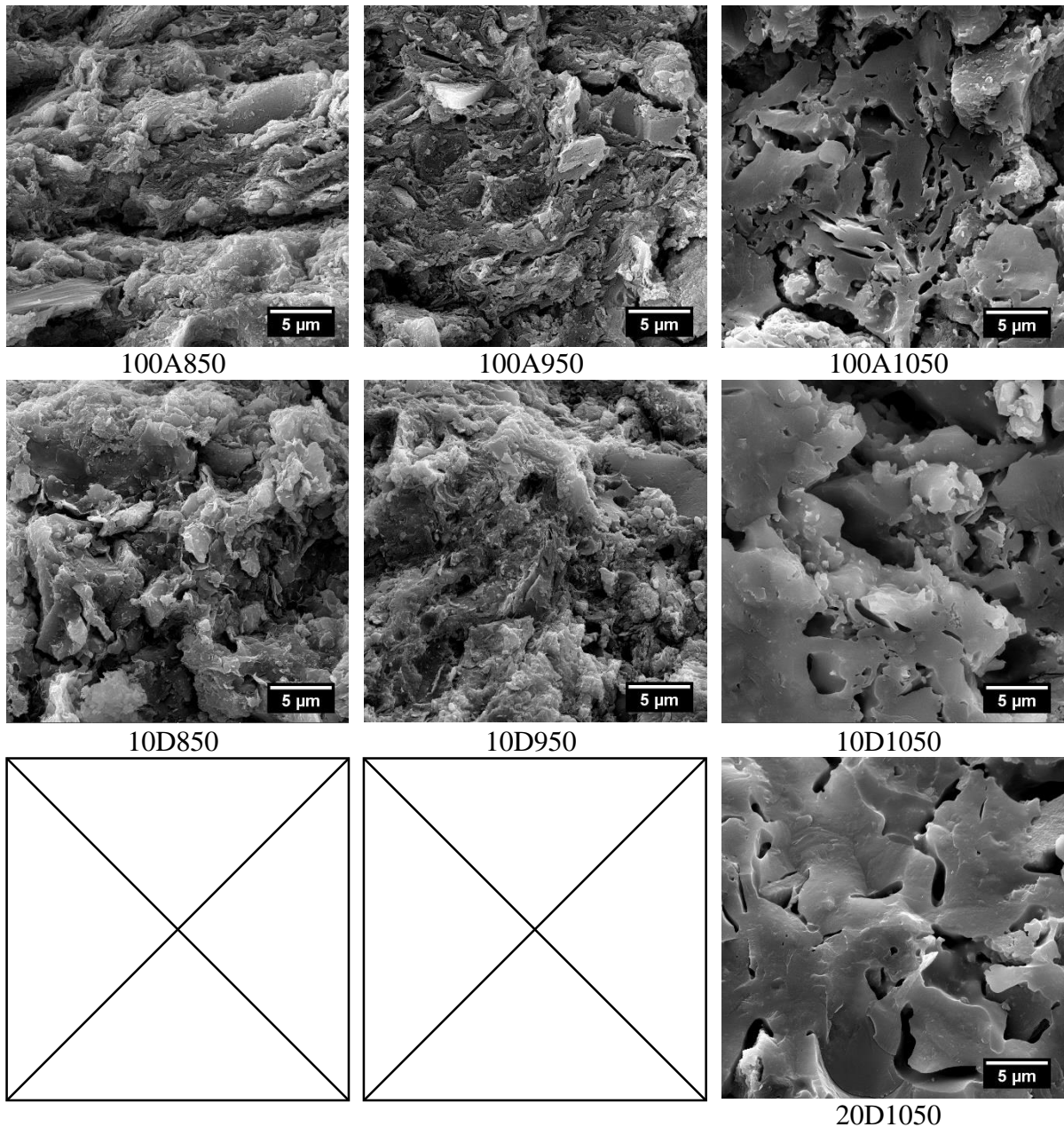


Figura 55. Micrografias (SE) de detalhes das faces de fratura das cerâmicas de argila pura e com 10 % de riodacito incorporado, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de riodacito, sinterizada a 1050 °C.

As micrografias evidenciam que a incorporação de riodacito gerou descontinuidades que não foram compensadas pela adição de agentes fluxantes nas cerâmicas sinterizadas a 850 °C e 950 °C. Em 1050 °C a ação do riodacito foi de provocar a formação de uma fase contínua, apesar de o cálcio, contido no pó desta rocha, não ser um fluxante tão eficiente quando o sódio e o potássio^{6,11,44}.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS COM INCORPORAÇÃO DE DIABÁSIO

4.4.1. Retração linear

Na Figura 56 são comparados os valores de retração linear das cerâmicas de argila com diferentes teores de diabásio, sinterizadas em diferentes temperaturas. Foram testadas as mesmas condições como no riodacito.

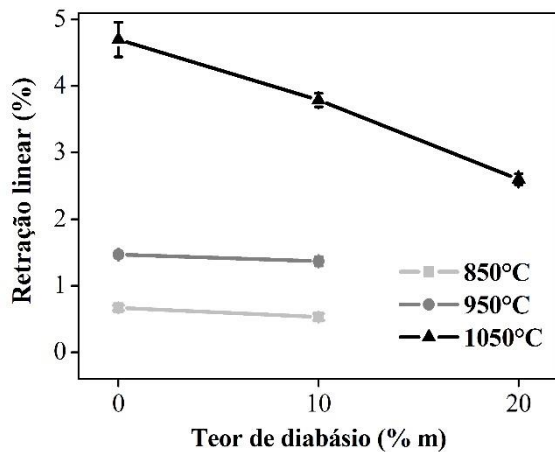


Figura 56. Retração linear de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.

4.4.2. Densidade volumétrica, porosidade aparente e absorção de água

A densidade volumétrica é comparada na Figura 57, para a composição contendo 10 % em massa de diabásio sinterizada a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e para a composição contendo 20 % sinterizada a 1050 °C.

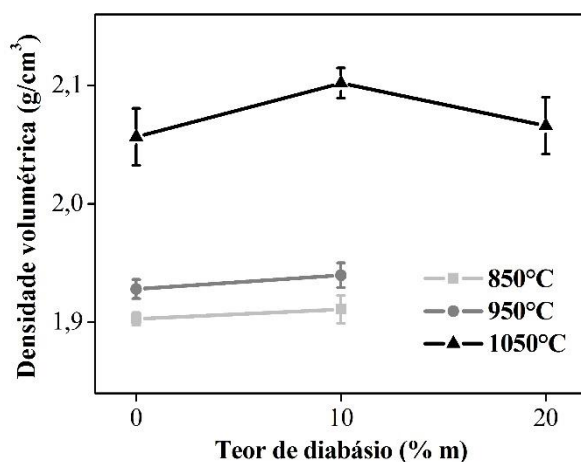


Figura 57. Densidade volumétrica de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.

A densidade volumétrica aumentou apenas para a cerâmica contendo 10 % de diabásio sinterizada a 1050 °C, enquanto que nas demais ela permaneceu constante dentro da incerteza de medida.

Na Figura 58 a porosidade aparente e a absorção de água são comparadas para todas as composições e temperaturas de sinterização testadas para o diabásio.

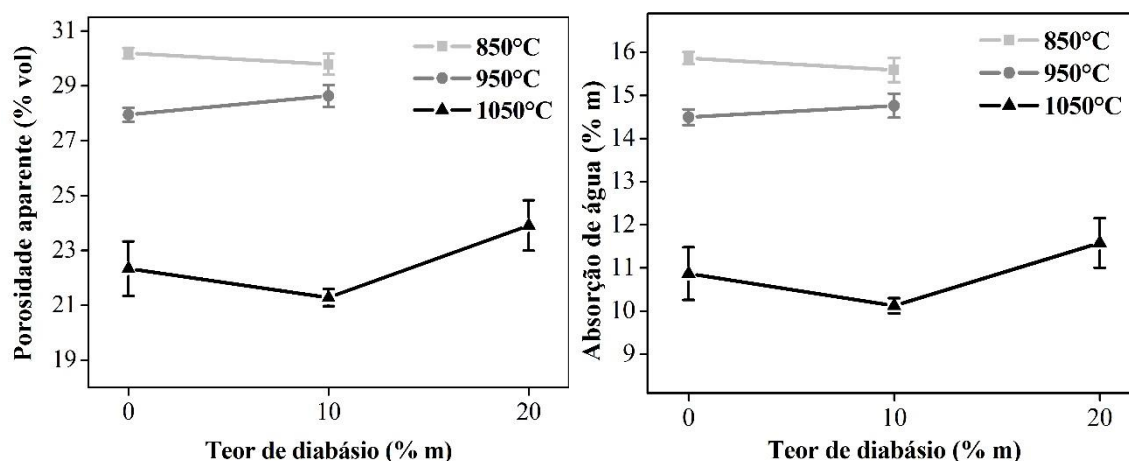


Figura 58. Porosidade aparente (a) e absorção de água (b) de cerâmicas de argila vermelha em função do teor de diabásio e da temperatura de sinterização.

A porosidade aparente [Figura 58 (a)] e a absorção de água [Figura 58 (b)] atingiram valores mínimos para as cerâmicas contendo 10 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C. As cerâmicas sinterizadas a 850 °C e 950 °C apresentam pouca variação. A formulação contendo 20 % de diabásio a 1050 °C apresentou aumento na porosidade e na absorção de água.

4.4.3. Difração de raios X

Na Figura 59 são comparados os difratogramas das cerâmicas sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, para as composições de argila pura e contendo 10 % em massa de diabásio.

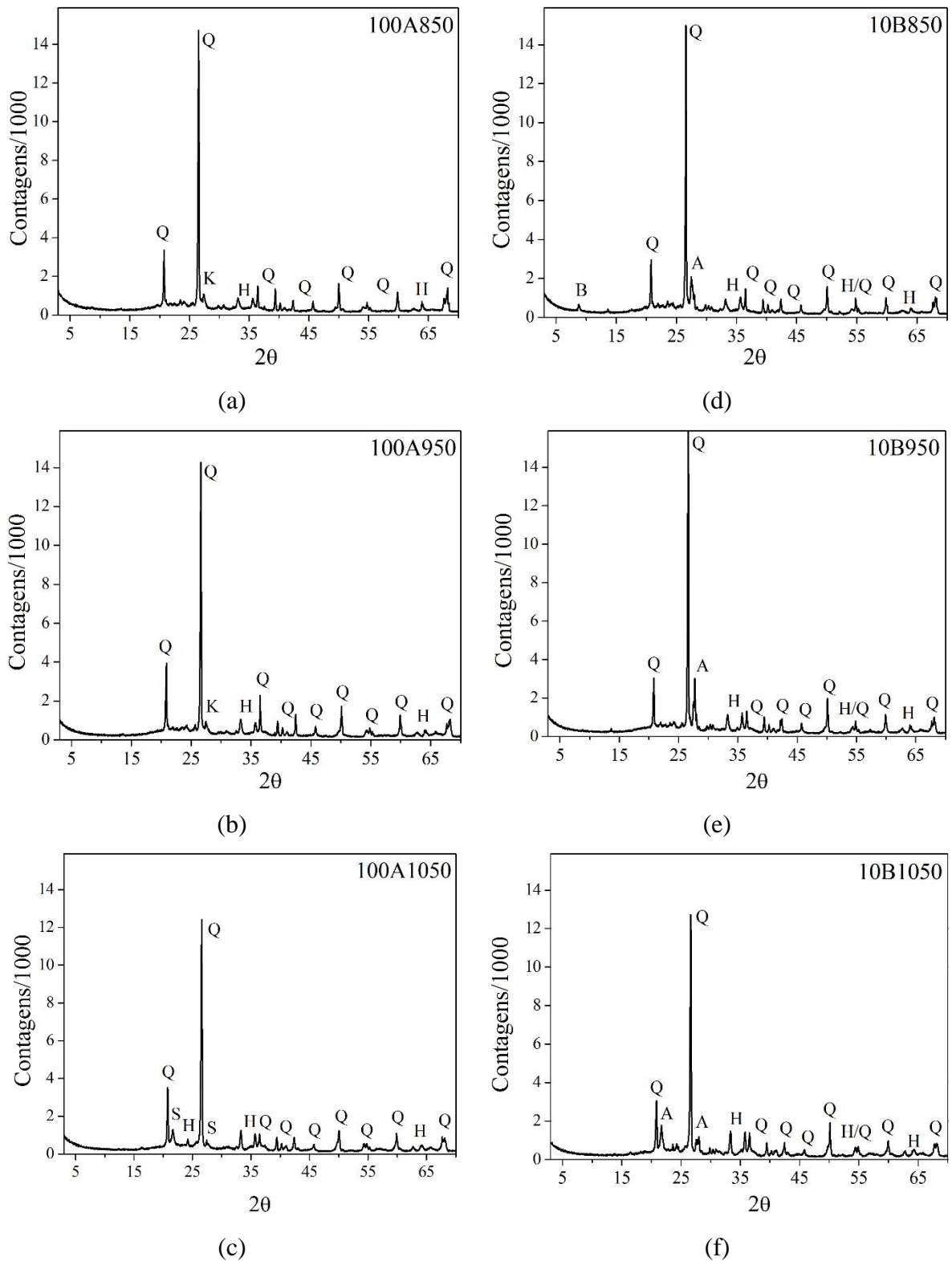


Figura 59. Difratoograma das cerâmicas de argila pura sinterizadas a 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c), e das cerâmicas com 10 % de diabásio sinterizadas a 850 °C (d), 950 °C (e) e 1050 °C (f). Q = quartzo (PDF 83-0539), H = hematita (87-1164), K = microclínio (K-feldspato) (PDF 19-0932), S = sanidina (PDF 10-0357), A = anortita (PDF 85-1415).

A fase mais abundante das duas formulações sinterizadas em qualquer temperatura foi o quartzo (sanidina para 100A1050). Também observou-se hematita em ambas.

4.4.4. Mapeamentos elementares por EDS

Foram obtidos mapas de distribuição elementar por EDS dos principais elementos em amostras de cerâmicas polidas. As cerâmicas de argila pura são comparadas com aquelas contendo 10 % em massa de diabásio, sinterizadas nas três temperaturas.

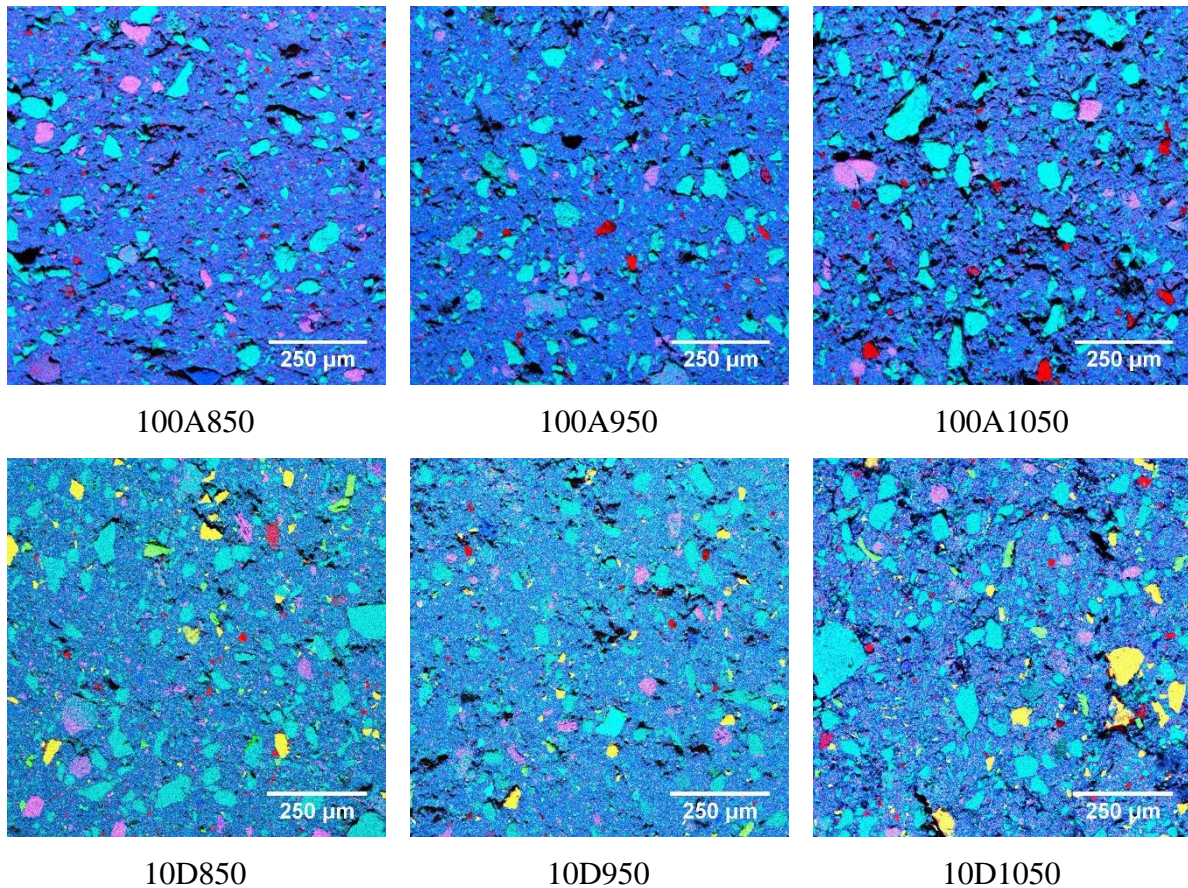


Figura 60. Mapas de distribuição elementar das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com diabásio. Ciano = Si, azul = Al, vermelho = Fe, magenta = K, verde = Ca, amarelo = Mg.

Na Figura 60 as regiões em azul (Al) correspondem à matriz de argila. Em vermelho (Fe) hematita ou ilmenita e em magenta (K) feldspato potássico. As regiões em ciano equivalem a grãos de quartzo e para as cerâmicas com diabásio podem ser quartzo ou plagioclásio (não se distingue a soma de verde com ciano). Regiões em verde (Ca) podem estar associadas ao epidoto, tremolita, augita e diopsídio. Regiões em amarelo (Mg) podem estar associadas à tremolita, forsterita augita e diopsídio.

4.4.5. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura

Na Figura 61 são comparados os resultados da estatística de Weibull da tensão de ruptura obtida em ensaio de flexão em quatro pontos, para as cerâmicas de argila pura e aquelas contendo 10 % em massa de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e para a cerâmica contendo 20 % em massa de diabásio, sinterizada a 1050 °C.

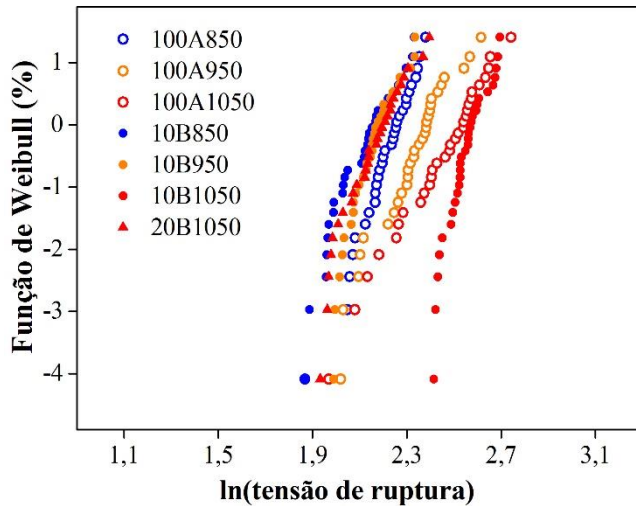
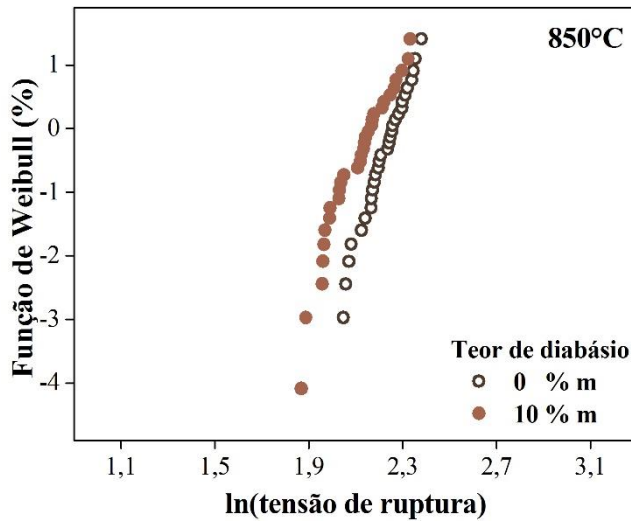


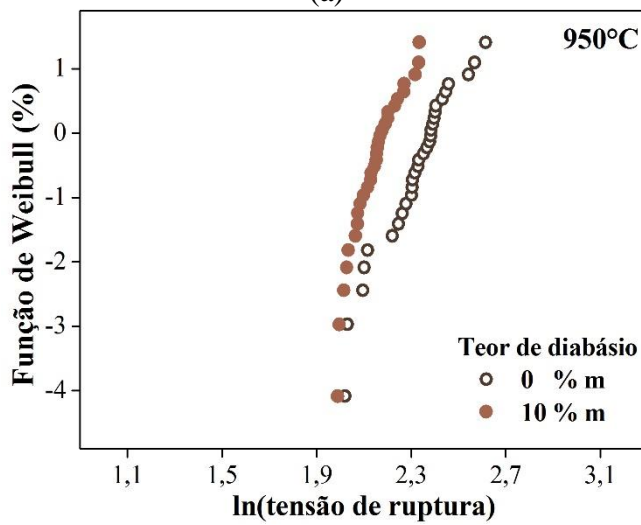
Figura 61. Estatística de Weibull da tensão de ruptura. Comparação das cerâmicas de argila (círculos abertos) e das cerâmicas com 10 % de diabásio (círculos fechados) sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C e 20 % de diabásio (triângulos) sinterizadas a 1050°C.

Observa-se que as cerâmicas contendo 10 % de diabásio sinterizadas a 850 °C e 950 °C e a cerâmica contendo 20 % de diabásio sinterizada a 1050 °C apresentaram comportamento mecânico semelhante, sendo todas inferiores às suas respectivas referências de argila pura. A temperatura de sinterização foi efetiva na melhoria das propriedades mecânicas apenas para a cerâmica com 10 % de diabásio sinterizada a 1050 °C.

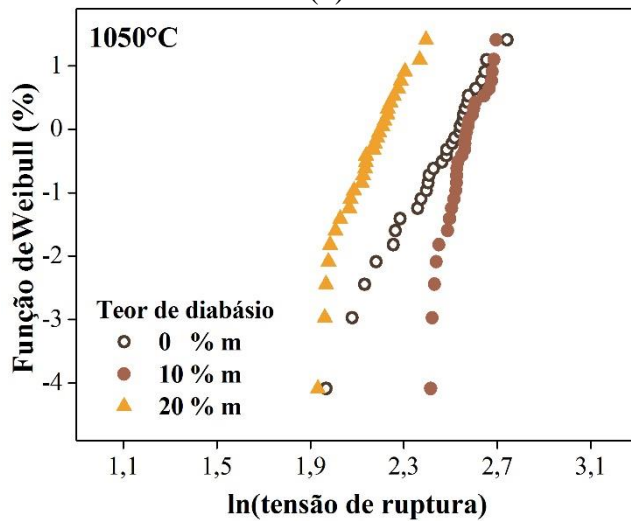
Na Figura 62 são comparados os resultados de resistência máxima à ruptura agrupados por temperatura de sinterização.



(a)



(b)



(c)

Figura 62. Estatística de Weibull da tensão máxima de ruptura. Comparação do efeito da incorporação de diabásio para as temperaturas de sinterização de 850 °C (a), 950 °C (b) e 1050 °C (c).

Nas temperaturas de sinterização de 850 °C e 950 °C [Figura 62 (a) e (b)] observou-se uma pequena diminuição da resistência à ruptura para as formulações contendo 10 % de diabásio. Na temperatura de sinterização de 1050 °C [Figura 62 (c)] ocorreu um aumento da resistência para a formulação contendo 10 % e uma diminuição da resistência para a formulação contendo 20 % de diabásio. Observou-se aumento no módulo de Weibull nas adições de 10 % e 20 % sinterizadas em 1050 °C e na de 10 % sinterizada em 950 °C.

Na Figura 63 são comparadas as resistências à flexão e os módulos de Weibull para as cerâmicas de argila pura e para as com diabásio.

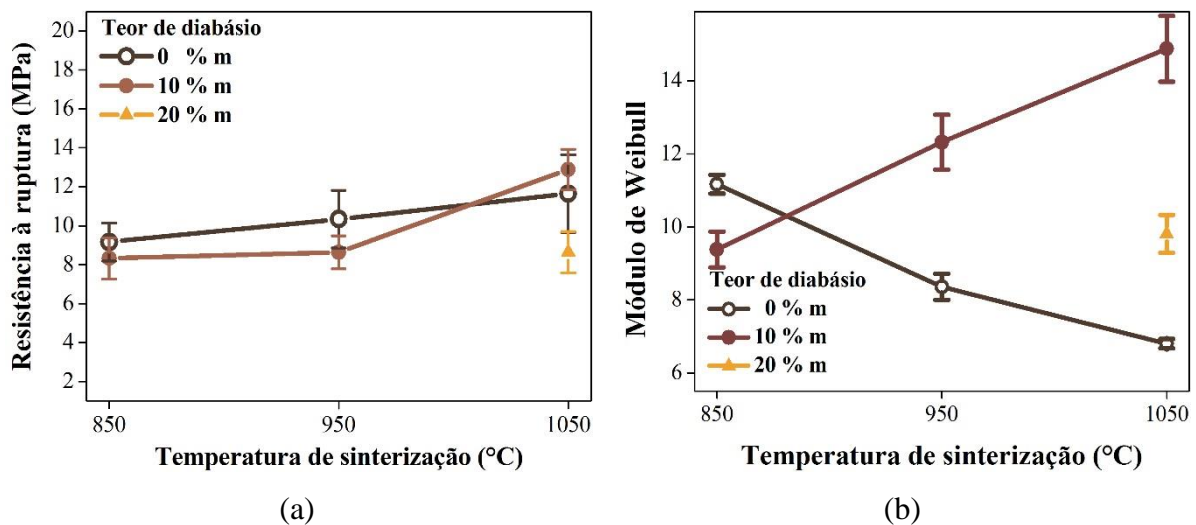


Figura 63. Resistência à flexão (a) e módulo de Weibull (b) em função da temperatura de sinterização e do teor de diabásio.

A resistência à ruptura das cerâmicas com 10 % de diabásio resultou em valores semelhantes (dentro da incerteza) aos da cerâmica de referência nas três temperaturas. A cerâmica com 20 % de diabásio apresentou resistência mecânica um pouco menor, porém módulo de Weibull superior à cerâmica de referência (100A1050). As propriedades mecânicas não apresentaram melhorias significativas pela ausência de agentes fluxantes na rocha adicionada capazes de promover sinterização em fase líquida²⁸.

4.4.6. Fractografia

Nas Figuras 64 e 65 são comparadas as seções de fratura das cerâmicas de argila pura e das cerâmicas com 10 % de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e da cerâmicas com 20 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C.

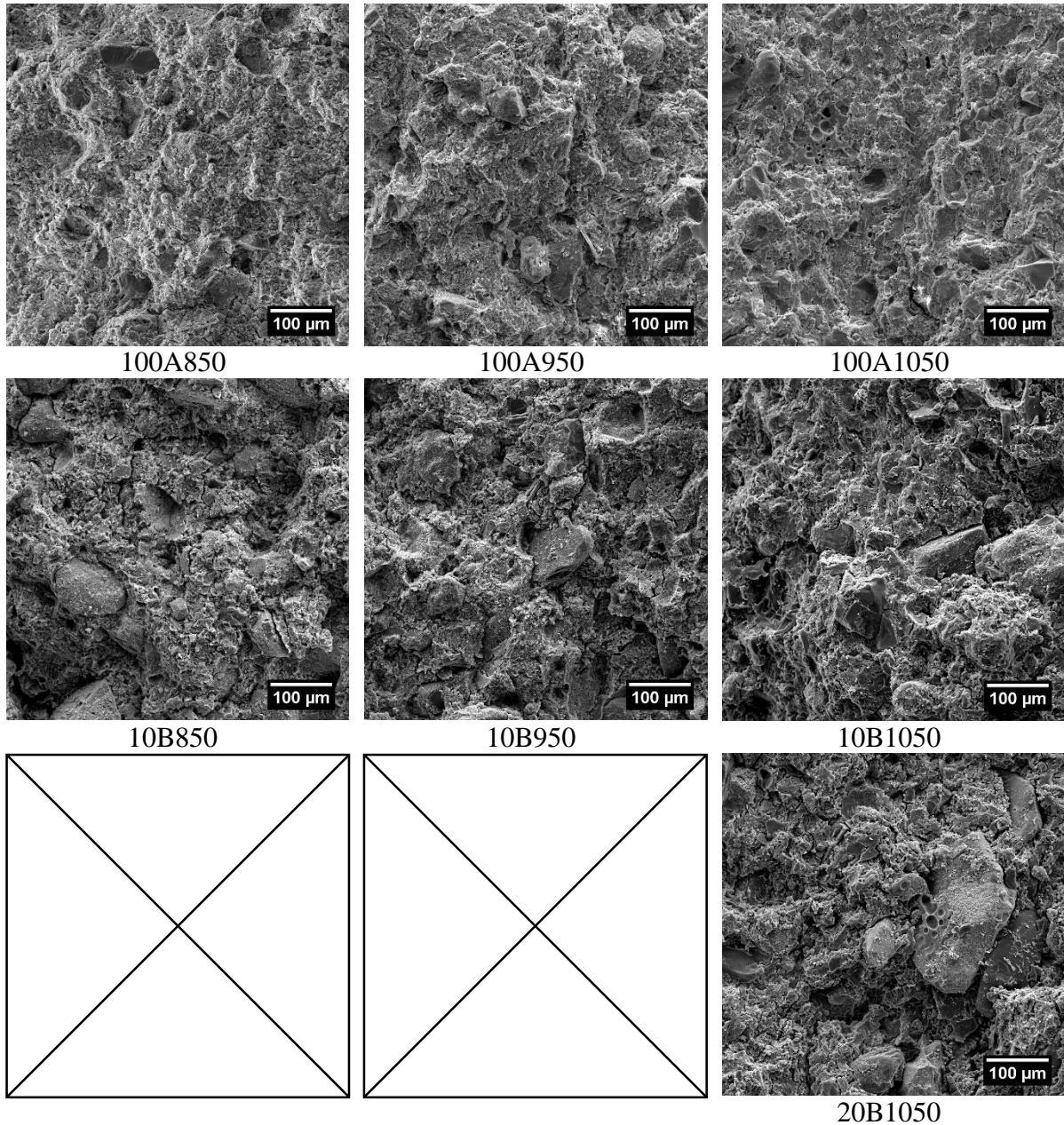


Figura 64. Fractografias de SE das cerâmicas de argila pura e com 10 % de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C.

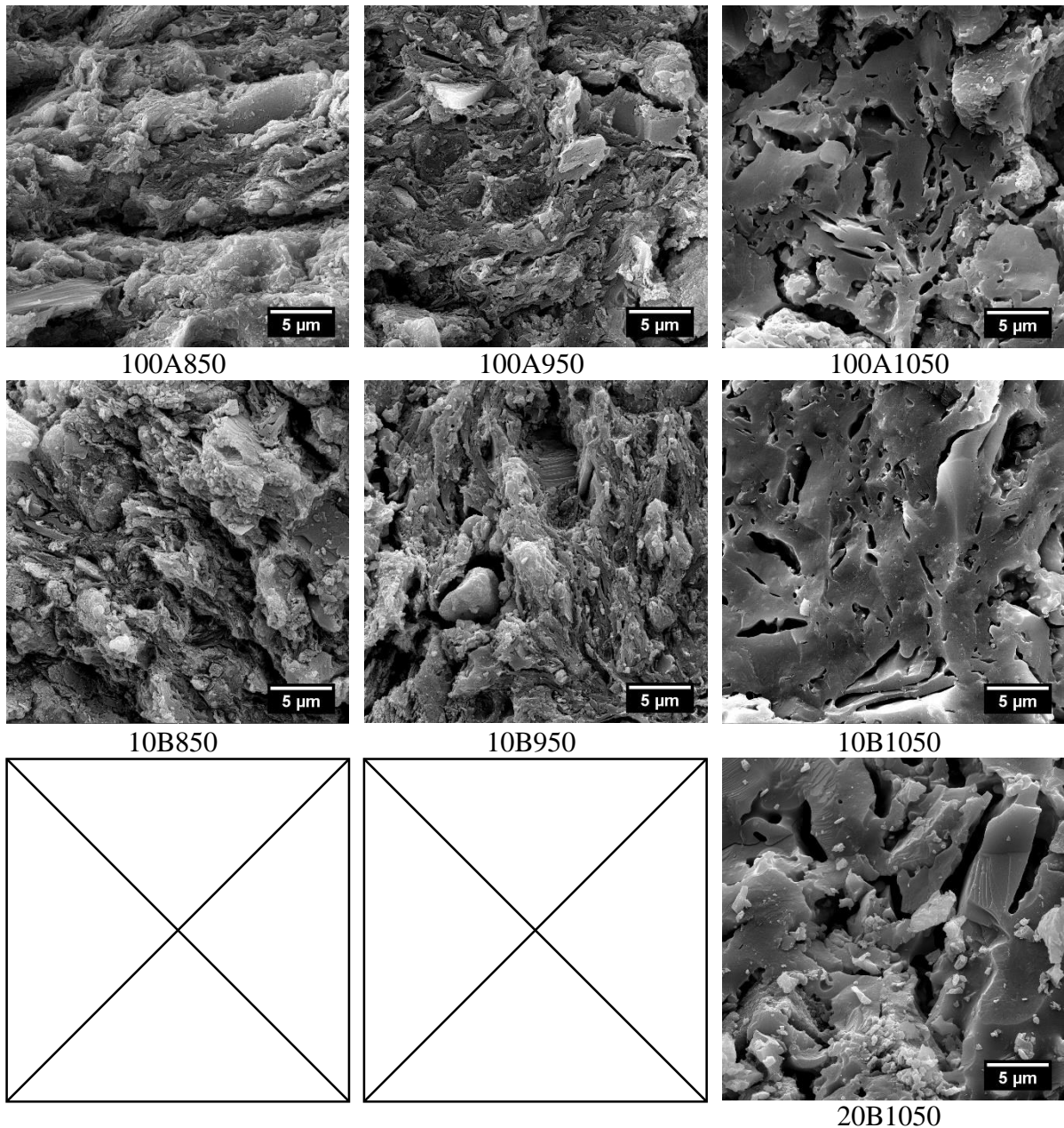


Figura 65. Micrografias de SE de detalhes das superfícies de fratura das cerâmicas de argila pura e com 10 % de diabásio, sinterizadas a 850 °C, 950 °C e 1050 °C, e com 20 % de diabásio sinterizadas a 1050 °C.

As micrografias evidenciam que a incorporação de diabásio gerou descontinuidades que não foram compensadas por densificação da matriz devido à deficiência de agentes fluxantes^{6,11,44}. Nas micrografias de menor magnificação observa-se a presença de grãos de rocha nas faces de fratura, que atuaram como defeitos nas cerâmicas. Por outro lado, os mesmos grãos aumentaram o módulo de Weibull por dissipar a energia de trinca.

4.4.7. Comparação da adição dos pós de granito, riodacito e diabásio

Na Figura 66 são comparadas as retrações lineares para as cerâmicas com granito, riodacito e diabásio.

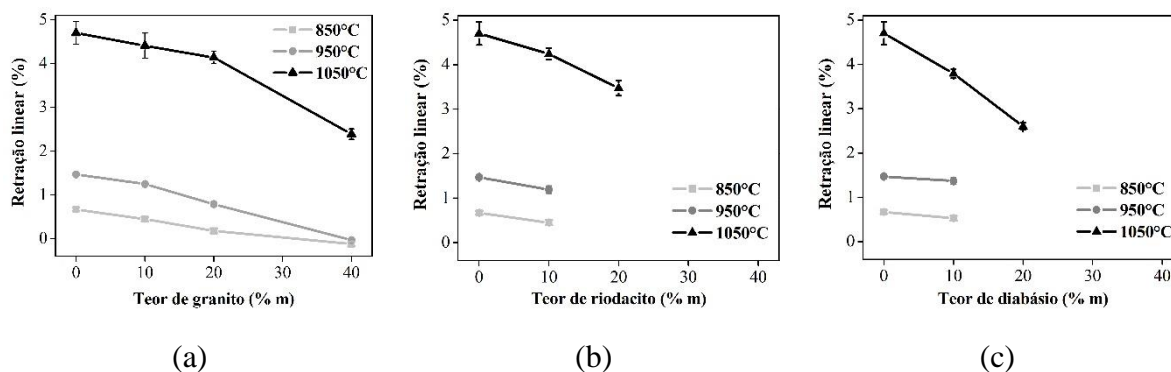


Figura 66. Retração linear das cerâmicas com incorporação de granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).

Observa-se que nas temperaturas de 850 °C e 950 granito e riodacito apresentaram comportamento semelhante no teor de 10 % adicionado, melhorando pouco a estabilidade dimensional das cerâmicas, enquanto que a adição de diabásio não alterou significativamente a retração linear. Para as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C, até os teores de 20 % de rocha, observa-se que o diabásio promoveu maior estabilidade dimensional, semelhante à adição de 40 % de granito.

Na Figura 67 são comparadas as densidades volumétricas para as cerâmicas com adição de granito, riodacito e diabásio.

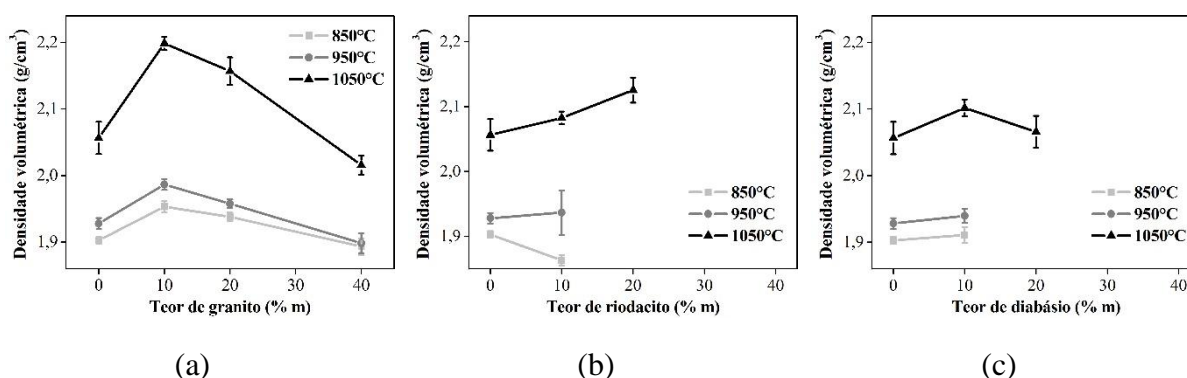


Figura 67. Densidade volumétrica das cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).

Nas temperaturas de 850 °C e 950 °C ocorreu aumento na densidade volumétrica em todas as formulações consideradas viáveis (10 e 20 % de adição), exceto naquela com 10 % de riodacito, cuja diminuição na densidade está relacionada a incidência de poros fechados nesse lote. A densificação das cerâmicas com diabásio foi pouco pronunciada. O maior aumento de densificação foi obtido para as cerâmicas com granito em todas as temperaturas de sinterização, mas principalmente na adição de 10 % em massa. Com 20 % e 40 % de adição de granito parece ter ocorrido um excesso de fluxante para a quantidade de argilominerais disponíveis para a formação de fase vítrea, de modo que o aumento da densificação não foi tão marcado. As cerâmicas com riodacito apresentaram aumento de densificação quando sinterizadas a 1050 °C, tanto na formulação com 10 % quanto na com 20 %. A densidade das cerâmicas com diabásio aumentou no teor de 10 % a 1050 °C e manteve-se estável com o teor de 20 %.

Na Figura 68 são comparados as resistências à flexão e os módulos de Weibull para cerâmicas com granito, riodacito e diabásio.

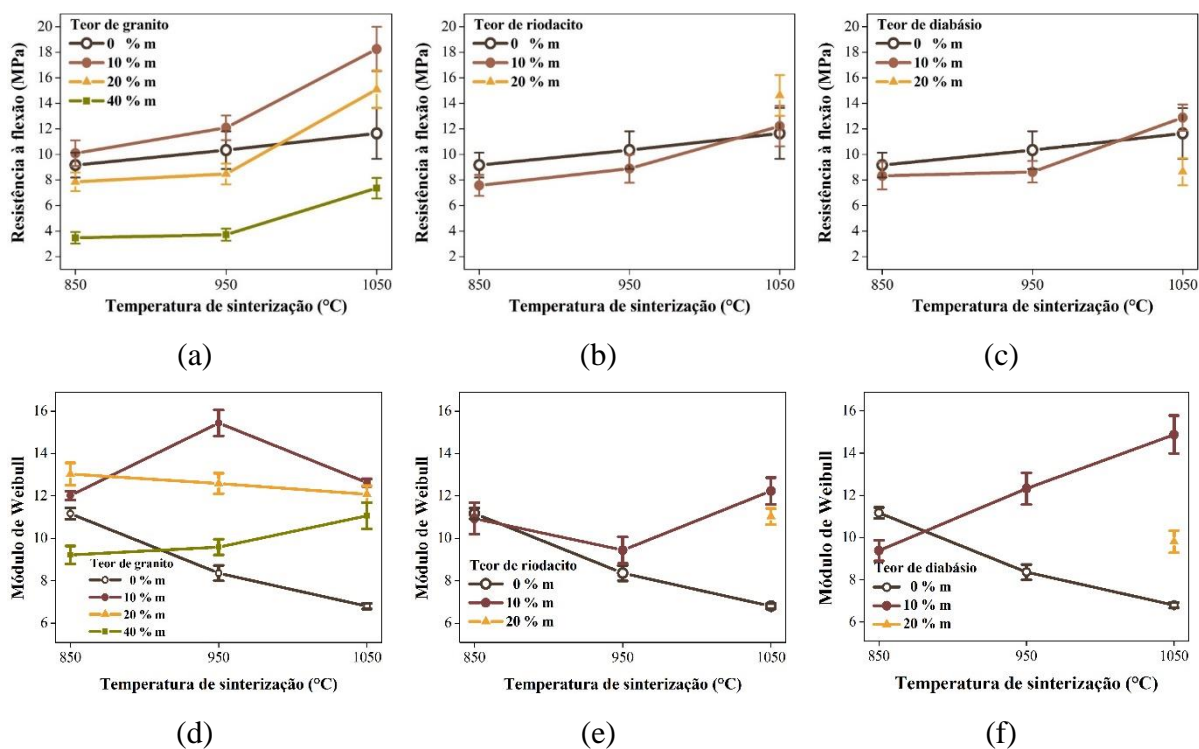


Figura 68. Resistência à flexão para as cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c) e módulo de Weibull para as cerâmicas com granito (d), riodacito (e) e diabásio (f).

Em todas as formulações das cerâmicas testadas ocorreu o aumento na resistência esperado com o aumento da temperatura de sinterização. No entanto, na cerâmica de argila (100A) a confiabilidade (refletida na redução do parâmetro de Weibull) foi menor para as

cerâmicas sinterizadas em temperaturas mais altas. A adição de pó de rocha promoveu um aumento da confiabilidade dos corpos de prova, de modo que nas adições de 10 % ou 20 % a confiabilidade das cerâmicas melhorou para todas as temperaturas, exceto em 850 °C com adição de 10 % de riodacito e diabásio. A manutenção ou aumento da resistência associados à confiabilidade em níveis mais elevados permitem projetar condições de processamento visando propriedades finais para diferentes aplicações e classes de desempenho. A melhoria da resistência observada nas cerâmicas com 10 % de granito, especialmente as sinterizadas a 950 °C e 1050 °C e as com 20 % de granito sinterizadas a 1050 °C, além de estar associada à disponibilização de fluxantes, também pode estar associada à maior área superficial específica em relação às outras rochas incorporadas. O granito apresentou área superficial específica de 5,6 m²/g, o que representa maior energia livre disponível para promover o progresso da sinterização. O pó de riodacito apresentou área de 4,7 m²/g e o diabásio 3,6 m²/g.

Na Figura 69 estão comparadas as demais propriedades tecnológicas: porosidade aparente e absorção de água de todas as cerâmicas produzidas neste trabalho.

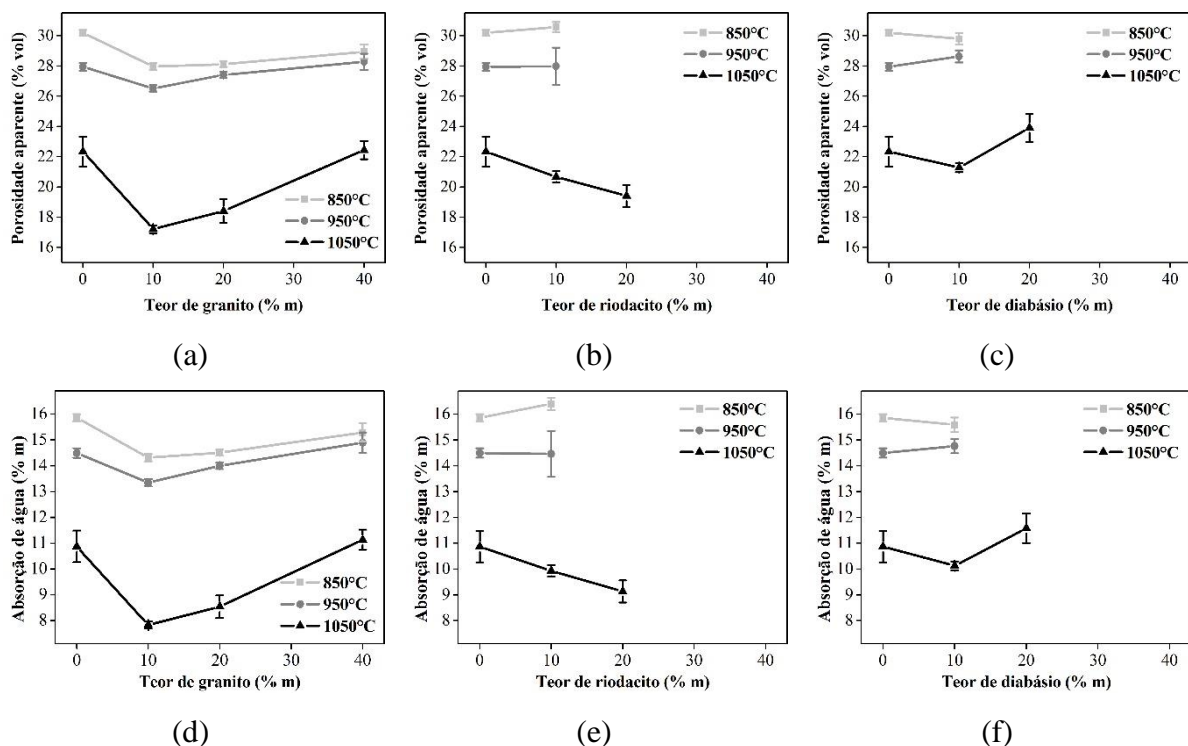


Figura 69. Porosidade aparente das cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c) e absorção de água para as cerâmicas com granito (a), riodacito (b) e diabásio (c).

As cerâmicas 10G e 20G apresentaram uma redução da porosidade e menor absorção de água que as amostra de argila 100A em todas as temperaturas de sinterização. O efeito mais

pronunciado ocorreu na sinterização a 1050 °C. Nas cerâmicas com riodacito a porosidade e absorção de água reduziram sistematicamente com a adição de pó de rocha, enquanto que com granito e diabásio o melhor efeito foi observado para o teor de 10 %.

Os teores de fluxantes e os principais minerais das rochas adicionadas estão enumerados na Tabela 6.

Tabela 6. Teor de fluxantes e principais minerais contidos no granito, riodacito e diabásio.

Rocha	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Minerais principais
Granito	0,39	0,76	6,29	Quartzo, microclínio (K-feldspato), albita (Na-feldspato)
Riodacito	4,56	0,62	4,33	Quartzo, microclínio, anortita (Ca/Na-feldspato)
Diabásio	13,3	0,31	0,34	Olivina magnesiânica (forsterita), anortita, augita (Ca/Mg/Fe-piroxênio)

Quando comparados os teores de agentes fluxantes e as temperaturas de sinterização, pode-se perceber que algumas rochas liberaram os fluxantes apenas em altas temperaturas, tendo em vista que estes estavam contidos em minerais com alto ponto de fusão. Tratando-se de matéria-prima natural com composição intermediária e com muitos contaminantes, os pontos de fusão dos minerais não são facilmente determináveis, mas em geral pode-se afirmar que a albita (pura) tem ponto de fusão mais baixo que o microclínio (puro), produz fluxos mais fluidos e apresenta volatilização, enquanto que o óxido de potássio forma fluidos mais viscosos e não volatiliza⁴⁵. Considerando-se que o granito apresenta o maior teor de sódio, e que este teor está contido na albita, é plausível a grande eficácia do granito como aditivo^{3,6,11,13,44}, formando uma fração de fase fluida pouco viscosa. Em altas temperaturas o óxido de sódio volatiliza, formando bolhas, e com teores mais altos de granito a fase fluida mais viscosa rica em potássio não permite o escape tão eficaz destas bolhas, de modo que a densificação não é tão alta como no caso de 10G. Uma desvantagem de um teor alto de sódio está no fato de que a fase fluida formada gera trincas no esfriamento, de modo que teores excessivos de Na não são desejados.

No riodacito o teor de sódio e potássio é pouco menor que no granito, no entanto não ocorre o mineral albita. O teor de sódio junto com cálcio está associado ao mineral anortita da série dos plagioclásios. Os plagioclásios com alto teor de cálcio têm temperatura de cristalização (ou de fusão) mais alta que os ricos em sódio ou que os feldspato potássicos (série de Bowen)⁴⁶, de modo que apenas o potássio é liberado nas temperaturas de sinterização, sendo menos eficaz por ter viscosidade maior.

No diabásio um dos minerais principais é a anortita, ainda mais cálcica que no riodacito, de modo que a temperatura de fusão é ainda mais alta que no caso daquele. A olivina “forsterita” na série de Bowen é um dos primeiros minerais a cristalizar no magma, i.e., tem uma temperatura de fusão muito alta. Além disso, não contém fluxantes, exceto um teor de Fe que não age como fluxante em condições de sinterização oxidantes. A anortita libera o cálcio em altas temperaturas, que não é um agente fluxante tão eficaz, mas que em grandes teores parece poder contribuir também para a formação de fase vítrea. Mesmo os piroxênios (como a augita) por volta de 1050 °C já apresentam fase líquida⁴⁷. Desta forma é plausível a eficácia do diabásio como aditivo em alta temperatura, enquanto que o granito e o riodacito, com seu teor mais alto de feldspatos alcalinos já são eficientes em temperaturas mais baixas.

5. CONCLUSÃO

Em relação à matéria prima industrial utilizada neste trabalho, a caracterização mostrou que a mistura contendo argila consistia nos argilominerais illita/montmorilonita e caulinita, contendo partículas grosseiras (~100 µm) principalmente de quartzo. As rochas testadas para incorporação em cerâmicas vermelhas foram de três tipos com diferenças importantes, tanto na composição elementar como em sua composição mineralógica. O granito apresentou minerais do grupo dos anortoclásios, intermediário na série de albita-sanidina, composto por microclínio e albita e teores variáveis de potássio e sódio. O riódacito e o diabásio apresentaram minerais da série dos plagioclásios, uma solução sólida que vai desde a anortita até a albita. O granito foi a única rocha com albita (feldspato sódico), que libera sódio e produz fluidos de baixa viscosidade, já a partir de 800 °C. O granito e o riódacito continham microclínio (feldspato potássico), que libera potássio em temperaturas um pouco mais altas, contribuindo para a sinterização com um fluido mais viscoso. O diabásio continha o maior teor de cálcio, indicando a presença de um plagioclásio mais cálcico, com ponto de fusão mais alto.

Verificou-se que as rochas mostraram-se eficazes como aditivos em altas temperaturas e de modo geral a incorporação de rocha promoveu a estabilidade dimensional. A retração linear, como esperado, foi maior para todas cerâmicas sinterizadas a 1050 °C e o efeito de estabilidade dimensional com adição de rocha foi mais pronunciado.

O granito promoveu melhor a formação de fase vítrea e as cerâmicas com teor de 10 % de granito apresentaram resistência à flexão mais elevada em todas as temperaturas de sinterização e a melhor combinação de parâmetros de qualidade propriedades tecnológicas. Nas demais rochas a resistência mostrou pouca variação. No entanto, a melhora no módulo de Weibull das cerâmicas com 10 % e 20 % de rocha mostrou que ocorreu um ganho importante de qualidade com a utilização destes resíduos de pedreira, mesmo sendo de rochas com mineralogias distintas. O aumento no módulo de Weibull pode ser justificado pela presença de partículas que atuaram como dissipadores da energia de trinca, de modo que esses defeitos passaram a governar o mecanismo de ruptura.

De modo geral, a incorporação de rocha nos teores até 20 % mostrou-se viável. Nas cerâmicas nas quais não ocorreram melhorias houve pouco prejuízo nas propriedades. Dentre as formulações testadas, apenas as cerâmicas com 40 % de granito não apresentaram um conjunto de propriedades admissível para utilização em cerâmicas estruturais.

Assim, a incorporação de rochas em cerâmicas vermelhas é uma alternativa viável para a utilização dos resíduos finos de pedreiras de rochas ígneas, permitindo a substituição da argila em até 20 % da massa seca. Em particular a incorporação de 10 % de pó de granito apresentou importantes melhorias nas propriedades das cerâmicas, mostrando vantagens adicionais ao simples reaproveitamento de resíduo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Callister Jr., W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma Introdução*. (LTC, 2013).
2. Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F. a., Pérez-Villarejo, L. & Iglesias-Godino, F. J. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Constr. Build. Mater.* **34**, 275–284 (2012).
3. Coronado, M., Segadães, A. M. & Andrés, A. Applied Clay Science Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products. *Appl. Clay Sci.* **101**, 390–400 (2014).
4. Coelho, J. M. *Relatório Técnico 32 - Perfil de Argilas para Cerâmica Vermelha*. (2009).
5. Brasil. *Sumário Mineral 2014. Presidência da República Federativa do Brasil* **34**, (2014).
6. Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. a., Lira, H. D. L. & Ferreira, H. C. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 1149–1158 (2005).
7. Muñoz Velasco, P., Morales Ortíz, M. P., Mendívil Giró, M. a. & Muñoz Velasco, L. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material - A review. *Constr. Build. Mater.* **63**, 97–107 (2014).
8. Monteiro, S. N. & Vieira, C. M. F. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Constr. Build. Mater.* **68**, 599–610 (2014).
9. Zhang, L. Production of bricks from waste materials - A review. *Constr. Build. Mater.* **47**, 643–655 (2013).
10. Acchar, W., Vieira, F. A. & Hotza, D. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Mater. Sci. Eng. A* **419**, 306–309 (2006).
11. Acchar, W., Vieira, F. A. & Segadães, A. M. Using ornamental stone cutting rejects as raw materials for red clay ceramic products: Properties and microstructure development. *Mater. Sci. Eng. A* **435–436**, 606–610 (2006).

12. Mothe Filho, H. F., Polivanov, H., Barroso, E. V & Mothe, C. G. Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject. *Thermochim. Acta* **392–393**, 47–50 (2002).
13. Segadães, A. M., Carvalho, M. A. & Acchar, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. *Appl. Clay Sci.* **30**, 42–52 (2005).
14. Manhães, J. P. V. T., Moreira, J. M. S. & Holanda, J. N. F. Variação microestrutural de cerâmica vermelha incorporada com resíduo de rocha ornamental. *Cerâmica* **55**, 371–378 (2009).
15. Moreira, J. M. S., Manhães, J. P. V. T. & Holanda, J. N. F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. *J. Mater. Process. Technol.* **196**, 88–93 (2008).
16. Souza, A. J., Pinheiro, B. C. A. & Holanda, J. N. F. Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. *J. Environ. Manage.* **91**, 685–9 (2010).
17. Torres, P., Manjate, R. S., Quaresma, S., Fernandes, H. R. & Ferreira, J. M. F. Development of ceramic floor tile compositions based on quartzite and granite sludges. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4649–4655 (2007).
18. El-Maghraby, H. F., El-Omla, M. M., Bondioli, F. & Naga, S. M. Granite as flux in stoneware tile manufacturing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 2057–2063 (2011).
19. Vieira, C. M. F., Soares, T. M., Sánchez, R. & Monteiro, S. N. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* **373**, 115–121 (2004).
20. Torres, P., Fernandes, H. R., Olhero, S. & Ferreira, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 23–30 (2009).
21. Torres, P., Fernandes, H. R., Agathopoulos, S., Tulyaganov, D. U. & Ferreira, J. M. F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 3177–3185 (2004).
22. Green, D. J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. (Cambridge University Press, 1998).
23. Danzer, R., Supancic, P., Pascual, J. & Lube, T. Fracture statistics of ceramics - Weibull statistics and deviations from Weibull statistics. *Eng. Fract. Mech.* **74**, 2919–2932 (2007).
24. Schneider, S. J. *Engineered Materials Handbook, Vol 4 - Ceramics and Glasses*. (ASM International, 1991).

25. Nirmala, G. & Viruthagiri, G. FT-IR characterization of articulated ceramic bricks with wastes from ceramic industries. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **126**, 129–134 (2014).
26. Arsenović, M., Radojević, Z., Jakšić, Ž. & Pezo, L. Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production – Part I: Testing and analysis. *Ceram. Int.* **41**, 4890–4898 (2015).
27. Demir, I. & Orhan, M. Reuse of waste bricks in the production line. *Build. Environ.* **38**, 1451–1455 (2003).
28. Souza, A. J., Pinheiro, B. C. A. & Holanda, J. N. F. Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste. *J. Mater. Process. Technol.* **210**, 1898–1904 (2010).
29. Monteiro, S. N., Peçanha, L. A. & Vieira, C. M. F. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 2349–2356 (2004).
30. Richerson, D. W. *Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing, and Use in Design.* (2006).
31. Askeland, D. R., Fulay, P. P. & Wright, W. J. *The Science and Engineering of Materials.* (Cengage Learning, 2011).
32. Munz, D. & Fett, T. *Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection.* (Springer, 1999).
33. Alonso-Santurde, R., Coz, A., Viguri, J. R. & Andrés, a. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. *Constr. Build. Mater.* **27**, 97–106 (2012).
34. Ashby, M. F. & Jones, D. R. H. *Engineering Materials 1 - An Introduction to Properties, Applications, and Design.* (Elsevier Ltd, 2012).
35. Ashby, M. F. & Jones, D. R. H. *Engenharia de Materiais, v.2: Uma Introdução a Propriedade, Aplicações e Projeto.* (Elsevier, 2007).
36. ASTM. ASTM C1161-13 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. 1–19 (2013). doi:10.1520/C1161-13
37. Weibull, W. A statistical theory of the strength of materials. *Ingeniörsvetenskapsakademiens Handl.* **151**, 1–45 (1939).
38. Bergman, B. On the estimation of the Weibull modulus. *J. Mater. Sci. Lett.* **3**, 689–692 (1984).

39. Terry, J. P. & Goff, J. Megaclasts: Proposed Revised Nomenclature At the Coarse End of the Udden-Wentworth Grain-Size Scale for Sedimentary Particles. *J. Sediment. Res.* **84**, 192–197 (2014).
40. Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C. & Blackwood, D. S. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. *U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041* (2001). at <<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/>>
41. Faber, J., Fawcett, T. & Goehner, R. The powder diffraction file (PDF): a relational database for electron diffraction. *Microsc. Microanal.* **11**, (2005).
42. ASTM. ASTM C326-09 Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays. **82**, 1–2 (2009).
43. ASTM. ASTM C373-14 Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. *Astm C373-88* **88**, 1–2 (1999).
44. Nirmala, G. & Viruthagiri, G. A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **135**, 76–80 (2015).
45. Hamer, F. & Hamer, J. *The Potter's Dictionary of Materials and Techniques*. (A&C Black Publishers, 2004).
46. Klein, C. & Dutrow, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. (Bookman, 2012).
47. Huebner, J. S. & Turnock, A. C. The melting relations at 1 bar of pyroxenes composed largely of Ca-, Mg-, and Fe-bearing components. *Am. Mineral.* **65**, 225–271 (1980).