



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Valorização de Lamas Graníticas de Corte e Polimento

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão Ambiental

Autor

José João Pacheco de Oliveira

Orientadores

Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira (DEM-FCTUC)

Professor Doutor Alcides Castilho Pereira (DCT-FCTUC)

Júri

Presidente	Professor Doutor Adélio Manuel Rodrigues Gaspar Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra
Vogal	Professora Doutora Fátima Maria Carvalhinhas Barreiros Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Leiria
Orientadora	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



**Instituto Pedro
Nunes**



LABORATÓRIO DE RADIOACTIVIDADE NATURAL
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Laboratório de Radioatividade Natural
da Universidade de Coimbra**



SOTRAGRAN
Sociedade Transformadora de Granito, Lda.
Granito de Oliveira do Hospital, Lda.

Coimbra, Setembro 2015

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

À minha irmã e avós

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Em primeiro lugar expresso o meu mais sincero agradecimento à Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Vieira, pela orientação e disponibilidade constante ao longo de todo o trabalho que se encontra hoje sintetizado perante vós.

Ao Prof. Dr. Alcides Pereira pelo esclarecimento de diversas questões e pela possibilidade de alargar os meus conhecimentos no âmbito da radioatividade natural.

Ao Eng.^o José Ferreira da Sotrangran, pela disponibilização das lamas essenciais à realização deste trabalho, bem como pelo agradável roteiro turístico por Oliveira do Hospital.

A todos os que contribuíram com os seus conhecimentos e experiência para o trabalho desenvolvido, estando sempre dispostos a ajudar no que fosse necessário. Prezados engenheiros e investigadores André Cavaleiro, João Duarte, Paula Piedade, Rita Lamas, Sérgio Lourenço, Telma Ferreira, Vanessa Neto e Vitor Redondo, o meu mais sincero obrigado, assim como às respetivas instituições que os acolhem/apoiam: IPN, Laboratório de Radioatividade Natural, CEMUC e o Departamento de Eng.^a Mecânica da Universidade de Aveiro.

À Cândida Rodrigues, colega e amiga de laboratório, só resta dizer somos livres.

Aos meus colegas da Associação Académica de Coimbra que me instruíram do espírito de que quem acredita vai e alcança o que deseja, um obrigado pela motivação e apoio.

À Daniela Alves, com quem partilho desde o 3^o Ano de escola a formação e amizade, sendo um indiscutível apoio na realização deste trabalho.

À Joana Santana Maques, pedra basilar, que nem enuncio todo o apoio e força que me dá. Muito obrigado.

Por fim, à minha família, em especial aos meus avós e irmã sem os quais trilhar este caminho não seria possível e à minha mãe, que infelizmente não pode partilhar esta conquista, mas que do seu apoio nunca duvidarei.

Resumo

O Granito é um material geológico de elevado interesse comercial. Rocha magmática constituída por quartzo, feldspato e micas, é amplamente utilizada na construção civil e enquanto rocha ornamental.

O setor da transformação de rocha ornamental granítica gera um grande volume de lamas nas suas operações de corte e polimento, passivas de serem sujeitas a uma operação de R5 (Reciclagem/recuperação de outros materiais inorgânicos) ou seja transformação dos resíduos de modo a servirem um fim útil, substituindo outros materiais que, caso contrário, teriam sido utilizados para um fim específico, neste caso em particular na produção de artigos cerâmicos. A caracterização física e química das lamas graníticas de corte e polimento assume um papel crucial para a validação da valorização destes materiais em revestimentos cerâmicos e em cerâmicas técnicas, atendendo às especificidades produção e normativas de cada uma destas situações.

Palavras-chave: Resíduo Granítico, corte e polimento, Cerâmico, Matéria-prima secundária

Abstract

Granite is a geological material of high commercial interest. This magmatic rock composed of quartz, feldspar and mica, is widely used in construction and as ornamental stone.

The sector of granite transformation into an ornamental stone generates a large volume of sludge in its cutting and polishing operations, that can be submitted to a R5 operation (Recycling / recovery of other inorganic materials) in which the waste would serve a useful purpose by replacing other materials which would otherwise have been used for a specific purpose, in this particular case to product ceramics. Physical and chemical characterization of sludge granite cutting and polishing takes on a crucial role in the validation of the incorporation of these materials in ceramic tiles and technical ceramics, considering the production and regulations specificities for each of these situations

Keywords Granite, Cutting and polishing Waste, Ceramics, Secondary raw-material

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	ix
Siglas	x
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Legislação e Programas de Ação Comunitários na Área do Ambiente	3
2.2. Caracterização do Setor	4
2.3. Processo de Transformação do Granito em Pedra Ornamental	5
2.3.1. Serragem	5
2.3.2. Corte e Polimento	6
2.3.3. Seleção e Acabamento	7
2.4. Caracterização do Resíduo	8
2.5. As Potencialidades de Valorização de Lamas Graníticas de Corte e Polimento	9
2.6. Requisitos Técnicos da Cerâmica	10
2.6.1. Cerâmica Tradicional	11
2.6.2. Cerâmica Técnica	15
3. Técnicas de caracterização e processamento	19
3.1. Caracterização da matéria-prima antes e após o processamento	19
3.1.1. Granulometria	19
3.1.2. Caracterização mineralógica	20
3.1.3. Microscopia de Varrimento Eletrónico	21
3.1.4. Concentração de Elementos Radioativos	22
3.1.5. Fluxo de Radão	23
3.1.6. Termogravimetria	24
3.2. Etapas de Processamento	24
3.2.1. Secagem	24
3.2.2. Crivagem	25

3.2.3. Prensagem.....	26
3.2.4. Sinterização	26
3.2.1. Preparação da Mistura (<i>feedstock</i>).....	27
3.2.2. Injeção	28
3.3. Caracterização do Produto Final.....	30
3.3.1. Caracterização mineralógica.....	30
3.3.2. Absorção de Água	30
3.3.3. Densidade real de pós	30
3.3.4. Porosímetria de Mercúrio	31
3.3.5. Análise de Cor	31
3.3.6. Fluxo de Radão	32
3.3.7. Análise Dimensional	32
3.3.8. Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura.....	32
4. Resultados e Discussão.....	35
4.1. Caracterização da matéria-prima	35
4.2. Cerâmicos Tradicionais	39
4.3. Cerâmicos Técnicos	43
5. Conclusões e propostas de trabalhos futuros.....	47
6. Referências Bibliográficas.....	49
ANEXO A	53
APÊNDICE A	56
APÊNDICE B.....	59
APÊNDICE C.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de transformação de granito em pedra ornamental.....	5
Figura 2 - Esquema detalhado de produção de pós de polimento e corte (adaptado de AIDICO.AITEMIN, CEVALOR e IMM CARRARA, 2012)	8
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabrico de revestimentos através de prensagem (adaptado de Freitas et al, 2003).....	13
Figura 4 - Fluxograma do processo de fabrico de revestimentos através de extrusão por via semi-húmida (adaptado de Freitas et al, 2003).....	14
Figura 5 - Esquema de processo de injeção de pós cerâmicos (CTCV , 2011).....	17
Figura 6 - Equipamento de Análise Granulométrica	19
Figura 7 - Equipamento de difração de Raios X	20
Figura 8 - Microscópio eletrónico de varrimento JEOL modelo USM - 5310.....	21
Figura 9 - Cadeia de decaimento de ^{238}U (adaptado de Neves e Pereira, 2004)	22
Figura 10 - Espectrómetro de baixa resolução	23
Figura 11 - Esquema ilustrativo do circuito de medição do gás radão (adaptado de Duarte, 2014).....	23
Figura 12 - Equipamento de Análise Térmica.....	24
Figura 13 - Estufa	25
Figura 14 - Crivo	25
Figura 15 - (a) Prensa uniaxial; (b) Matriz de seção circular (c) Matriz de seção quadrada	26
Figura 16 - Sinterização em fase líquida (adaptado de Duarte 2014)	27
Figura 17 - Forno utilizado no processo de sinterização	27
Figura 18 - Equipamento de determinação do volume crítico de pós (<i>Plastograph</i>).....	28

Figura 19 – Microinjetora (<i>Thermo Scientific Haake Minijet II</i>)	29
Figura 20 – Equipamento de determinação de tamanho e distribuição de partículas (<i>Micrometric accupyc 1330</i>)	30
Figura 21 - Equipamento de porosímetria de mercúrio	31
Figura 22 - (a) Microindentador Vickers (b) Microscópio confocal infinita	32
Figura 23 – Avaliação da resistência à fratura pela metodologia pelo método de Palmqvist	34
Figura 24 - Diafratograma de Raios X de pós de lamas graníticas após recolha	37
Figura 25 - Análise granulométrica após crivagem a 45 μm	37
Figura 26 - Análise granulométrica após crivagem a 25 μm	38
Figura 27 - Microscopia ótica dos pós de lamas graníticas após recolha (ampliação 5000X)	38
Figura 28 - Diafratograma de Raios X dos sinterizados a 1145 °C e a 1175 °C e respetiva identificação das fases	39
Figura 29 - Exemplo de uma indentação Vickers com a medição das diagonais e tamanho de fissuras (IFM)	41
Figura 30 - Perda de peso de pós graníticos de corte e polimento em função da temperatura	42
Figura 31 – Variação do binário da mistura em função do volume dos pós do resíduo.....	44
Figura 32 – Binário em função do tempo da Mistura de ligante (M1) e de pós graníticos .	44
Figura 33 - Binário das misturas de 40% ligante (M1) e 60% de pós de granito em função do tempo de mistura	45
Figura 34 - Ficha ICDD da Microclina	53
Figura 35 - Ficha ICDD do Quartzo	54
Figura 36 - Ficha ICDD da Biotite	54
Figura 37 - Ficha ICDD da Albite	55
Figura 38 - Aspeto inicial das lamas graníticas de corte e polimento	56

Figura 39 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 750X)	56
Figura 40 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 2000X)	57
Figura 41 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 3500X)	57
Figura 42 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 5000X)	58
Figura 43 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 7500X)	58
Figura 44 - Aspeto dos "verdes" após prensagem	59
Figura 45 – Após sinterização a 1175 °C durante 30 min e com taxa de 10 °C/min	59
Figura 46 - Após sinterização a 1145 °C durante 45 min e com taxa de 10 °C/min.....	59
Figura 47 - Aspeto da mistura (<i>feedstock</i>) logo após o arrefecimento	60
Figura 48 - Aspeto após granulação do <i>feedstock</i>	60
Figura 49 - Ensaio #1	61
Figura 50 - Ensaio #2	61
Figura 51 - Ensaio #3	61
Figura 52 - Ensaio #4	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Normalização aplicável a revestimentos cerâmicos (adaptado de Bogas 2013)	15
Tabela 2 - Condições iniciais de injeção	29
Tabela 3 - Parâmetros da medição de cor <i>CIELAB</i>	31
Tabela 4 - Dimensões do verde padrão de comparação	32
Tabela 5 - Concentrações dos elementos radioativos.....	35
Tabela 6 – Atividade dos elementos radioativos	36
Tabela 7 - Exalação de radão da matéria-prima	36
Tabela 8 - Efeito da temperatura de sinterização na vitrificação	40
Tabela 9 - Análise da eficiência na redução da exalação de radão.....	40
Tabela 10 - Resultados do ensaio de porosimetria de mercúrio	40
Tabela 11 - Microdureza Vickers e tenacidade à fratura.....	41
Tabela 12 - Perda de peso percentual em função da temperatura de sinterização.....	42
Tabela 13 - Variação dimensional nos sinterizados quadrados.....	43
Tabela 14 - Resultados da análise de cor dos diversos sinterizados.....	43
Tabela 15 - Quadro resumo dos resultados da injeção de pós.....	46

SIGLAS

AEA	Agência Europeia Do Ambiente
CAE	Classificação de atividade Económica
CVCP	Concentração Volúmica Crítica de Pós
CEMUC	Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
CIM	<i>Ceramic Injection Molding</i>
DQR	Diretiva Quadro de Resíduos
DRX	Difração de Raio X
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IFM	<i>Infinite Focus Microscope</i>
INE	Instituto Nacional de Estatística
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
IPN	Instituto Pedro Nunes
LEED	<i>Leadership in Energy and Environmental Design</i>
LDS	<i>Laser Diffraction Spectroscopy</i>
LER	Lista Europeia de Resíduos
MEV	Microscopia de Varrimento Eletrónico
PESGRI	Plano Estratégico dos Resíduos Industriais
PIM	<i>Powder Injection Molding</i>
PNAPRI	Plano Nacional de prevenção de Resíduos Industriais
PNGR	Plano Nacional de Gestão de resíduos
EU	União Europeia
TG	<i>Thermogravimetric</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>

1. INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos, depois de detetar as suas potencialidades, é considerada uma atividade que pode contribuir para a diversificação de produtos, redução de custos finais, além de fornecimento de matérias-primas alternativas para uma série de atividades industriais setoriais. Atualmente, a consciência de negócio da reciclagem estimula as pequenas e grandes empresas a procurar soluções alternativas que visem a reciclagem e valorização dos produtos finais e coprodutos. Estas situações estão especialmente previstas nos estados membros da União Europeia (UE), decorrente da legislação ambiental aplicável a estes países.

A indústria do granito ornamental está incluída no setor da indústria da pedra natural, mais especificamente no subsetor das rochas ornamentais e integra a sua extração e o processamento. Esta indústria em operações de corte e polimento produz quantidades significativas de resíduos, que nos últimos anos têm atraído a atenção da indústria cerâmica em particular e a de materiais para a construção civil. A possibilidade de redução dos custos de produção e de ajudar a ultrapassar alguns problemas na produção de elementos para a construção civil pelo uso de resíduos como aditivo, são as razões mais apontadas para a reciclagem de lamas graníticas de corte e polimento.

Portugal é um país com uma grande riqueza granítica, contudo a libertação de radão que pode ocorrer nestes materiais requer, para a sua utilização, a sua mistura com aditivos específicos, também resíduos e tratamentos térmicos (Duarte, 2014). A produção de materiais cerâmicos, onde ocorra vitrificação ou se formem fases que inertizem o pó granítico, pode ser uma excelente solução para os utilizar quer como produtos de construção em zonas onde haja rochas ou resíduos com níveis de radão elevados ou mesmo apenas como uma matéria-prima secundária, sem problemas após se transformar em produto.

O objetivo do trabalho da presente dissertação será caracterizar e avaliar a adequação do uso das lamas de corte e polimento do granito como alternativa a matérias-primas comuns na produção de cerâmicos.

O presente estudo encontra-se dividido após a introdução em quatro capítulos principais. O primeiro é referente à revisão bibliográfica, introduzindo em primeira instância

noções legais e diversos programas comunitários ambientais, seguindo-se uma breve apresentação do setor da transformação da pedra ornamental granítica, o seu processo de funcionamento e decorrente produção das lamas de corte e polimento. Ainda neste capítulo, são apresentados alguns estudos já realizados e as suas motivações, bem como os requisitos técnicos necessários para a sua aplicação na indústria cerâmica. No segundo capítulo são apresentados os métodos e materiais que permitiram caracterizar as lamas e o eventual sucesso da sua valorização. Os resultados e a discussão estão compilados no capítulo quatro, sendo o último capítulo referente às conclusões e propostas de trabalho futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Legislação e Programas de Ação Comunitários na Área do Ambiente

A Europa encontra-se num momento de grande evolução em termos de políticas ambientais, devido à crescente necessidade de se consagrar na União Europeia uma “economia inteligente, sustentável e inclusiva até 2020”. No setor da indústria ambiental, dedicada à produção de bens e serviços que reduzem a degradação ambiental, e na gestão de recursos naturais, há um crescimento que ascende a 50%, no período de 2000 a 2011, um dos poucos setores onde se verificou um aumento em termos de receitas, de comércio e de emprego, desde a crise financeira de 2008 (AEA, 2015).

O 7.º Programa de Ação em Matéria do Ambiente, o Quadro Financeiro Multianual 2014-2020 da UE, a Estratégia Europa 2020 e o Programa-Quadro de Investigação e Inovação do Horizonte 2020 partilham de um quadro temporal comum, traduzindo-se por isso numa oportunidade única de coesão entre políticas, investimento e atividades de investigação com o intuito de convergir numa economia verde.

A Pegada Ecológica do continente europeu corresponde ao dobro da sua área, sendo por isso crucial a aposta numa utilização sustentável dos recursos (AEA, 2015). Uma economia circular tem origem na necessidade de garantir que nada é desperdiçado, assumindo um papel de impulsionador na temática da eficiência dos recursos. O Decreto-Lei 73/2011, que transcreve para a legislação nacional a Diretiva Quadro de Resíduos, define a Hierarquia de Resíduos, em que a primeira medida é a sua prevenção, seguindo-se a reutilização, a reciclagem, a recuperação e finalmente a eliminação como último recurso.

O PESGRI (Plano Estratégico dos Resíduos Industriais) prevê a existência a curto prazo de um programa de gestão de resíduos, segundo uma linha orientadora de «redução-valorização», que preceda o destino final. Esta situação é também corroborada no Plano Nacional de Gestão de Resíduos que dá primazia, em termos económicos e ambientais, ao aumento da produtividade dos recursos naturais na economia, garante do aumento de eficiência de uma forma integrada, quando se tem em conta quer as entradas, quer as saídas

do sistema. Neste documento está igualmente prevista a articulação de políticas que promovam a utilização sustentável dos recursos e a prevenção/valorização de resíduos, como um fator decisivo para uma economia sustentável.

2.2. Caracterização do Setor

A indústria das rochas ornamentais, incluindo a extração e transformação desta matéria-prima, é uma das mais antigas atividades económicas nacionais, tendo gerado no ano de 2012 cerca de 623,4 milhões de euros, em que 140,2 milhões de euros são relativos à produção comercial de pedreiras em rochas ornamentais e 483,2 milhões de euros em volume de negócio das empresas transformadoras de rochas ornamentais (Palma, et al., 2014). Especificamente para o subsector da transformação da pedra ornamental granítica, segundo o Relatório do INE: “Estatísticas da Produção Industrial 2011”, foram produzidos mais de 883,4 mil toneladas em 2011, e as cerca de 776,8 mil toneladas comercializadas geraram em vendas um valor que ascende aos 27 milhões de euros.

A Pedra Portuguesa é amplamente reconhecida pelos seus atributos de qualidade, beleza e reputação, tendo levado a um aumento de 28% das exportações só no primeiro trimestre de 2012, o equivalente a mais de 86,8 milhões de euros face aos 68 milhões registados no período homólogo. Países como China, França, Espanha e Arábia Saudita são ávidos consumidores deste material e levam ao posicionamento de Portugal como o segundo maior exportador europeu, logo após a Itália, ocupando o 8º lugar no *ranking* mundial dos países produtores de pedra natural (AICEP Portugal Global, 2012).

Para além dos desafios associados à crescente mecanização e industrialização, que permite manter uma atividade alargada neste setor, o granito é o segundo recurso geológico mais explorado e responsável por 56% das Pequenas e Médias Empresas do setor. Assim, é necessário não descuidar os fatores determinantes da sua competitividade, que para além das matérias-primas, abrangem os recursos humanos, a inovação, a tecnologia e a questão ambiental (Palma, et al., 2014).

O subsector da fabricação de artigos de granito e de rocha não especificadas, ou seja, da transformação do granito em pedra ornamental, insere-se na Classificação de Atividade Económica CAE 26 (grupo 267) – Fabricação de outros produtos minerais não metálicos, mais especificamente na CAE 26703 (Portal da Empresa, 2008).

2.3. Processo de Transformação do Granito em Pedra Ornamental

No âmbito do PESGRI foi elaborado o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI), cuja implementação decorre desde 2000 a 2015. O sétimo capítulo do segundo volume do PNAPRI é alusivo ao setor da pedra natural, que descreve em detalhe o processo de transformação de granito em pedra ornamental.

Assim, numa primeira instância, os blocos são talhados, sendo posteriormente sujeitos a uma série de procedimentos que dependem do produto final. De uma forma genérica, as principais fases de produção são a serragem, a transformação do bloco em chapa ou do bloco em ladrilho ou mosaico, por último a sua seleção e acabamento, de acordo com a Figura 1.

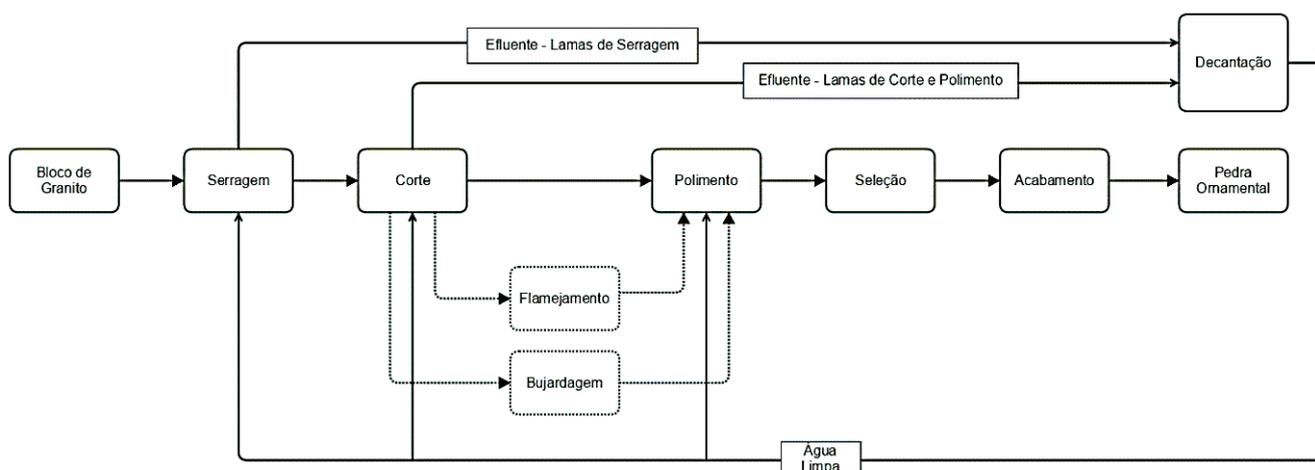


Figura 1 - Processo de transformação de granito em pedra ornamental.

2.3.1. Serragem

A serragem tem início no esquadreamento dos blocos com lâminas estriadas na presença de uma mistura abrasiva, com o intuito de conferir ao granito uma forma paralelepípedica, eliminando os defeitos estruturais. O controlo da mistura abrasiva surge como fator fundamental para garantir um aumento da velocidade de corte e uma melhoria da qualidade do produto. A mistura abrasiva tem na sua constituição granalha de aço, cal, água e os estéreis produzidos durante o processo de serragem. Atualmente já existem diversas soluções mecânicas cujo intuito é prolongar o tempo de contato entre a lâmina e o bloco, como são exemplo as máquinas de movimento pendular a movimento semilinear,

todavia o inconveniente do desgaste provocado pela mistura abrasiva continua a ser significativo.

2.3.2. Corte e Polimento

Após ser sujeito ao processo de serragem, o material é sujeito às operações de corte e polimento, que podem decorrer por meio de processos manuais, mecânicos ou automatizados e incluem a utilização de água em circuito fechado.

A tecnologia de corte mais convencional tem como base a utilização de discos com cortantes de concreção diamantada, podendo as máquinas ser de monodisco (cortadora de braços, cortadora de ponte e máquinas de rodear) ou de multidisco, destacando-se estas últimas pela elevada capacidade produtiva, podendo ser inseridas em linhas de produção contínua. Na fase de corte são produzidas pequenas peças que se assemelham em termos dimensionais a ladrilhos, mosaicos ou cantarias.

Na fase de polimento, as chapas e mosaicos são sujeitas à ação de polidoras de tapete ao longo de bancadas com dimensões variáveis, onde é colocado o produto a ser trabalhado.

O processo de polimento recorre a diferentes abrasivos, de partícula com dimensão progressivamente menor, e constituídos por uma resina de poliéster insaturada, partículas de carbonato de silicone de várias dimensões, carbonato de cálcio, cloreto de sódio e óxidos corantes.

A linha de produção deve ser construída tendo em conta o produto final pretendido, isto é, linhas de polimento para chapas e linhas integradas de produção para ladrilhos, desde o bloco até ao polimento. No caso da chapa, a linha de polimento está equipada com um sistema de polimento contínuo, bem como um sistema de descarga da chapa. Após o processo de polimento, as chapas podem ser enviadas para corte longitudinal e transversal, consoante as medidas pretendidas ou expedidas, sem receberem qualquer operação adicional. No caso de serem sujeitas a corte de precisão, as chapas devem ainda ser sujeitas ao processo de biselagem e polimento dos topos.

No caso da linha de ladrilhos ou mosaicos, atendendo às dimensões pretendidas, realiza-se a produção de tiras, recorrendo a equipamentos de corte de discos diamantados. Em seguida, as tiras são sujeitas a um processo de remoção das extremidades irregulares, com o intuito de obter um produto retangular com dimensões padronizadas. Se os blocos de

granito forem de menor qualidade, fixa-se uma espessura, permanecendo o comprimento e largura das peças produzidas variáveis. Em ambas as situações, as tiras produzidas podem ser encaminhadas diretamente para a linha de polimento ou caso se pretenda uma peça de menor espessura é encaminhada para a refinadora. Aqui a tira é dividida ao meio, resultando duas tiras de igual espessura, que seguem para o processo de polimento. Após o processo de polimento, os ladrilhos são então submetidos à ação de mós diamantadas, para retificar as arestas da peça.

Se o produto final tiver como objetivo a utilização em pavimentos exteriores, pode ser ainda submetido a um flamejamento, para tornar o piso antiderrapante. Quando o intuito é usar granito como revestimento, devido ao seu efeito decorativo, este tratamento é também utilizado em trabalhos arquitetónicos apenas. O equipamento onde o processo de flamejamento ocorre consiste de uma bancada com rolos sob a qual a chapa se desloca, e sujeita à ação de uma chama, que se desloca sobre a sua superfície. Este procedimento origina um choque térmico na superfície, que lhe confere uma textura.

Para a obtenção de uma superfície com um aspeto “esculpido” na superfície, recorre-se a martelos pneumáticos equipados com cabeças de carboneto de tungsténio e pontas tetraédricas, para proceder a incisões ou cinzelar a superfície. Este processo tem o nome de bujardamento.

2.3.3. Seleção e Acabamento

Com o intuito de obter um produto final com características uniformes, é necessário fazer uma seleção, garantindo chapas, ladrilhos e mosaicos uniformes. Este processo é fundamentalmente manual, sendo realizado por operários especializados.

O último processo a que o material é submetido é o acabamento. Esta fase terminal está dependente do produto final pretendido e das características do próprio material, sendo necessário realizar a chanfragem das arestas e a obturação dos poros.

O processo de transformação descrito refere-se a produtos com características já padronizadas, contudo no caso de trabalhos especiais por medida, os processos de produção são essencialmente manuais.

2.4. Caracterização do Resíduo

O presente trabalho incidirá sobre as lamas produzidas a partir dos processos de corte e polimento da rocha magmática de grão fino, médio ou grosseiro, o granito (Figura 2). Este material largamente explorado em Portugal, é composto essencialmente por quartzo e feldspatos, tendo como minerais característicos a moscovite, biotite e anfíbulas.

Como já referido, após a extração, os blocos de granito são submetidos a um processo de corte em tiras e chapas e, posteriormente, as peças seccionadas são sujeitas a um processo de polimento e acabamento da superfície. Nas operações de Corte e Polimento foi identificada uma perda de cerca de 15% do peso dos blocos, sob a forma de pó (INETI, 2000), que após a mistura com água, dão origem à designada lama.

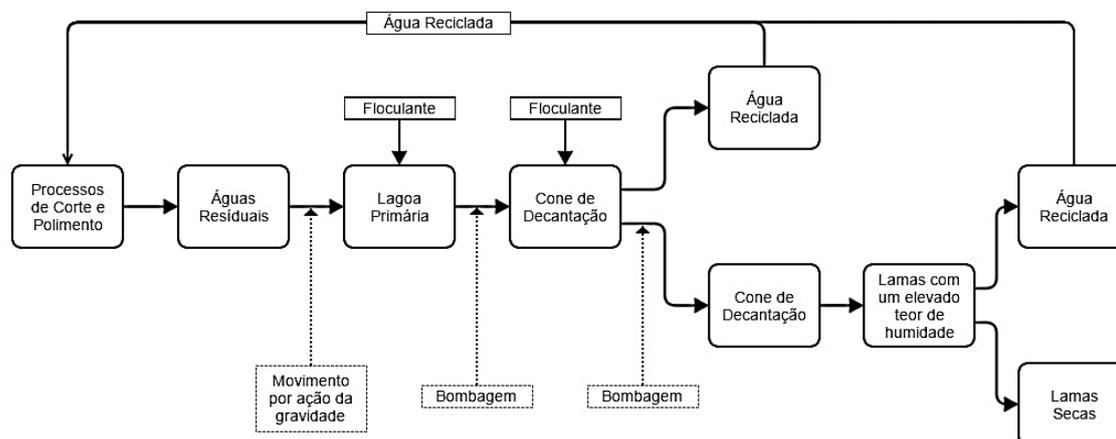


Figura 2 - Esquema detalhado de produção de pós de polimento e corte (adaptado de AIDICO.AITEMIN, CEVALOR e IMM CARRARA, 2012)

As lamas decorrentes das atividades de corte e polimento de granito são classificadas segundo a Lista Europeia de Resíduos (capítulo 01, relativo a resíduos de prospeção e exploração de minas e pedreiras, bem como de tratamentos físicos e químicos das matérias extraídas, subcapítulo 04, referente a resíduos de transformação física e química de minérios não metálicos, código LER: 01 04 13, no qual se inserem os resíduos do corte e serragem de pedra, não abrangidos em 01 04 07. Esta classificação não considera a possibilidade de existência de radioatividade. Segundo Alcides Pereira, Portugal é um país de risco acrescido pelo facto de as rochas graníticas presentes em parte significativa do país possuírem um teor de urânio superior à média da crosta terrestre (Duarte, 2014).

No artigo 13.º do capítulo II da Diretiva 96/29 EURATOM, é estipulado como valor limite para a população de 1 mSv/ano, sendo esta complementada com a Diretiva

90/143 EURATOM que define como limite máximo de exalação do gás radão, um dos elementos resultantes do decaimento do urânio, para construções futuras no valor de 200 Bq/m³. Para o aproveitamento de materiais provenientes do granito é necessário atender à inexistência de um limiar de segurança, uma vez que os efeitos nefastos sobre a saúde humana revelam uma maior incidência estatística proporcional ao grau de dose de radioatividade a que o indivíduo/população se encontra exposto, sendo para tal necessário garantir a devida estabilização do produto e estudar de que forma se vai utilizá-lo (Duarte, 2014).

Na indústria transformadora de rocha ornamental existe uma grande produção de resíduos, que antes da grande pressão decorrente da legislação ambiental, a sua deposição ocorria em escombrelas de terrenos vizinhos ou mesmo nas instalações da própria empresa. Atualmente é realizado o armazenamento dos subprodutos, em lagoas de decantação, no caso das lamas, sendo o tempo de permanência nestas, variável no sector. Após o processo de decantação, as lamas produzidas são encaminhadas para empresas devidamente licenciadas, para a gestão e tratamento deste resíduo. Grande problemática surge da falta, no seio destas entidades gestoras, de mecanismos que permitam a reincorporação destes resíduos para outras utilizações. (Pires, 2014)

2.5. As Potencialidades de Valorização de Lamas Graníticas de Corte e Polimento

A utilização de resíduos depois de detetar as suas potencialidades é considerada como uma atividade que pode contribuir para a diversificação de produtos, redução de custos finais, além de fornecimento de matérias-primas alternativas para uma série de atividades industriais setoriais. Atualmente, a consciência de negócio da reciclagem estimula as pequenas e grandes empresas a procurar soluções alternativas que visem a reciclagem e valorização dos produtos finais e dos coprodutos.

A incorporação de lamas de granito na produção de materiais cerâmicos, nomeadamente peças de cerâmica vermelha como tijolos e telhas ou até mesmo em argamassa, é um tópico que já motivou investigação em vários campos da engenharia (Menezes, et al., 2005). A grande quantidade de resíduos de granito gerados, associados ao grande consumo de matérias-primas, que requerem a produção de fases vítreas muito estáveis e às potencialidades de melhoria do comportamento de certos produtos intermédios,

como tijolos e telhas, são alguns dos fatores que têm motivado diversos estudos. Menezes *et al* é salienta que o sector da construção é o mais tecnologicamente indicado para a absorção de resíduos sólidos, no entanto P. Torres *et al* evidencia também a pressão decorrente da legislação ambiental em países membros da União Europeia, bem como o considerável volume de negócios associado ao granito, sendo o fator económico também privilegiado em Mirabbos Hojamberdiev *et al.*.S.N. Monteiro *et al* valoriza o facto dos minerais como quartzo, feldspatos e micas, numa fase inicial, terem um comportamento não plástico, o que reduz a quantidade de água necessária; o quartzo geralmente assume um comportamento de inerte dissolvendo-se parcialmente nas fases líquidas formadas pelos feldspato e micas, que contribuem grandemente para a redução da porosidade e aponta ainda, que o tamanho das partículas é adequado para produtos cerâmicos, quer em termos de plasticidade, quer da força mecânica necessária à sua conformação.

Como comprovado no parágrafo acima, são vários os estudos que validam que os resíduos de lamas possuem características físicas e mineralógicas similares às exigidas para a produção de materiais cerâmicos e que as propriedades tecnologicamente exigidas são cumpridas por algumas misturas, com incorporação de lamas graníticas, podendo conduzir mesmo a decréscimo de consumo energético durante o processo de sinterização e a uma redução da absorção de água (Vieira, et al., 2004).

Uma vez que a lama a valorizar se trata após secagem de um pó, é necessário avaliar os seus 4Ss: *Particle Size, Particle Size Distribution, Shape e Structure*, essenciais para o controlo da sua qualidade como produto, quer tradicional quer técnico.

2.6. Requisitos Técnicos da Cerâmica

A preparação das lamas/pós após secagem deve atender às especificidades de cada potencial indústria recetora, nomeadamente em termos de particulados referidos 4Ss, teor de humidade, cor, presença de impurezas e traços de metais, bem como quantidades de material disponível e localização, custos de processamento, transporte, materiais alternativos e outras condições mais específicas consoante o pretendido produto final. Em termos do que se propunha o 7º Programa-Quadro, reduzir resíduos, a indústria produtora de cimento ou de artigos em betão, bem como a indústria cerâmica, eram as mais indicadas para a absorção de grandes quantidades de resíduos e também as que revelavam um menor grau de exigência em termos de dimensão das partículas (AIDICO.AITEMIN, CEVALOR e IMM

CARRARA, 2012). No entanto, o Horizonte 2020 encara este tipo de resíduos como novas matérias-primas, que podem acrescentar valor e não integrar/substituir matérias-primas convencionais.

O fio condutor deste trabalho é o estudo da possibilidade de valorizar as lamas de corte e polimento dos processos de transformação do granito em rocha ornamental para fabrico de produtos, com propriedades diferenciadas das conseguidas com matérias-primas convencionais por recurso quer a tecnologias convencionais, como a prensagem uniaxial, quer por tecnologias que permitam obter produtos em grande série com geometria complexa, como é o caso da injeção de pós cerâmicos (CIM).

2.6.1. Cerâmica Tradicional

Com mais de 25000 anos de existência o fabrico de cerâmica tradicional está fortemente associada aos materiais silicatados. Estes possuem de uma forma genérica três componentes básicos: argila, sílica e feldspato, em que cada um contribui de uma forma distinta para o produto final. A argila confere propriedades plásticas à matriz e consequentemente possibilita a moldação prévia à sinterização do verde. Por seu lado, a sílica assume a função estrutural, funcionando como um esqueleto não deformável, sendo o feldspato responsável por atenuar os custos energéticos ao reduzir o ponto de fusão da mistura. Tijolo, telha, grés e azulejos são exemplos destes materiais aplicados no setor construção civil

2.6.1.1. Revestimento Cerâmico

O revestimento cerâmico pode ser usado em paredes ou pavimentos, sendo sempre a função pretendida um elemento condicionante das propriedades que o produto final deve apresentar, refletindo-se, para além das matérias-primas utilizadas, nas próprias condições de fabrico, nomeadamente em termos de temperatura, bem como em termos da conformação a usar.

Como reflexo do desenvolvimento dos procedimentos industriais, os revestimentos cerâmicos devido a alterações na tecnologia de fabrico e criteriosa seleção das matérias-primas, apresentam agora uma elevada qualidade, sendo substituintes quase perfeitos de pedras naturais utilizadas em funções similares. Esta substituição deve-se ao facto de em algumas situações as propriedades dos revestimentos serem bastante semelhantes (Bogas, 2013).

a) Processo de produção

Segundo Bogas (2013), o processo de produção de revestimentos cerâmicos realizado de uma forma mais convencional recorre a dois procedimentos: a prensagem a seco (com teores de H₂O inferiores a 5-6%) e a extrusão por via semi-húmida (pasta). Caso se pretenda um produto final vidrado, é ainda possível dividir em produtos com monocozedura, que como o nome indica só são submetidos a um processo de cozedura e os produtos de bicozedura, em que numa primeira fase é efetuada uma primeira sinterização e uma segunda cozedura para a aplicação do vidrado e decoração (Figura 3 e Figura 4).

Como já indicado anteriormente, a granulometria é um parâmetro de grande relevo quando se trata do setor cerâmico e, nesse sentido, de forma a obter peças de qualidade, é necessário que as areias e fundentes, materiais duros, sejam sujeitos a ciclos de moagem no moinho de bolas, antes de serem prensados e encaminhados para o processo de monocozedura. A componente plástica, ou seja, as argilas são previamente diluídas em água por turbodiluidores e de seguida são misturadas com o material duro já moído. A esta mistura líquida dá-se o nome de barbotina, que após a homogeneização completa é encaminhada para os atomizadores, onde os grânulos formados são secos até o teor de humidade rondar os 5% (Bogas, 2013).

Os grânulos são colocados em silos até atingirem um estado de homogeneização e estabilidade. Após reunidas as condições, são conformados tendo por base uma mistura padrão ou a adição de misturas com pigmentos produzidas numa linha própria de fabrico de cerâmicos coloridos na pasta. Na prensagem, com o objetivo de obter as condições de forma, dimensão e textura previamente definidas, colocam-se os pós em matrizes e através de punção em metal ou em borracha exerce-se uma força uniaxial. Após este processo, o verde é seco de forma a reduzir a humidade de conformação (Bogas, 2013).

Dependendo do acabamento final do produto, este pode ser classificado em natural, polido e vidrado, sendo o último aplicado geralmente por campânula ou pulverização. Atualmente, a decoração é feita por meio da impressão, contudo ainda é possível ser feita por serigrafia ou impressão por rolos. Posteriormente, o material é conduzido para fornos contínuos, onde a temperatura ultrapassa habitualmente os 1100 °C e o tempo de manutenção é de cerca de 45 min. Com o intuito de obter um produto uniforme, é necessário levar a cabo um controlo de qualidade, classificando o revestimento cerâmico em termos de tipo de defeito apresentado (Bogas, 2013). Todos os produtos comercializados

devem cumprir os requisitos da norma EN 14411, podendo estes ter um acabamento natural, ser retificados ou, à semelhança das pedras naturais, ser polido.

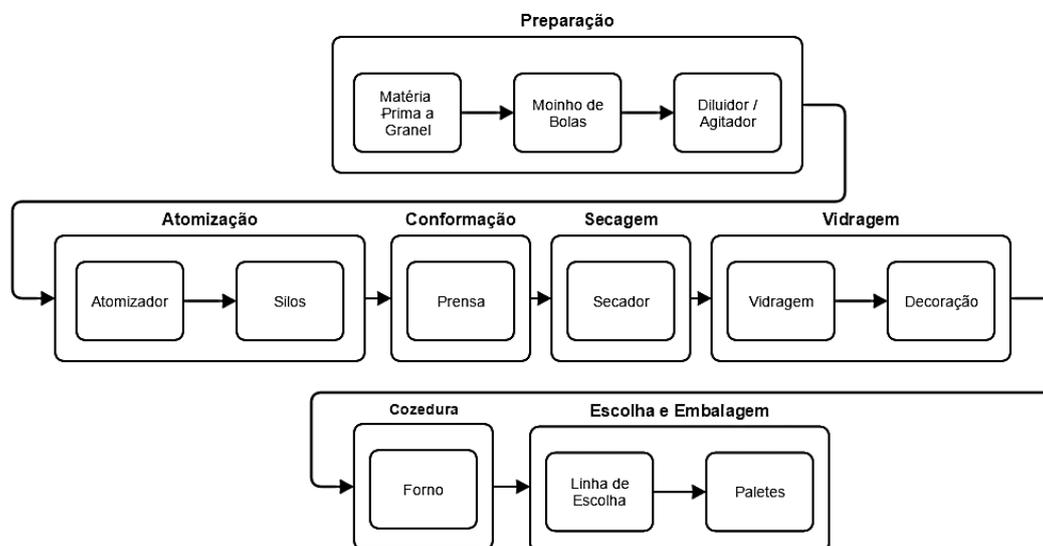


Figura 3 - Fluxograma do processo de fabrico de revestimentos através de prensagem (adaptado de Freitas et al, 2003)

Quando o processo de fabricação é através de extrusão por via semi-húmida, após a moagem e mistura, deve garantir-se um determinado grau de plasticidade para permitir o processo de conformação necessário obrigando à adição de água à mistura. A extrusão consiste no encaminhamento da pasta para fieiras, onde de uma forma contínua é extrudida e cortada consoante as dimensões pretendidas. Muito embora os produtos produzidos por extrusão só sejam, em geral, de acabamento natural ou vidrado, o restante procedimento é similar ao da prensagem.

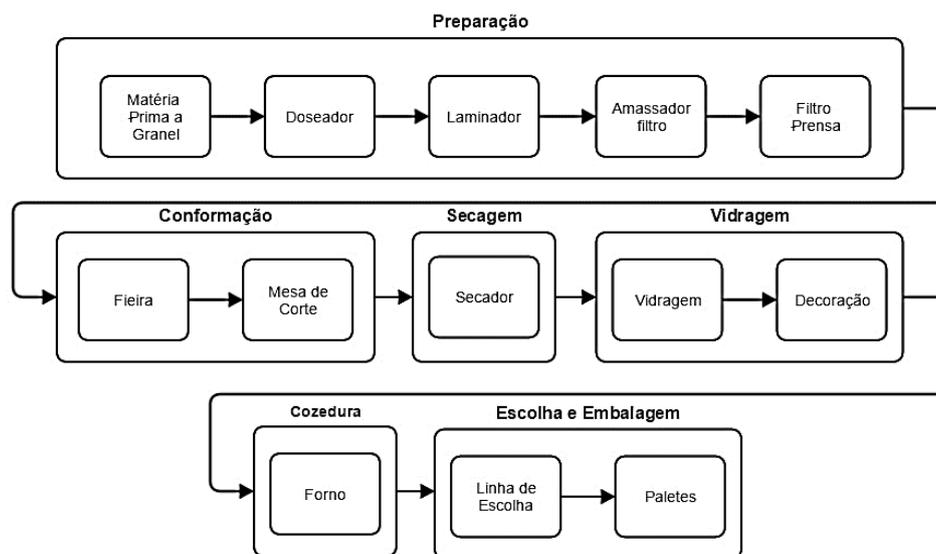


Figura 4 - Fluxograma do processo de fabrico de revestimentos através de extrusão por via semi-húmida (adaptado de Freitas et al, 2003)

A deterioração mecânica, por norma, está associada à não adequação do produto à função exercida, a deterioração química à presença de defeitos superficiais, fissuras e fendas, as eflorescências são decorrentes do material de assentamento/cimento cola ou do próprio cerâmico e, a deterioração relacionada com o fenómeno de gelo-degelo, são as principais falhas dos revestimentos cerâmicos. A durabilidade deste material é menor em espaços exteriores, devido principalmente a descolamentos do revestimento, fissuras resultantes do comportamento rígido do material que impede a adaptação aos movimentos do meio de suporte ou mesmo no caso do não vidrado à dureza do produto final não ser adequada ao meio, e sofrer abrasão ou mesmo erosão.

a1. Normalização e marcação CE

A produção de revestimentos cerâmicos deve convergir com os requisitos previstos ao nível da norma EN 14411, onde é apresentada a terminologia, classificação e critérios da marcação CE. Os revestimentos cerâmicos são, de acordo com a EN 14411, ladrilhos compostos de chapas finas de argilas e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente com a função de revestir pavimentos ou paredes. Estes são classificados consoante o seu processo de conformação: conformados por extrusão (Grupo A), prensados a seco à temperatura ambiente (Grupo B) ou por outros processos (Grupo C). Como já anteriormente enunciado, os ladrilhos podem ser vidrados (GL) ou não (UGL), tendo como

propriedade fundamental a sua incombustibilidade e não alteração de propriedades por influência da luz.

Para além do processo de produção são ainda avaliados outros parâmetros segundo a EN ISO 10545-2 até à EN ISO 10545-17 (exceto a EN ISO 10545-15), como evidencia a Tabela 1.

Tabela 1 - Normalização aplicável a revestimentos cerâmicos (adaptado de Bogas 2013)

Norma	Propriedade Analisada	Tipologia de Revestimento contemplada
EN ISO 10545-2	Comprimento e largura; espessura e retilinidade das arestas, planaridade e qualidade superficial	Geral
EN ISO 10545-3	Absorção de água	Geral
EN ISO 10545-4	Resistência e módulo de rotura à flexão	Geral
EN ISO 10545-5	Resistência ao impacto	Geral
EN ISO 10545-6	Resistência à abrasão profunda	Pavimentos não vidrados
EN ISO 10545-7	Resistência à abrasão superficial	Pavimentos vidrados
EN ISO 10545-8	Dilatação térmica linear	Locais sujeitos a calor
EN ISO 10545-9	Resistência ao choque térmico	Locais sujeitos a variações de temperatura
EN ISO 10545-10	Dilatação convencional em meio húmido	Locais sujeitos a humidade
EN ISO 10545-11	Resistência à fendilhagem	Vidrados
EN ISO 10545-12	Resistência ao gelo	Exterior
EN ISO 10545-13	Resistência a ácidos e bases; resistência aos produtos químicos domésticos e aditivos para água de piscina	Geral
EN ISO 10545-13	Libertação de chumbo e cádmio	Em contacto com alimentos
EN ISO 10545-14	Resistência às manchas	Geral
EN ISO 10545-16	Pequenas diferenças de cor	Ladrilhos de cor uniforme
EN ISO 10545-17	Coeficiente de atrito	Pavimentos

2.6.2. Cerâmica Técnica

Mais recentes que as cerâmicas tradicionais, as cerâmicas técnicas têm tido um grande desenvolvimento nos últimos 100 anos, devendo satisfazer a um elevado grau de exigência em termos das suas propriedades, em particular apresentar reprodutibilidade, ou

seja, índice de *Weibull* superior a 10, em comparação com as cerâmicas convencionais que raramente ultrapassam 4 a 5. O conjunto de propriedades de cada produto está diretamente associado à função a desempenhar. Estes produtos são utilizadas em várias aplicações com principal incidência nas indústrias automóvel, eletrónica e computacional, biomédica, assim como em funções ligadas à energia e meio ambiente (Bogas, 2013).

2.6.2.1. Moldação por injeção de pós cerâmicos (*Ceramic Injection Molding (CIM)*)

Entre as diversas tecnologias a usar para processar componentes com geometrias complexas e em séries elevadas, como exigem as indústrias de aplicação enunciadas, obriga ao uso de processos designados por replicativos, entre os quais se destaca a moldação por injeção de pós cerâmicos, espelho da injeção realizada para processar polímeros, de peças com as mesmas condicionantes.

A moldagem por injeção cerâmica (CIM) permite criar elementos de geometrias complexas replicáveis com precisão e dotadas de excelentes características, como dureza e tenacidade, aplicando conhecimentos combinado das tecnologias de PIM (*Powder Injection Molding* – moldagem por injeção de pós) e do desenvolvimento dos processos de sinterização. Esta tecnologia dá resposta à necessidade de se obter peças que por processos tradicionais seriam de elevado grau de maquinagem ou montagem, assim como a obtenção de formas complexas em materiais ultra-rígidos que de outra forma seriam impossíveis de produzir ou inviáveis do ponto de vista económico (Ceradyne, inc., s.d.).

O processo de PIM é composto por cinco fases: preparação da mistura (*feedstock*) e granulação, moldação por injeção, eliminação do ligante (*debinding*) e sinterização do pó (Figura 5).

As características do pó e do ligante são determinantes nas fases de mistura, eliminação do ligante e sinterização (Barreiros, 2012). Os pós ideais para o processamento de PIM seriam constituídos por partículas esféricas, com mediana (d_{50}) a variar de 4 a 8 μm , uma distribuição de tamanhos bastante alargada ou muito estreita, sem porosidade interna e sem contaminação de superfície, favorecendo a retenção das propriedades de fluidez necessárias para a moldação por injeção e adequada à rapidez e eficácia da sinterização, promovendo a precisão dimensional em peças com formas complexas.

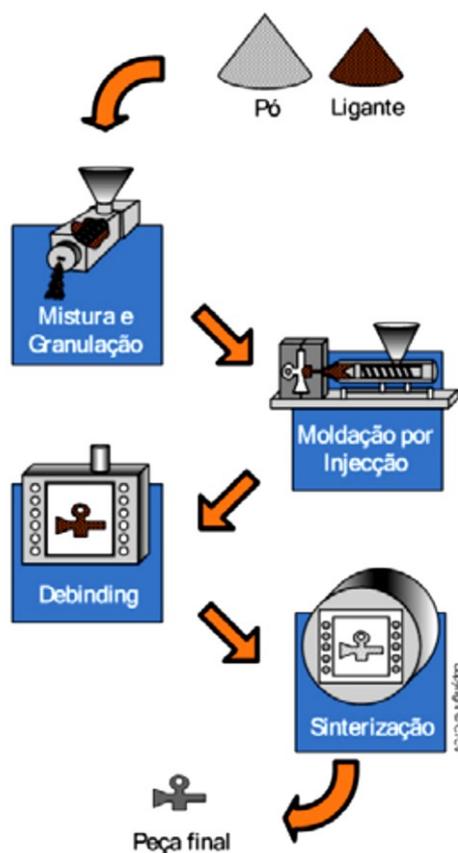


Figura 5 - Esquema de processo de injeção de pós cerâmicos (CTCV , 2011)

A fase da mistura exige para a sua otimização um estudo da proporção cerâmica/ligante a utilizar. Barreiros, 2012 salienta três situações possíveis uma vez que a maior ou menor facilidade de compactação das partículas está fortemente influenciada pela percentagem de sólidos:

- Uma quantidade excessiva de pó produz fratura das peças na fase de eliminação do ligante, resultante do aumento abrupto de viscosidade, e formação de poros;
- Uma quantidade insuficiente de pó origina a separação do pó/ligante, tendo como consequência problemas nas fases de moldação e de eliminação do ligante;
- Uma concentração crítica de pó leva ao preenchimento de todos os espaços entre partículas por ligante.

A tecnologia PIM está assim fortemente dependente da concentração volúmica crítica de pós (CVCP), por isso é necessário recorrer a técnicas que permitam a sua expedita avaliação, como a reometria de binário. Esta técnica avalia o esforço de corte exercido pelas

pás da misturadora sobre a mistura, ao longo do tempo, a temperaturas de mistura pré-definidas, sendo a adição do pó realizada de forma gradual, isto é de 1 em 1% vol. garantido a estabilização entre cada adição, correspondendo a concentração crítica ao valor em que o binário aumenta significativamente.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO

Para o desenvolvimento do presente trabalho procedeu-se à recolha na lagoa de secagem da empresa Sotragran (Sociedade Transformadora de Granitos de Oliveira do Hospital) de lamas de corte e polimento.

3.1. Caracterização da matéria-prima antes e após o processamento

3.1.1. Granulometria

A análise granulométrica foi realizada após os processos de secagem, desagregação e crivagem: no peneiro de 45 μm para produção de cerâmicas tradicionais e no peneiro de 25 μm para produção cerâmicas técnicas. O material que não cumpria a granulometria pretendida, isto é, apresentava uma dimensão acima da malha do peneiro, não foi considerado no presente estudo.

A granulometria ou análise granulométrica é uma técnica cujo objetivo é conhecer a mediana e distribuição em termos de tamanho das partículas face à da amostra analisada.

A técnica adotada neste estudo foi a de espectroscopia de difração laser (LDS), recorrendo ao equipamento *Marvern Mastersizer 2000* (Figura 6).



Figura 6 - Equipamento de Análise Granulométrica

3.1.2. Caracterização mineralógica

O pleno conhecimento da composição mineralógica é um dos fatores de maior relevo para a valorização de um resíduo de origem geológica, pois permite validar a sua adequação à função pretendida. A difração de Raios X (DRX) é uma técnica rápida e não destrutiva que recorre para a identificação das fases dos constituintes mineralógicos aos planos difração por ação de um feixe de Raios X de determinado comprimento de onda.

Por meio da emissão de um feixe Raios X com um comprimento de onda (λ) sobre a superfície de um material, é possível identificar as fases presentes devido ao facto de ocorrer difração segundo determinados planos (θ) de acordo as distâncias interplanares (lei de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$)). Uma vez que cada espécie mineral cristalina apresenta picos de difração específicos, estes podem ser indexados recorrendo às fichas de ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Para o ensaio em causa, utilizou-se um difratómetro *Philips PW 1710*, com um anticátodo de cobalto. A montagem adotada foi a de *Bragg-Brentano* (Figura 7), em que o difratómetro possuía um detetor unidirecional em arco de 120° com resolução de 0.01° .



Figura 7 - Equipamento de difração de Raios X

A constituição do equipamento contempla também um colimador e monocromador de grafite. O comprimento de onda era de $K_{\alpha 1}=0.178896$ nm, o varrimento

contínuo num intervalo de difração de 2θ entre os 4° e 80° , com 40 kV de voltagem e 35 mA, passo de 0.025° e tempo de aquisição de 1 s por passo.

3.1.3. Microscopia de Varrimento Eletrónico

A técnica de microscopia de varrimento eletrónico (MEV) foi realizada recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento JEOL modelo USM – 5310 (Figura 8), com tensão de aceleração de 10 kV, que por meio da interação entre um feixe de eletrões de determinada energia e a superfície da amostra a analisar, possibilita a obtenção de uma imagem com uma resolução muito superior à microscopia ótica, associada a uma ampliação que pode ser muito superior à da microscopia ótica (Costa, 2011).

Este ensaio tem por base a emissão de feixes que, de forma sequenciada, vão percorrendo a amostra, com uma tensão que varia entre 0 e 40KV, que deve ser cuidadosamente focado por meio de um sistema de lentes eletromagnéticas (Costa, 2011).

A interação entre feixe e superfície do material origina eletrões secundários e eletrões retrodifundidos. Os primeiros fornecem indicações sobre a topografia, enquanto o contraste na imagem resulta das diferenças de difração dos eletrões em função do número atómico dos constituintes do material (Costa, 2011).

O estudo morfológico por MEV requer o cumprimento de um conjunto de requisitos por parte da amostra, tais como: suportar o vácuo, apresentar um comportamento inerte do ponto de vista físico e químico perante a interação com o feixe eletromagnético, bem como uma boa condutividade elétrica superficial (Costa, 2011). Os pós graníticos não são condutores e obrigam a conferir propriedades de condutividade elétrica à superfície da amostra por meio das técnicas de deposição em fase de vapor (PVD), entre as quais se destacam a evaporação e pulverização catódica¹.



Figura 8 - Microscópio eletrónico de varrimento JEOL modelo USM - 5310

¹ A obtenção de um revestimento por pulverização catódica consiste no seguinte: quando se estabelece uma descarga elétrica entre dois elétrodos colocados no interior de uma câmara sob atmosfera rarefeita deposita-se sobre o ânodo (substrato) uma fina camada do material constituinte do cátodo (alvo). As espécies gasosas introduzidas na câmara são por uma diferença de potencial, induzindo de seguida uma descarga luminescente ou plasma. O material de revestimento é retirado da superfície sólida, designado por alvo, devido à troca de quantidade de movimento associada ao bombardeamento da superfície por iões constituintes do plasma. Os átomos são depositados sobre o material a revestir, denominado de substrato, formando um filme fino. O gás normalmente usado no plasma é o árgon devido à sua disponibilidade no mercado, baixo custo e peso atómico, garantindo uma taxa de pulverização adequada para quase todos os elementos químicos.

3.1.4. Concentração de Elementos Radioativos

Portugal é um país que apresenta um teor de Urânio superior à média da crosta terrestre a nível dos seus afloramentos graníticos (Neves & Pereira, 2004). O problema da elevada concentração de urânio está associado à sua cadeia de decaimento devido à libertação de radioatividade (Figura 9), que tem graves consequências sobre a saúde humana e meio ambiente, devendo por isso ser monitorizado, assumindo uma especial atenção na valorização de materiais graníticos.

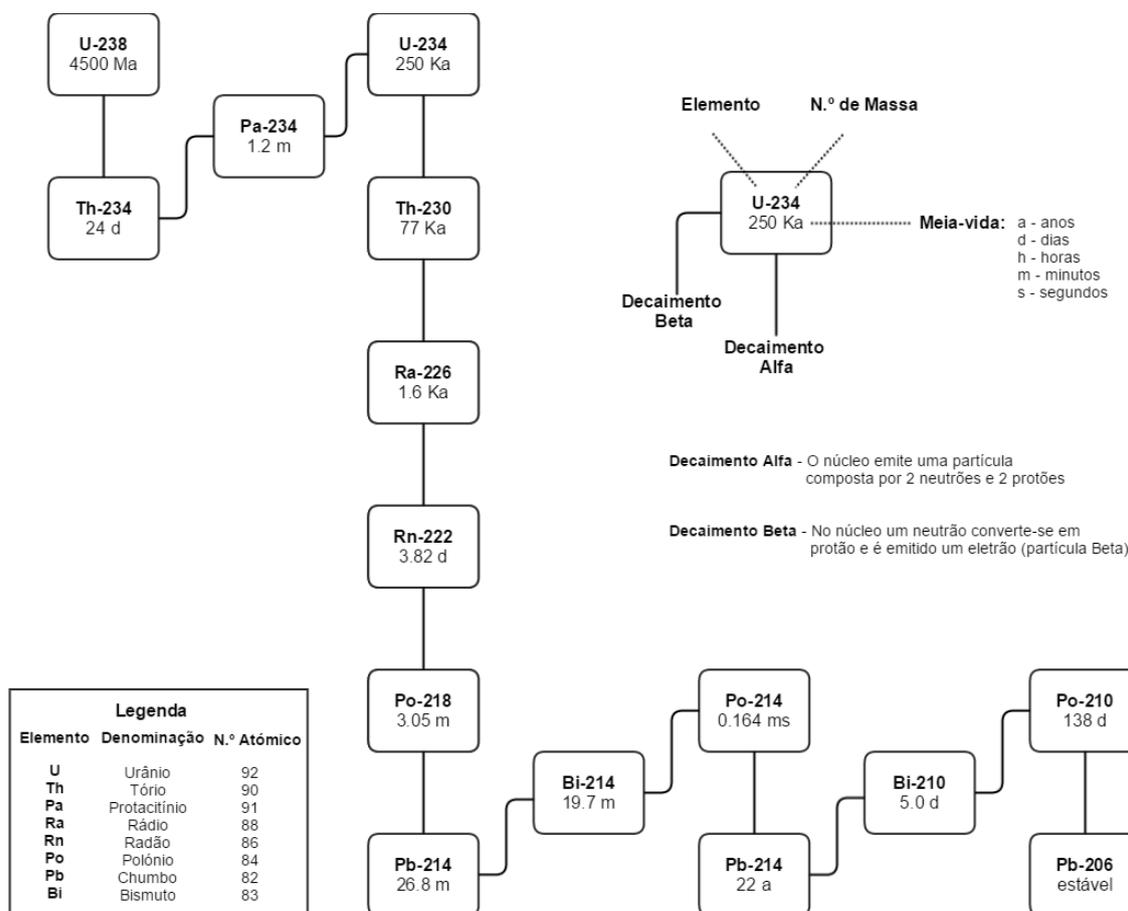


Figura 9 - Cadeia de decaimento de 238U (adaptado de Neves e Pereira, 2004)

No presente estudo recorreu-se à Espectrometria de baixa resolução, que avalia a presença de bismuto 214 (Bi), tálio (Tl) e potássio (K), uma vez que Duarte, 2014 indica que a estimativa de U-238 e Th-232, por esta técnica, não é conclusiva, devido a estes isótopos ocorrerem em regiões de baixa energia e não serem resolúveis. Os picos Bi-214 e Tl-208 surgem então como alternativa, devido a estes ocorrerem em regiões sem sobreposição de outros picos, Bi-214 ocorre aos 1764 keV e o Tl-208 aos 2614 keV com

intensidade significativa. Em relação ao potássio, o K-40 é mensurável através do pico 1460 keV.

O material a analisar deve ser colocado com o mínimo de ar possível em matrizes de *Marinelli*, devendo as partículas ter um diâmetro inferior a 0,5 mm. O equilíbrio é atingido ao fim de 27 dias, devendo a medição no espectrómetro ser efetuada nestas condições. O equipamento usado nas medições foi o *Ortec* (Figura 10) com o *software Scintivision 32*.



Figura 10 - Espectrómetro de baixa resolução

É importante ressaltar que podem ocorrer desfasamentos nos picos por influência da temperatura, contudo podem ser corrigidos e identificados para os picos pretendidos recorrendo à base de dados *KUTh*. A ocorrência de desequilíbrios da série, no U, caso se verifique, significa que se está a medir o Ra-226 e não o U-238 (Duarte, 2014).

3.1.5. Fluxo de radão

A medição da exalação de radão, requer a colocação de provetes ou pós desagregados, num contentor selado durante 15 dias de forma a se atingir o equilíbrio das concentrações de radão. A deteção da exalação de radão num material rochoso é medida a partir de um sistema em série fechado (Figura 11).

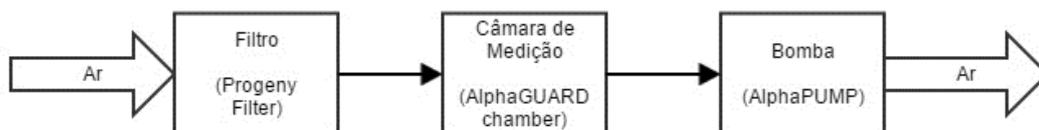


Figura 11 - Esquema ilustrativo do circuito de medição do gás radão (adaptado de Duarte, 2014)

O *Progeny Filter* é colocado no ponto recetor do ar de forma a filtrar as impurezas, garantindo assim a fiabilidade do teste, a *AlphaPUMP* tem a função de bombear ar para o circuito e como tal deverá ser colocada a seguir na câmara de medição (*AlphaGUARD chamber*), de modo a garantir a circulação de ar em todo o circuito. É aconselhável proceder à limpeza do sistema antes de iniciar as medições e entre materiais, para tal basta realizar medições ao ar sem a presença do material durante 10 minutos, para garantir a fiabilidade dos resultados. Através do *software Xdata Expert* foram registados os valores máximos, médios e o ruído de cada material analisado (Duarte, 2014).

3.1.6. Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada por meio do equipamento *Seteram Evolution* (Figura 12), com o objetivo de avaliar a variação da massa da amostra em função da temperatura ou tempo, num ambiente de temperatura e atmosfera controlados. As lamas de corte e polimento de granito secas previamente com tamanho de partícula de pó inferior a 45 μm foram sujeitas a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até aos 1300 $^{\circ}\text{C}$, numa atmosfera de ar sintético. A variação do peso da amostra com o ciclo térmico foi registada.

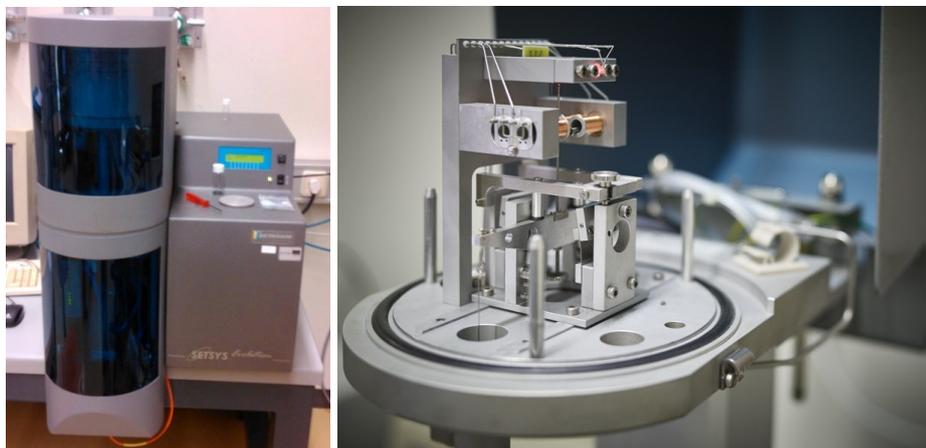


Figura 12 - Equipamento de Análise Térmica

3.2. Etapas de Processamento

3.2.1. Secagem

Devido ao facto de as recolhas terem sido realizadas em diferentes épocas do ano não coincidentes com a de descarte para operação final, é necessário em contexto de laboratório simular esta situação, recorrendo a uma estufa à temperatura de 80 $^{\circ}\text{C}$ (Figura

13), durante sensivelmente 12 horas. Posteriormente, o material foi moído manualmente recorrendo a um pilão e almofariz.



Figura 13 - Estufa

3.2.2. Crivagem

Como mencionado no subcapítulo 2.6, relativo aos requisitos da indústria cerâmica, o tamanho do partícula de pó é uma das características de maior relevo para a avaliação das matérias-primas, como tal e de acordo com o tipo de cerâmica que se pretende produzir, procedeu-se à técnica de crivagem, que consistiu em separar as partículas com diâmetro superior à da malha do peneiro das de tamanho inferior.

O ensaio de crivagem foi realizado, para ambas as aplicações, no equipamento *Retsch AS 200* (Figura 14), durante 30 minutos, com uma amplitude de 3,0 mm, tendo-se usado para as cerâmicas tradicionais o peneiro de 45 μm e para as cerâmicas técnicas o peneiro de 25 μm . Em ambas as situações só se valorizou o material de diâmetro inferior ao da malha do peneiro, tendo sido descartada a restante fração.

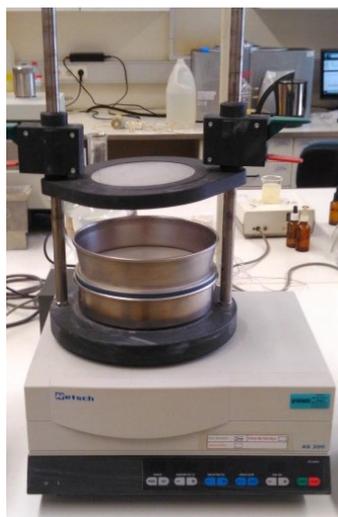


Figura 14 - Crivo

3.2.3. Prensagem

A prensagem uniaxial é uma das técnicas mais convencionais para a produção de cerâmicos, em especial de revestimentos cerâmicos (Pires, 2014). Esta técnica recorre a uma prensa para exercer força através de um punção sobre uma determinada superfície delimitada por uma matriz com a configuração desejada (Figura 15).

No presente trabalho, foram usados pós com o diâmetro de partícula inferior a $45\mu\text{m}$, borrifados previamente com água antes de se proceder ao enchimento da matriz de aço de forma a conseguir uma boa agregação das partículas. A pressão uniaxial foi de 19,6 MPa. Os semi-acabados produzidos nesta etapa de processamento são designados por verdes.



Figura 15 - (a) Prensa uniaxial; (b) Matriz de seção circular (c) Matriz de seção quadrada

3.2.4. Sinterização

A sinterização é um processo de tratamento com ou sem calor/pressão ao qual os “verdes” são submetidos e que resulta na diminuição da sua tensão superficial. Numa primeira fase as partículas em contacto reorganizam-se e dão início à formação de um pescoço, seguidamente ocorre o crescimento de pescoço; o aparecimento de uma fase contínua. Num estágio final pode surgir nos materiais cristalinos um crescimento de grão acentuado.

Este processo consiste de um conjunto de transformações que podem ocorrer quer no estado líquido ou sólido, onde a difusão atômica ao longo da superfície de grão e a difusão em volume do material são responsáveis pela adesão entre partículas e a diminuição da porosidade. Contudo, é indesejável que ocorra por difusão em volume de material pois pode provocar a contração em volume do material, condicionando a qualidade do produto final (Duarte, 2014).

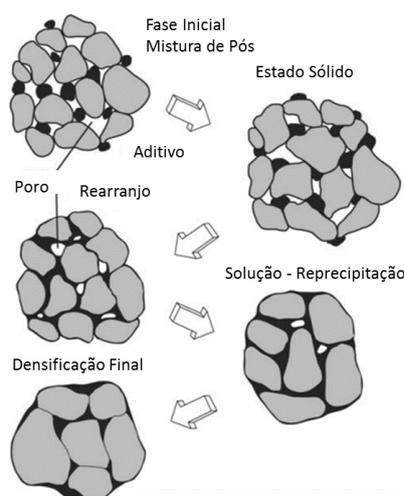


Figura 16 - Sinterização em fase líquida (adaptado de Duarte 2014)

No caso de cerâmicas convencionais pode haver a formação de uma fase vítrea que à temperatura do processo é fluída e liga todas as partículas de pó. Na temperatura de sinterização, pode ocorrer a formação de uma fase líquida, (Figura 16), devido ao comportamento dos constituintes que possuam uma temperatura de fusão inferior à temperatura de sinterização, sendo esta situação acompanhada de uma diminuição do volume. O produto final deverá apresentar uma densidade aparente bastante próxima da densidade aparente dos pós desagregados sujeitos a tratamento de consolidação.

No ciclo de sinterização foram utilizadas uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e patamares de 30 minutos a 1175 °C e de 45 minutos a 1145 °C.



Figura 17 - Forno utilizado no processo de sinterização

3.2.5. Preparação da Mistura (*feedstock*)

A mistura consiste em envolver um pó, neste caso cerâmico, com um ligante polimérico, que no caso em estudo foi o M1 (mistura de ceras parafínicas) recorrendo ao equipamento denominado *Plastograph EC*, da marca *Brabender* (Figura 18), para a preparação da mistura. Este equipamento permite obter em função da temperatura e do tempo, o binário da mistura, isto é, a força necessária para mover os dois rotores em Z, a

uma velocidade e temperatura definidas pelo utilizador, neste caso 30 rotações por minuto e 180 °C. O binário da mistura para a tecnologia PIM, está relacionado com o teor de pó que é adicionado à mistura. De uma forma genérica, quanto maior for a concentração de pós, maior é a viscosidade da mistura, sendo por isso necessária uma força maior para garantir a rotação dos rotores (Reis, 2011).

Uma grande vantagem que este equipamento tem, é que é passível de ser utilizado para a otimização da composição da mistura, pela adição gradual do pó de 1 em 1% de teor volúmico a uma pré-mistura do pó em análise com ligante seleccionado. A avaliação consistiu, após adicionar uma percentagem volúmica de pó, aguardar que a mistura ficasse homogénea e apresentasse um binário estável no tempo, sendo adicionado pó até que o gráfico do binário começasse a aumentar significativamente, o que ocorreu para 61/62 % vol. de sólidos, ou seja, o valor correspondente à concentração crítica de volume de pós (CVCP).

No presente estudo utilizou-se 60% de pós resultantes de lamas graníticas de corte e polimento, sujeitas previamente a secagem em estufa e a uma crivagem a 25 µm, só sendo utilizado o material que passou o peneiro.

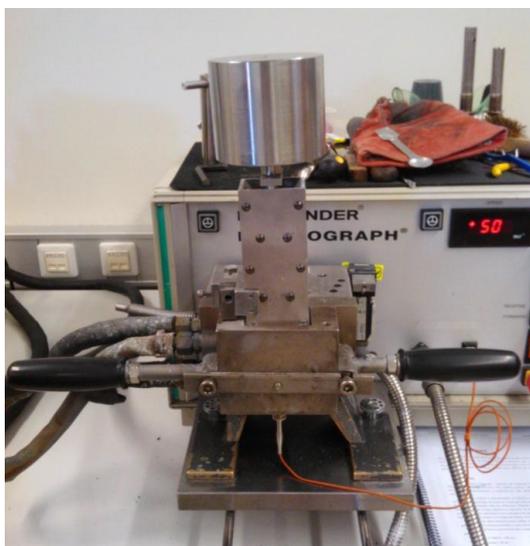


Figura 18 - Equipamento de determinação do volume crítico de pós (*Plastograph*)

3.2.6. Injeção

Após a realização da mistura foi realizada como prova de conceito, a moldação por injeção da mistura otimizada, recorrendo à injetora *Thermo Scientific Haake Minijet II* (Figura 19). As condições de operação de temperatura e pressão foram definidas a partir da

otimização das condições de partida definidas na Tabela 2, compressão térmica por meio de ar comprimido.

Tabela 2 - Condições iniciais de injeção

Temperatura do cilindro de alimentação	160 °C
Temperatura do molde	80 °C
Condições de pressão na injeção	50 MPa durante 15 segundos
Condições de pós-pressão	50 MPa durante 15 segundos

Existem dois acontecimentos fulcrais para o sucesso da injeção no molde, o primeiro é o aquecimento da mistura no cilindro e fuso que garante o transporte ao longo da injetora. O segundo momento ocorre no bico de injeção, onde surge a aplicação de pressão que força o enchimento do molde(Reis, 2011).

Por sua vez, o processo de solidificação no molde, requer um arrefecimento do material injetado, sendo o mesmo realizado numa tina com água. Para o sucesso desta fase é indispensável que a solidificação da mistura só ocorra quando o molde se encontra completamente preenchido, por isso é necessário garantir um caudal de enchimento mais elevado do que o usado no processo de injeção de plásticos, obtendo-se assim uma taxa de corte mais elevada (Reis, 2011).



Figura 19 – Microinjetora (Thermo Scientific Haake Minijet II)

3.3. Caracterização do Produto Final

3.3.1. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica após o tratamento térmico é essencial para a definição das fases que se formaram por influência da temperatura e pressão. O procedimento de medição é efetuado de forma similar à já apresentada no ponto 3.1.2.

3.3.2. Absorção de Água

Segundo a EN ISO 10545-3, a absorção de água é obtida pesando a pastilha tratada termicamente totalmente seca e após estar imersa em água destilada ou desionizada sem tocar no fundo do recipiente. A pastilha deve permanecer no interior de água a ferver por 2 horas, sendo posteriormente deixada a arrefecer durante quatro horas, só após estas condições deve ser registada a massa da pastilha. O número de repetições depende da massa e das dimensões da pastilha, o valor da absorção de água a média pela é calculado através da Equação (1).

$$\text{Absorção de Água}(\%) = \frac{\text{Massa húmida} - \text{Massa Seca}}{\text{Massa húmida}} \times 100 \quad (1)$$

3.3.3. Densidade real de pós

O *micrometric accupyc 1330* (Figura 20) é um equipamento de picnometria que permite a medição da densidade real de pós e de sólidos, de forma independente dos poros ou interstícios. O seu funcionamento é baseada na Lei dos Gases Ideais, pois relaciona a diferença de pressões entre uma célula de calibração e a amostra de modo a obter o volume real da amostra. A calibração deste equipamento é de grande importância, sendo realizada ao efetuar o carregamento e descarregamento do gás, normalmente hélio, de modo a otimizar o tamanho relativo das duas células com o auxílio de um transdutor de pressão (Lourenço, 2006).



Figura 20 – Equipamento de determinação de tamanho e distribuição de partículas (*Micrometric accupyc 1330*)

3.3.4. Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica de grande utilidade em cerâmicos, uma vez que possibilita a análise de um conjunto de características em estruturas sólidas por intrusão de mercúrio a pressões controladas, sendo adquiridas informações sobre a dimensão dos poros, a nível de diâmetro e possibilitando o conhecimento de uma distribuição do seu tamanho, do volume total de poros, assim como da densidade real da amostra.

Na Figura 21, é apresentado o equipamento utilizado.



Figura 21 - Equipamento de porosimetria de mercúrio

3.3.5. Análise de Cor

A medição da cor *CIELAB* recorre ao conhecimento de um conjunto padronizado de parâmetros permitindo condensar o espectro de cores num conjunto mais simples de números (Tabela 3), calculados face a um padrão branco de calibração através do equipamento *ColorEye XTH*, *Gretagmacbeth* (Pires, 2014).

Tabela 3 - Parâmetros da medição de cor *CIELAB*

Parâmetro	Valor Positivo	Valor Negativo
L*	No sentido do Branco.	No sentido do Preto.
a*	No sentido do Vermelho.	No sentido do Verde.
b*	No sentido do Amarelo.	No sentido do Azul.

3.3.6. Fluxo de radão

A medição deste parâmetro é realizada de forma similar ao descrito no ponto 3.1.5, a diferença é que neste caso o material já foi sujeito a sinterização.

3.3.7. Análise Dimensional

Uma das maiores preocupações da indústria cerâmica é a reprodutibilidade dos seus produtos sem consideráveis variações das suas características. Atendendo a esta situação efetuaram-se provetes de forma quadrangular de cantos arredondados, nos quais foram medidas as diferenças dimensionais face a um padrão verde (Tabela 4), após serem sujeitos ao tratamento térmico a 1175 °C.

Tabela 4 - Dimensões do verde padrão de comparação

Lado do quadrado	Espessura	Ângulo de arredondamento
14 mm	3 mm	90°

3.3.8. Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura

A avaliação destas duas características é essencial para o controlo da qualidade do produto final em termos das condições de fabrico, em particular da eficiência da sinterização e da uniformidade do produto.

Ambas as avaliações utilizam o microindentador Vickers, microscópio de confocal infinita (IFM) (*Alicona Infinite Focus Real3D Rotation Unit*) e respetivo *software* de apoio, tal como mostra a Figura 22. Para assegurar a reprodutibilidade foram realizados 5 ensaios por amostra.

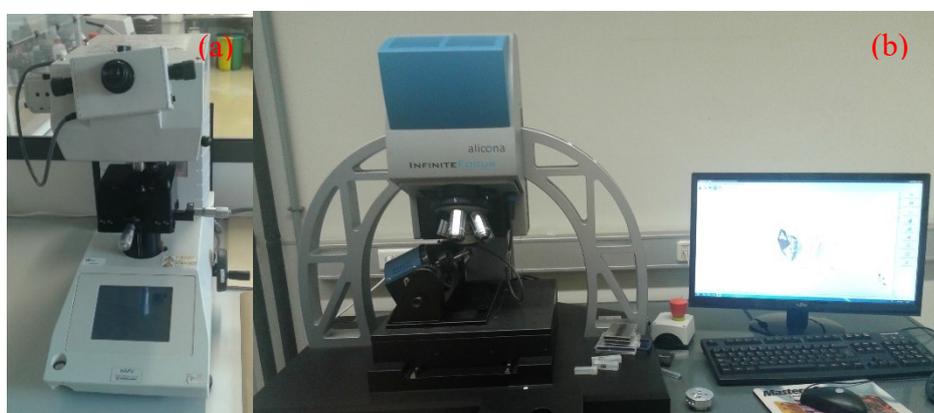


Figura 22 - (a) Microindentador Vickers (b) Microscópio confocal infinita

3.3.8.1. Microdureza Vickers

A resistência que um material oferece à penetração sobre ação de uma força normal à sua superfície pode definir-se como a dureza do material.

No caso de a dureza ser medida pelo ensaio de Vickers, o penetrador é talhado em diamante, apresentando a forma de uma pirâmide quadrangular, com um ângulo entre as faces opostas de 136°. O indentador é colocado em contacto com a superfície do material a testar, sendo-lhe de seguida aplicada uma carga (Fernandes, 2013). Procede-se de seguida à avaliação das diagonais de indentação, com o intuito de calcular a dureza de Vickers, diretamente no equipamento, por meio da equação (2)

$$HV = 0.1891 \times \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

em que:

HV – Dureza de Vickers (HV)

P – Carga Aplicada (N)

d – Média das diagonais de indentação (mm)

3.3.8.2. Tenacidade à fratura

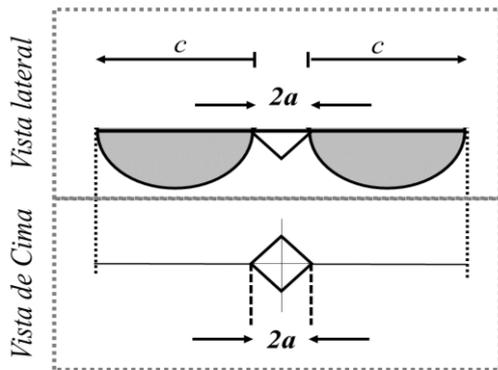
A tenacidade à fratura é uma medida da resistência que um certo material apresenta à propagação de fendas, que no caso dos cerâmicos com elevada fragilidade é também normalmente calculada por recurso ao ensaio de dureza Vickers.

A determinação da tenacidade à fratura (K_c) é avaliada pelo comprimento das fissuras geradas nos vértices das indentações decorrentes da aplicação de cargas, uma vez que foi estabelecido por Palmqvist uma proporcionalidade entre o comprimento das fissuras e esta propriedade mecânica.

A equação de Palmqvist está expressa na equação (3):

$$K_c = 0.079 * \frac{P}{a^{3/2}} * \log(4.5 * \frac{a}{\Sigma c}) \tag{3}$$

em que:



- K_c - Tenacidade à Fratura (MPa.m^{1/2})
- P - Carga Aplicada (MPa)
- Σc - Soma do comprimento das fissuras (mm)
- a - Média das diagonais de indentação (mm)

Figura 23 – Avalia o da resistência   fratura pela metodologia pelo método de Palmqvist

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Lavoisier indica que na Natureza “*nada se perde, nada se cria, tudo se transforma*”, e esta é a visão que o engenheiro do ambiente deve aplicar no contexto industrial. No caso em estudo, a análise das características mineralógicas, incluindo a concentração de elementos radiogénicos e a emissão de radão, morfologia e dimensões das partículas de pó, aliadas ao seu comportamento, quando conformadas e consolidadas por sinterização convencional, é essencial para a determinação das opções de valorização das lamas graníticas de corte e polimento.

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados decorrentes da caracterização da matéria-prima, validação da valorização desta matéria-prima na indústria cerâmica, ao nível dos cerâmicos tradicionais, mais concretamente em revestimentos cerâmicos, e dos cerâmicos técnicos, produzidos por injeção de pós.

4.1. Caracterização da matéria-prima

A rocha granítica é uma rocha que apresenta um elevado grau de radioatividade, como tal é necessário em primeira instância avaliar a concentração de compostos radiogénicos como o potássio, o óxido de potássio, o tório e o urânio presentes no material (Tabela 5), bem como o fluxo de radão exalado resultante do decaimento do ^{238}U (Tabela 6), uma vez que estas características são cruciais, pois toda ou qualquer forma de valorização a aplicar deve garantir a estabilização do produto final.

Tabela 5 - Concentrações dos elementos radioativos

	Concentrações							
	Valor				Erro			
	K (%)	K ₂ O (%)	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	K ₂ O (%)	U (ppm)	Th (ppm)
Padrão	2,8	-	2,8	10,7	-	-	-	-
Lama Granítica	3,43	4,13	6,9	13,6	0,21	0,25	1,1	1,9

Tabela 6 – Atividade dos elementos radioativos

	Atividade							
	Valor				Erro			
	K-40 (Bq.kg ⁻¹)	Bi-214 (Bq.kg ⁻¹)	Tl-208 (Bq.kg ⁻¹)		K-40 (Bq.kg ⁻¹)	Bi-214 (Bq.kg ⁻¹)	Tl-208 (Bq.kg ⁻¹)	
Lama granítica	1 071,36	85,19	55,4		65,38	13,24	7,8	

Com o intuito de fornecer um estudo mais significativo recorreu-se a um padrão que corresponde às concentrações disponíveis na crosta continental superior, sendo de destacar que a concentração de Urânio é cerca de duas vezes e meia superior à do padrão considerado (Duarte, 2014).

Na Tabela 7 estão compilados os valores da exalação de Rn-222 pelas lamas de corte e polimento por unidade de massa. Estes valores são de especial importância para a definição da eficiência na estabilização da radioatividade nos produtos finais.

Tabela 7 - Exalação de radão da matéria-prima

	Massa (Bq.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	Massa (Bq.kg ⁻¹ .s ⁻¹)
Rn222	0,052	1,44x10 ⁻⁰⁵

Pela análise do difratograma de Raios X das lamas graníticas (Figura 24) é evidente a presença de feldspato potássico, possivelmente microclina (KAlSi₃O₈), quartzo (SiO₂) e albite (NaAlSi₃O₈), que é um feldspato sódico. Também foram detetadas micas, possivelmente biotite, contudo a identificação não é suficientemente clara, por limitações do próprio ensaio, podendo-se tratar de ilite (Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂,(H₂O)] ou de moscovite(KAl)₂(SiAl)₄O₁₀(OH)₂.

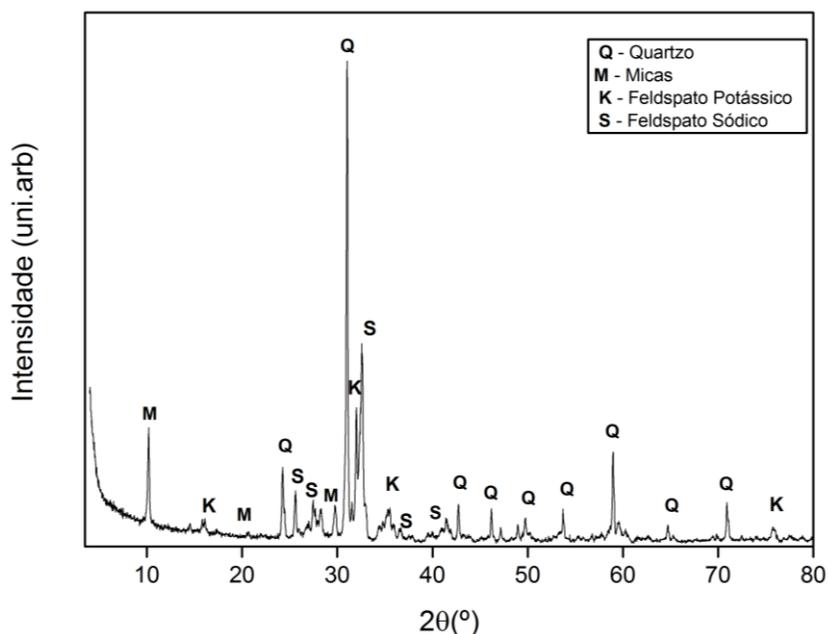


Figura 24 - Diafratograma de Raios X de pós de lamas graníticas após recolha²

A análise granulométrica é um dos parâmetros de maior relevo uma vez que influencia significativamente qualquer uma das potenciais vias de valorização. Para a distribuição inferior a 45 µm (Figura 25), isto é após crivagem a 45 µm, ela é bimodal, apresentando uma grande variabilidade, em termos de diâmetro da partícula, com um d₅₀ de 9,29 µm.

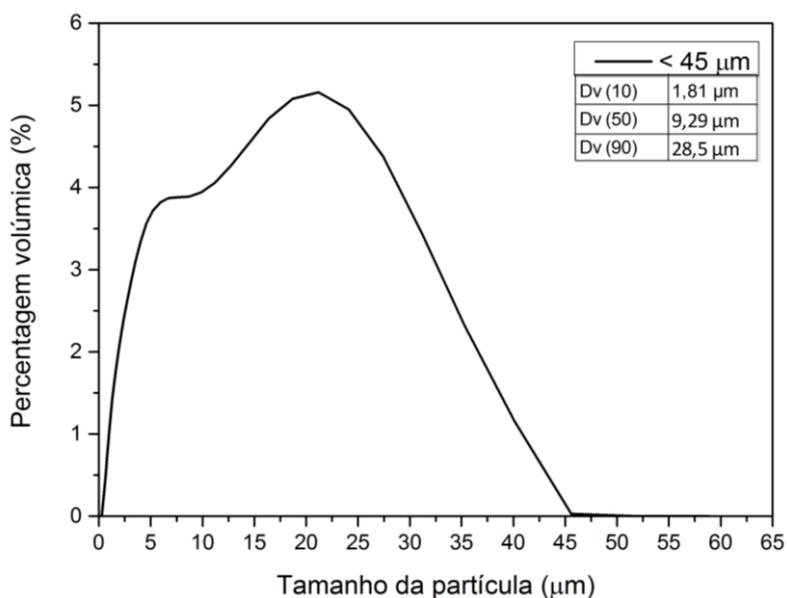


Figura 25 - Análise granulométrica após crivagem a 45 µm

² Todas as fichas ICDD utilizadas para identificar as fases cristalinas encontram-se no ANEXO A.

Na Figura 26 continua a ser possível encontrar uma distribuição bimodal, embora um pouco mais suave com um d_{50} , após a crivagem a $25\ \mu\text{m}$, de $7,64\ \mu\text{m}$. A distribuição dos diâmetros continua a ser bastante larga, fator que pode ser um contributo positivo para ajudar a compactação dos pós. Pela análise do gráfico é fácil constatar que continuam a existir teores acima dos $25\ \mu\text{m}$, isto deve-se ao facto do pó não ter um fator de forma de 1, permitindo-lhe, dependendo do ângulo, a possibilidade de passar pela malha do peneiro.

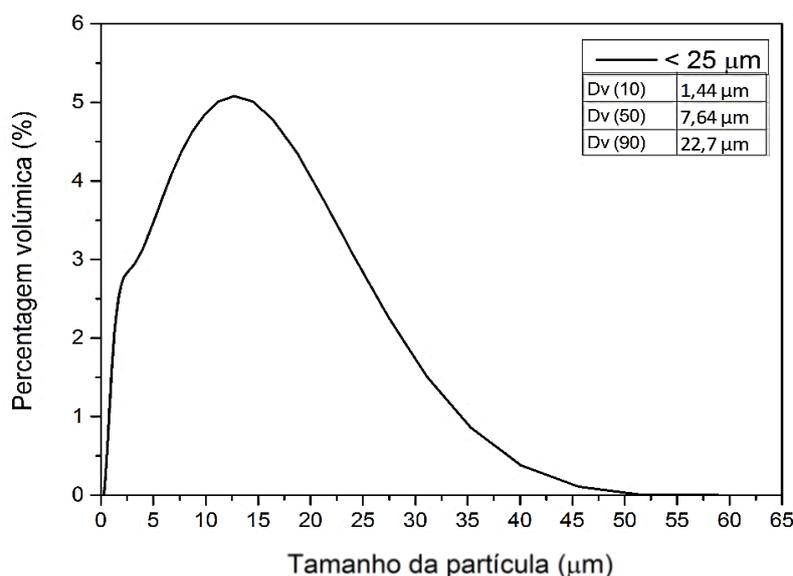


Figura 26 - Análise granulométrica após crivagem a $25\ \mu\text{m}$

A análise morfológica (Figura 27) demonstrou que as partículas apresentavam uma elevada irregularidade e uma grande variabilidade no tamanho de partícula de pó, o que é consistente com os resultados da análise granulométrica. Este pó apresentava-se por diversas vezes, aglomerado (APÊNDICE A).

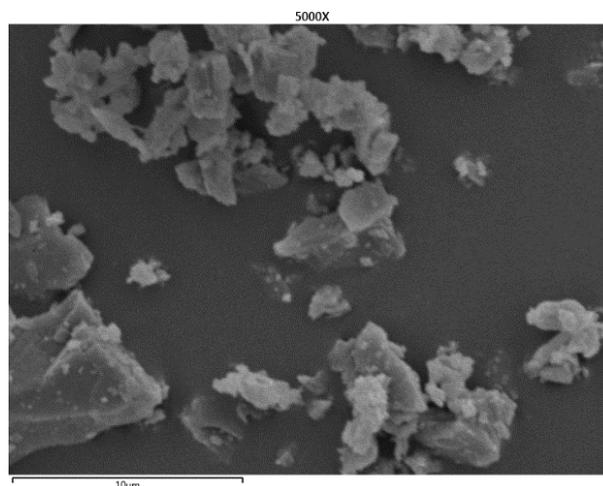


Figura 27 - Microscopia ótica dos pós de lamas graníticas após recolha (ampliação 5000X)

4.2. Cerâmicos Tradicionais

No que respeita à produção de cerâmicos tradicionais, foi realizada a sinterização a duas temperaturas distintas: a 1145 °C, atual temperatura de produção dos revestimentos cerâmicos de base argilosa, e a 1175 °C, uma vez que o aumento de temperatura faria aumentar a vitrificação e poder ser interessante analisar a sua influência nas propriedades mecânicas no produto final, em particular na exalação do radão.

A Figura 28 apresenta os resultados de DRX para ambas as situações de sinterização estudadas, só foram identificadas as fases relativas ao quartzo e à albite (plagioclase), podendo pela similitude das suas composições/estruturas ser também anortite ou andesina). É também interessante salientar o facto dos picos de quartzo terem maior intensidade para os pós tratados a 1145 °C e os de Albite serem superiores a temperaturas de sinterização de 1175 °C.

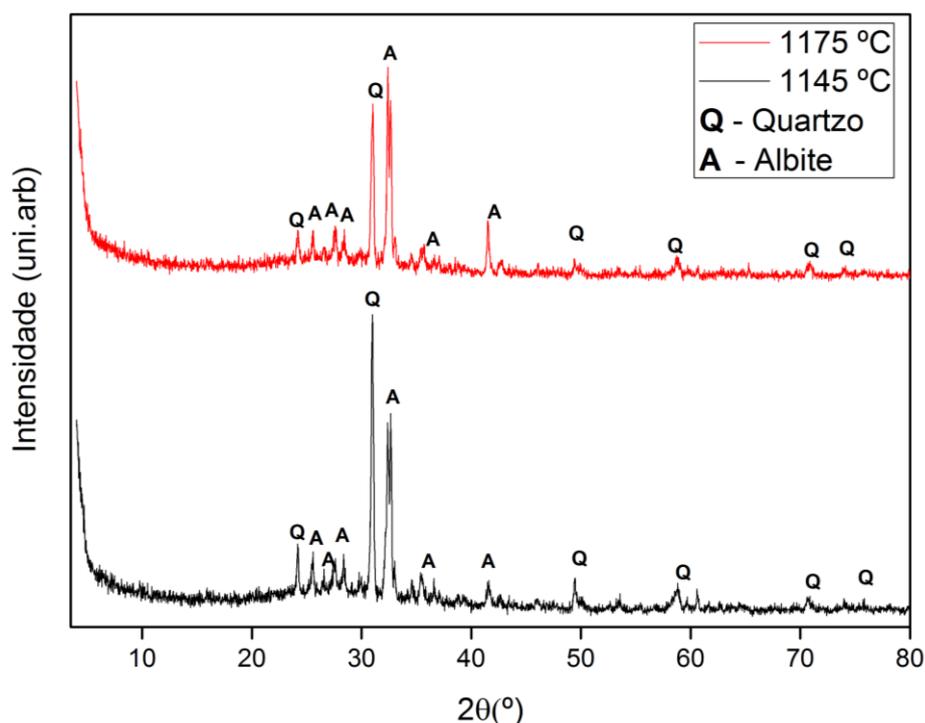


Figura 28 - Diafratograma de Raios X dos sinterizados a 1145 °C e a 1175 °C e respetiva identificação das fases

A análise dos resultados apresentados estão resumidos na Tabela 8, no que diz respeito à relação entre a fase amorfa e as fases cristalinas, permitindo calcular a percentagem de vitrificação, que como esperado é superior nos sinterizados a temperaturas mais elevadas.

Tabela 8 - Efeito da temperatura de sinterização na vitrificação

Provete	Amorfa	Cristalina	%Vitrificação ³
1145 °C	73254,5	16669,5	77,2%
1175 °C	86070,0	13956,5	83,8%

A taxa de exalação de radão foi medida nos provetes tratados a 1145 °C, apresentando uma redução na ordem dos 79% face à matéria-prima. Não foram realizados testes nos provetes de 1175 °C, contudo é espectável que se verifique uma redução ligeiramente superior, uma vez que existe uma maior percentagem de vitrificação. É também de destacar que o valor de 0,011 Bq.kg⁻¹.h⁻¹, se encontra dentro do intervalo de taxas de exalação de radão de 0,01 e 0,24 Bq.kg⁻¹.h⁻¹, (Duarte 2014), para rochas ornamentais para uso em construção civil.

Tabela 9 - Análise da eficiência na redução da exalação de radão

Amostra	Bq.kg ⁻¹ .h ⁻¹	Bq.kg ⁻¹ .s ⁻¹	Redução da exalação de Rn222 ⁴
Lamas	0,052	1,44x10 ⁻⁰⁵	
Sinterizados	0,011	3,17x10 ⁻⁰⁶	78,8%

No que respeita à densidade e à porosidade dos sinterizados, considerou-se a “*Skeletal Density*”, uma vez que o seu cálculo está dependente de um aumento da pressão a que está sujeito o mercúrio, fazendo com que este líquido preencha todos os poros superiores a 0,005 µm. A consolidação teve uma taxa de sucesso média de 89.6% face à densidade da lama granítica não calcinada por picnometria de hélio, que tem uma densidade de 2.70 g/cm³. Os resultados encontram-se discriminados na tabela abaixo.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de porosimetria de mercúrio

	1145 °C	1175 °C	Unidades
Área total dos poros	0	0	m ² /g
Densidade Aparente “ <i>Skeletal</i> ”	2,43	2,41	g/cm ³
Porosidade	0,26	0,7	%
Densificação	90,0	89,2	%

$$^3 \% \text{Vitrificação} = \frac{\text{Área Amorfa}}{\text{Área amorfa} + \text{Área Cristalina}} \times 100$$

$$^4 \% \text{Redução da exalação de Rn222} = \left(1 - \frac{\text{Valor medido no Provete}}{\text{Valor medido na lama}}\right) \times 100$$

Atendendo a que os valores da área total de poros e da porosidade são bastante próximos de zero, não se realizou o teste de absorção de água uma vez que à pressão ambiente e mesmo com o aumento de temperatura, a absorção será desprezável.

A Tabela 11 reúne a indentação média das durezas Vickers para uma carga de 3 N e de 10 N, neste último caso para a avaliação da tenacidade à fratura.

No caso da microdureza Vickers, os valores de dureza dos sinterizados encontram-se são da ordem do quartzo (6 GPa e 7 escala Mohs). No que concerne à tenacidade à fratura, os sinterizados apresentavam uma estrutura frágil decorrente da sua composição em quartzo e feldspato.

Tabela 11 - Microdureza Vickers e tenacidade à fratura

	Temperatura de sinterização	Valor Médio	Desvio Padrão
Microdureza Vickers	1145 °C	5,50 GPa	0,90 GPa
	1175 °C	5,96 GPa	0,81 GPa
Tenacidade à Fratura	1145 °C	0,71MPa.m ^{1/2}	0,14 MPa.m ^{1/2}
	1175 °C	0,58 MPa.m ^{1/2}	0,13 MPa.m ^{1/2}

Na Figura 29 está apresentado, a título de exemplo, uma indentação com um indentador Vickers após aplicação durante 15 segundos de uma carga de 10 N, encontrando-se visíveis as medidas do tamanho das fissuras e das diagonais de indentação.

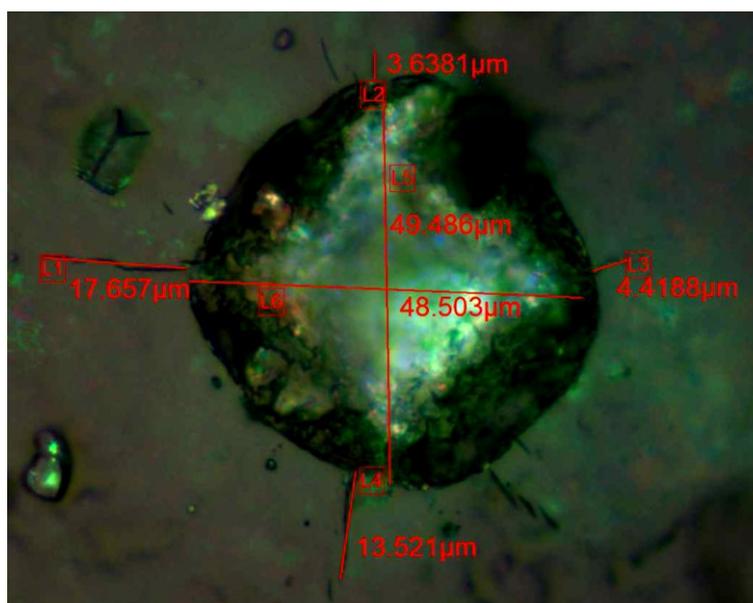


Figura 29 - Exemplo de uma indentação Vickers com a medição das diagonais e tamanho de fissuras (IFM)

Com o objetivo de avaliar a ocorrência de contrações do material por ação da temperatura e que possam resultar em danos que comprometam a sua aplicação, procedeu-se à realização de uma análise termogravimétrica até 1300 °C. Os valores de perda de peso eram bastante baixos, em ambos os sinterizados e a diferença entre os valores só foi notória a partir da segunda casa decimal (Tabela 12).

Tabela 12 - Perda de peso percentual em função da temperatura de sinterização

Temperatura (°C)	Perda de peso (%)
1145	-1,18
1175	-1,19

O gráfico que descreve este comportamento está representado na Figura 30. O maior valor de perda de massa registado foi da ordem dos 1,25% à temperatura de 1300 °C, tal faz com que não sejam expectáveis defeitos resultantes da influência da temperatura de sinterização.

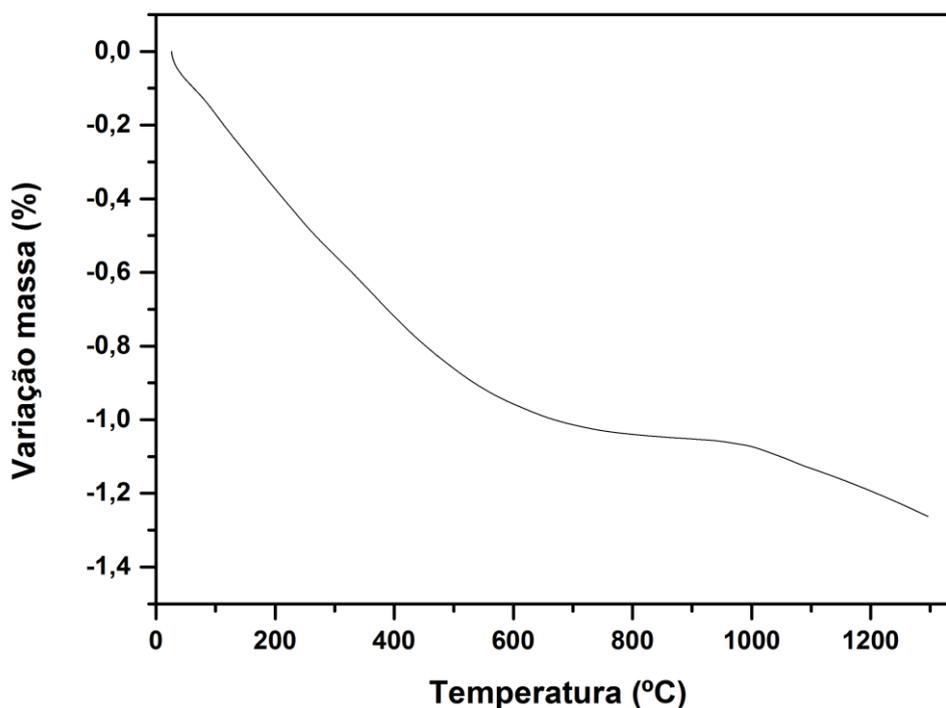


Figura 30 - Perda de peso de pós graníticos de corte e polimento em função da temperatura

A análise da variação dimensional dos provetes quadrados foi crucial para o sucesso da valorização das lamas como revestimento, como tal consideraram-se indesejáveis variações dimensionais e angulares significativas. Contudo este ensaio ficou extremamente

limitado uma vez que o molde utilizado não era o mais adequado, originando peças muito estreitas, que potenciaram as alterações dimensionais após tratamento térmico. Com um molde a apropriado a variação máxima do lado seria na ordem dos 12 aos 13%. Devido ao tempo disponível para a presente dissertação, não foi possível avaliar estes parâmetros para a temperatura de sinterização de 1145 °C.

Tabela 13 - Variação dimensional nos sinterizados quadrados

	Padrão	Lado do quadrado		Ângulo de arredondamento	
		14	Variação ⁵	90	Variação
		mm		°	
1175 °C	Média	11	21%	89,0	1%

Uma vez que o intuito é produzir um produto comercializável, foi realizada também uma análise de cor dos sinterizados (Tabela 14). A diferença de cor com o aumento da temperatura de sinterização não foi muito significativa.

Tabela 14 - Resultados da análise de cor dos diversos sinterizados

Provete	CIE-L*ab			RGB			Cor
	L*	a	b	R	G	B	
1145 °C	33,88	5,49	3,81	90,84	76,53	73,85	
1175 °C	31,10	4,82	4,08	83,32	70,44	67,01	

4.3. Cerâmicos Técnicos

No âmbito dos cerâmicos técnicos, o intuito deste trabalho foi validar as lamas de granito como uma nova matéria-prima para este mercado em crescimento e extremamente exigente.

Numa primeira fase, procedeu-se à otimização da mistura de pós resultantes das lamas graníticas com o ligante M1, tendo para isso sido necessário calcular o volume crítico de concentração crítica dos pós. O valor definido como ótimo para esta mistura foi de 60% de pós e 40% de M1, em função do binário obtido. As Figura 31 e Figura 32 mostram o

⁵ $Variação(\%) = \frac{|Valor\ do\ padrão - valor\ do\ provete|}{Valor\ do\ padrão} \times 100$

comportamento do binário em função do volume de pós adicionado, bem como a decorrente estabilização da mistura em função do tempo e da temperatura.

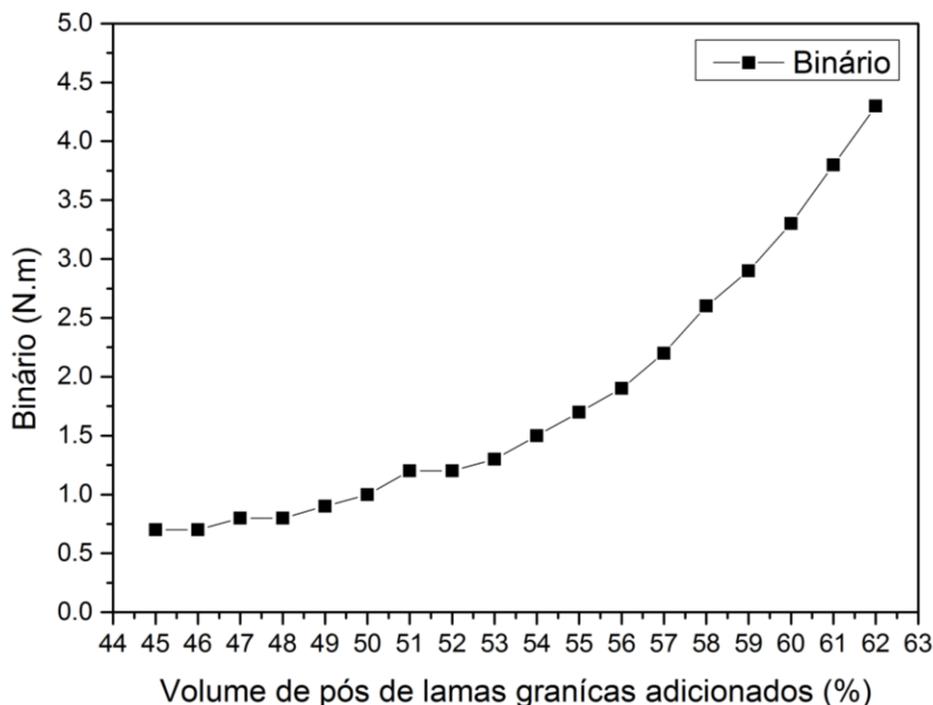


Figura 31 – Variação do binário da mistura em função do volume dos pós do resíduo

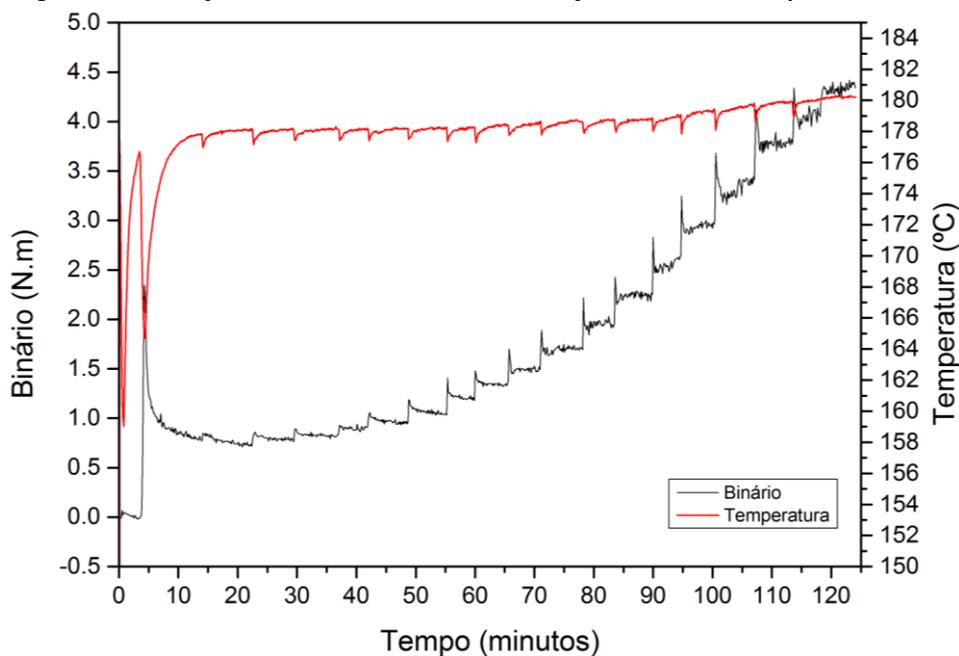


Figura 32 – Binário em função do tempo da Mistura de ligante (M1) e de pós graníticos

De forma a se conseguir uma quantidade de mistura suficiente para alimentar a injetora foram efetuadas três misturas na *plastograph*, nas mesmas condições. Contudo, o binário foi ligeiramente diferente entre elas, após a estabilização: a mistura #1 teve um

binário de 3,3 N.m, a mistura #2 de 3.9 N.m e a mistura #3 de 3.7 N.m (Figura 33). Esta variação é devida à alargada distribuição granulométrica que os pós resultantes das lamas apresentam, e apesar do material ser misturado e extraído de forma aleatória, é muito difícil conseguir garantir o mesmo teor de cada classe de tamanho de partícula de pó em todas as misturas. No entanto, é de salientar que nos três casos o binário resultante não ultrapassa o valor considerado como limite para a injeção de 4 N.m.

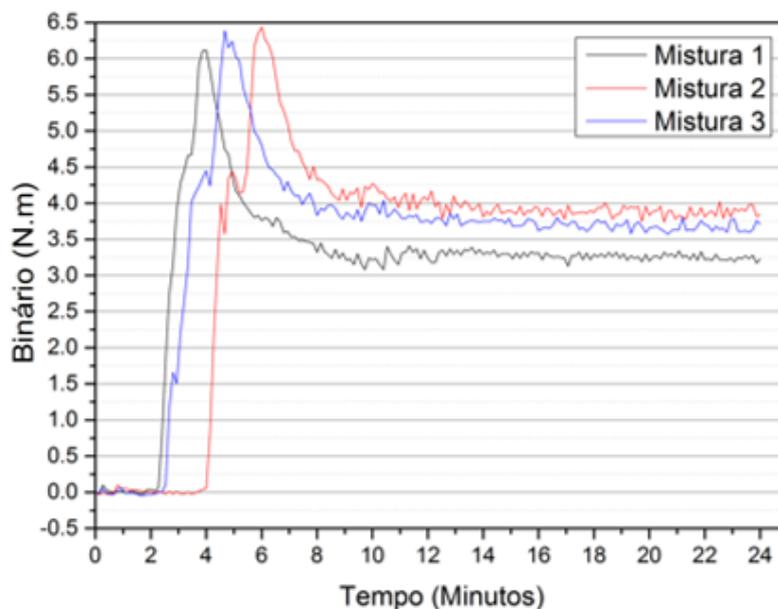


Figura 33 - Binário das misturas de 40% ligante (M1) e 60% de pós de granito em função do tempo de mistura

No que respeita à injeção, os resultados estão compilados na Tabela 15, no entanto, trata-se duma otimização preliminar, visto ainda ser possível melhorar o acabamento da peça. Contudo, duas condições #1 e #4 validam a adequação da mistura com base nos pós em estudo para CIM. A prova de conceito é válida mas deve ser efetuado, em situação oportuna, um estudo completo e mais aprofundado das condições ótimas de injeção face às características pretendidas para o componente cerâmico final.

As condições de pré-otimização tentaram encontrar sempre um ponto de equilíbrio entre a temperatura, a pressão e 2ª pressão, contudo devido à primeira temperatura de deterioração de M1 ocorrer a 65 °C, os resultados da condição #4, apesar de interessantes não são tão favoráveis como os da condição #1, uma vez que a probabilidade de ocorrência de defeitos é superior com o aumento da temperatura de injeção.

No APÊNDICE C é possível consultar o aspeto das misturas de pós/ligante e da sua posterior injeção.

Tabela 15 - Quadro resumo dos resultados da injeção de pós

Ensaio	Condições iniciais	#1	#2	#3	#4
Condições de operatórias	<p>Cilindro: 160°C</p> <p>Molde: 80°C</p> <p>Pressão: 50 MPa durante 15seg</p> <p>2ª Pressão: 50 MPa durante 5seg</p>	<p>Cilindro: --</p> <p>Molde: 85 °C</p> <p>Pressão: --</p> <p>2ª Pressão: --</p> <p>Uso de desmolde de silicone</p>	<p>Cilindro: --</p> <p>Molde: 85°C</p> <p>Pressão: 25 MPa durante 15seg</p> <p>2ª Pressão: 25 MPa durante 5seg</p> <p>Uso de desmolde de silicone</p>	<p>Cilindro: --</p> <p>Molde: 85°C</p> <p>Pressão: 38MPa durante 15seg</p> <p>2ª Pressão: 38 MPa durante 5seg</p> <p>Uso de desmolde de silicone</p>	<p>Cilindro: --</p> <p>Molde: 95°C</p> <p>Pressão: 38 MPa durante 15seg</p> <p>2ª Pressão: 38 MPa durante 5seg</p> <p>Uso de desmolde de silicone</p>
Resultado final	Não foi registado				
Avaliação	Não ocorreu preenchimento completo do molde	Preenchimento do molde e fácil desmolde <u>Caso de sucesso</u>	Preenchimento incompleto do molde.	Preenchimento incompleto do molde, mas mais favorável que Ensaio #2	Preenchimento do molde e fácil desmolde <u>Caso de sucesso</u>

5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

A grande limitação dos recursos disponíveis de matéria-prima, associada ao cada vez maior consumo da indústria, obriga à necessidade de encontrar formas estratégicas e inteligentes de contornar esta problemática, tais como a reutilização dos resíduos, como matéria-prima secundária, mas a tendência futura é quando possível contribuir para uma nova matéria-prima capaz de conduzir a propriedades melhores do que aquelas conseguidas com matérias-primas convencionais.

A indústria extratora e a indústria transformadora da pedra ornamental estão amplamente conotadas com situações de elevado impacto ambiental, assim sendo, para a produção de revestimentos e outros artigos designados por cerâmica tradicional, as matérias-primas surgem como uma poderosa medida de mitigação ambiental e com interesse económico. Adicionalmente, do ponto de vista dos revestimentos cerâmicos converge para Certificação *LEED*, que cada vez mais é solicitada como um selo de qualidade e de sustentabilidade em edifícios, em que o ciclo de vida dos produtos utilizados na construção é um dos parâmetros mais decisivos desta avaliação.

A integração na indústria cerâmica das lamas de granito decorrentes das operações de corte e polimento encontra-se validada ao longo da presente dissertação, sendo as várias soluções estudadas eficientes para a redução da exalação de radão, substância extremamente danosa para o organismo humano e meio ambiente. As fases vítreas resultantes da reação da albite e do quartzo produzem uma excelente vitrificação, levando a uma redução da ordem de 80% para sinterizados a 1145 °C, temperatura típica da sinterização para revestimentos de base argilosa com ou sem vidrado.

A dureza do produto final após consolidação é semelhante à do quartzo, antevendo-se um comportamento à abrasão semelhante ao de um revestimento vidrado. A presença da fase vítrea em quantidade significativa confere ao produto final resistência ao ataque químico e à absorção de água.

Os sinterizados não apresentaram variações dimensionais significativas apesar das limitações do ensaio. Em termos de variação de ângulo, de cor ou de perda de massa os valores são bastante promissores, potenciando a produção em massa deste nicho de oportunidade no sector da pedra ornamental.

No que respeita a encarar os pós resultantes da lama granítica como matéria-prima para cerâmica técnica, ficou comprovada que existe viabilidade no processo de injeção de pós (PIM), muito embora as condições determinadas ainda possam ser alvo de otimização.

O enriquecimento do trabalho iniciado neste estudo pode provir na concretização dos pontos abaixo indicados, uma vez que o interesse e viabilidade está comprovado na presente dissertação e ainda existem poucas referências na literatura disponibilizada, a saber:

- Validação dos revestimentos cerâmicos atendendo às aplicações futuras em espaços exteriores ou interiores, resistência ao ataque químico, cumprimento dos requisitos para contacto com alimentos, entre outros;
- Avaliação do ponto de vista económico da produção destes produtos;
- Em especial para os revestimentos cerâmicos, realizar a avaliação do ciclo de vida deste produto, para consequente atribuição de selo de *eco design* ou outras certificações de cariz ambiental;
- Avaliação da aplicabilidade deste estudo na mitigação da exalação de radão em outros contextos;
- Reproduzir os procedimentos com a inclusão de resíduos decorrentes do processo de serragem (com teores de ferro e outros elementos);
- Otimização das peças de cerâmicas técnicas e avaliação das características das peças;
- Avaliar outras possíveis aplicações de lamas graníticas em diferentes contextos industriais;
- Aplicar os conhecimentos produzidos a outros tipos de substratos rochosos, à semelhança dos xistos ardosíferos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEA, 2015. *O Ambiente na Europa Estado e perspectivas 2015 - Relatório síntese*, Copenhaga: Agência Europeia do Ambiente.

Ahmed, S. N., 2007. *Physics and Engineering of Radiation Detection*. Inglaterra: Elsevier.

AICEP Portugal Global, 2012. A Indústria da Pedra em Portugal. *Portugalglobal*, Outubro, pp. 10-11.

AIDICO.AITEMIN, CEVALOR e IMM CARRARA, 2012. *Valorisation and recycling of slurries produced during manufacturing stone sector to use as raw materials for industrial applications*, s.l.: s.n.

Barreiros, F. M. C., 2002. *Optimização da Moldação por Injeção de Pós de Resíduos Industriais Inorgânicos*. Coimbra: Tese de Doutoramento em Eng.^a de Materiais - Universidade de Coimbra.

Bogas, J. A., 2013. *Materiais de Construção - Materiais Cerâmicos*. Lisboa: Instituto Superior Técnico.

Ceradyne, inc., s.d. *Ceramic Injection Molding (CIM)*. [Online] Available at: http://www.ceradyne.com/uploads/Brochures/Ceramic_Injection_Molding.pdf [Acedido em 3 Abril 2015].

Comissão Europeia, 1990. *90/143/Euratom, de 21 de Fevereiro de 1990*, s.l.: Comissão Europeia.

Comissão Europeia, 1996. *Diretiva 96/29 Euroatom de 13 de Maio de 1996*, s.l.: Comissão Europeia.

Comissão Europeia, 2004. *Portaria n.o 209/2004 de 3 de Maio*, s.l.: Comissão Europeia.

Costa, J. D. R., 2011. *Estudo e Caracterização de Filmes Finos à base de Nitreto de Crómio*, Coimbra: Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade de Coimbra.

CTCV , 2011. *Powder Injection Moulding (PIM)*, Coimbra: Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro.

Duarte, J. P. F., 2014. *Análise das Potencialidades de Aplicação de Matérias-Primas Secundárias Radioativas*. s.l.:Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Universidade de Coimbra.

Duarte, N. d. S., 2009. *Novas ligas à base de Ti produzidas por Síntese Mecânica*. Coimbra: Tese de Mestrado em Eng.^a Mecânica - Universidade de Coimbra.

EN ISO 10545-16:2012, 2012. *Ceramic Tiles. Part 16 - Determination of small color differences*, Lisboa: IPQ.

EN ISO 10545-17:2012, 2012. *Ceramic Tiles. Part 17 - Determination of the coefficient of friction*, Lisboa: IPQ.

EN ISO 10545-6:2012, 2012. *Ceramic Tiles. Part-6 Determination of resistance to deep abrasion for unglazed tiles*, Lisboa: IPQ.

Fernandes, F. M. B., 2013. *Medição de microdurezas Vickers*. [Online] Available at: <http://bf.no.sapo.pt/cmi/MicroVickers.pdf> [Acedido em 2015 08 08].

Freitas, V., Sousa, A. & Silva, J., 2003. *Manual de Aplicação de Revestimentos Cerâmicos*. s.l.:APICER.

Gulli n, J. et al., 2014. Environmental impact of a granite processing factory as source of naturally occurring radionuclides. *Applied Geochemistry*, p. pp. 122 a 129.

Hojamberdiev, M., Eminov, A. & Xu, Y., 2011. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture. *Ceramics International*, Volume 37, p. pp. 871 a 876.

INE, 2007. *Classifica o Portuguesa das Actividades Econ micas Rev.3*, s.l.: Instituto Nacional de Estatística.

INE, 2012. *Estatísticas da Produ o Industrial 2011*, s.l.: Instituto Nacional de Estatística.

INETI, 2000. *Plano Nacional de Preven o de Resíduos Industriais (PNAPRI)*, s.l.: Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inova o.

Lourenço, N. M. O., 2006. *Enxertos de Metal Duro em Ligas Ferrosas*, Porto: Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais - Universidade do Porto.

Menezes, R. R. et al., 2005. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, p. pp. 1149 a 1158.

Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2002. *Decreto-Lei n.  89/2002*, s.l.: Diário da República.

Monteiro, S., Pecanha, L. & Vieira, C., 2004. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste.. *Journal of the European Ceramic Society*,, p. pp. 2349 a 2356..

Murray, R. L., 2000. *Nuclear Energy - An Introduction to the Concepts, Systems, and Applications of Nuclear Processes*. 5.  ed. s.l.:Butterworth Heinemann.

Neves, L., 2011. *Protocolo de utiliza o do equipamento de medi o das concentra es dos elementos radioativos presentes em matérias geológicas*, Coimbra: Universidade de Coimbra.

Neves, L. & Pereira, A., 2004. Radioatividade natural e ordenamento do território: o contributo das Ciências da Terra. *Geonovas n.º 18*, p. pp. 103 a 114.

NP EN 14411:2008, 2008. *Revestimentos e Pavimentos Cerâmicos - Definições, Classificações, Características e Marcação CE*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-10, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 10- Determinação da dilatação com a humidade*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-11:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 11- Determinação da resistência ao fendilhamento para ladrilhos vidrados*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-12:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 12- Determinação da resistência ao gelo*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-13:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 13- Determinação da resistência química*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-14:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 14- Determinação da resistência às manchas*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-15:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 15- Determinação do teor de chumbo e cádmio libertados por ladrilhos vidrados*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-2:2008, 2008. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 2- Determinação das dimensões e da qualidade de superfície*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-3:2008, 2008. *Determinação da absorção de água, porosidade aberta, densidade relativa aparente e da massa volúmica global*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-4:2012, 2012. *Ceramic tiles. Part 4- Determination of modulus of rupture and breaking strength*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-5:2004 , 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 5- Determinação da Resistência ao impacto por medição de coeficiente de restituição*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-7:2000, 2000. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 7- Determinação da Resistência à abrasão superficial para ladrilhos vidrados*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-8:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 8- Determinação da dilatação linear de origem térmica*, Lisboa: IPQ.

NP EN ISO 10545-9:2004, 2004. *Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos. Parte 9- Determinação da Resistência ao choque térmico*, Lisboa: IPQ.

Palma, F. M. et al., 2014. *Produção de Rochas Ornamentais. Análise setorial.* [Online] Available at: <http://www.novobanco.pt/site/cms.aspx?plg=bce069e9-8e48-439b-bf21-406dd37b7750> [Acedido em 09 Março 2015].

Parlamento Europeu e Conselho Europeu, 2011. *Decreto-Lei n.º 73/2011*, Lisboa: Diário da República.

Pires, R. C. R., 2014. *Lamas de Corte, Polimento e Serragem de Mármore: Aplicabilidade*. s.l.: Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente - Universidade de Coimbra.

Portal da Empresa, 2008. *Informação sobre atividades económicas previstas no regime de exercício*. [Online]

Available at: http://www.portaldaempresa.pt/NR/ronlyres/1A7EDB0E-68EF-463D-B183-C55E322C7FC6/0/BdE_REAI_pdf_CAE_v1_1.pdf

[Acedido em 10 Abril 2015].

Reis, S. G., 2011. *Moldação por Injecção de Pós: Estudo de Formulações Compósitas Pó/Ligante Polimérico*, Coimbra: Universidade de Coimbra.

Saphymo GmbH, s.d. *The reference in professional radon measurement - AlphaGUARD*. [Online]

Available at: http://www.radtech.it/Data/Sites/1/media/documents/products/ag_pm_gb_12_144dpi_ebook.pdf

[Acedido em 22 Abril 2015].

Sergejev, F. & Antonov, M., 2006. Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, Volume 4, p. 388–398.

Torres, P., Fernandes, H., Olhero, S. & Ferre, J., 2009. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 29, p. pp. 23 a 30.

Vieira, C., Soares, T., Sánchez, R. & Monteiro, S., 2004. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering*, Volume A 373, p. pp. 115 a 121.

Webb, P. A., 1993. *Data Collection, reduction and presentation - An international sales suport document*, s.l.: Micromeritics.

ANEXO A

76-0918										Wavelength= 1.78897										C																																																																																																																																																																																																																																																							
KAlSi3O8										2θ										Int										h k l																																																																																																																																																																																																																																													
Potassium Aluminum Silicate										15.258	57	1	1	0	36.082	137	0	2	2	15.879	78	0	0	1	36.082	0	4	1	15.879	78	0	2	0	37.033	3	2	0	1	17.361	63	1	1	1	37.137	4	3	1	1	17.718	39	1	1	1	37.519	77	1	3	2	22.408	35	0	2	1	37.873	111	1	3	2	Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Corr.: 0.60	24.476	585	2	0	1	39.983	191	2	4	1	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	25.956	141	1	1	1	39.983	191	2	2	1	Ref: Finney, J.J., Bailey, S.W., Z. Kristallogr., Kristallogeom., Kristallphys., Kristalchem., 119, 413 (1964)	26.359	61	1	1	1	40.479	92	3	1	2	26.853	79	2	0	0	40.747	71	1	1	2	27.011	349	1	3	0	41.073	50	2	2	1	27.939	346	1	3	0	41.073	1	1	2	28.358	118	1	3	1	41.272	53	3	1	0	28.796	103	2	2	1	41.517	184	2	4	0	29.030	59	1	3	1	41.517	2	4	1	29.749	294	1	1	2	41.917	46	3	1	0	29.619	256	2	2	1	43.178	73	2	4	0	29.894	295	1	1	2	43.178	1	5	1	30.796	482	2	2	0	43.303	102	1	5	0	31.551	524	2	0	2	43.303	3	3	1	31.988	999	0	0	2	43.958	27	1	5	1	32.074	760	0	4	0	44.087	17	2	0	3	34.318	227	1	3	1	44.996	41	3	3	1	35.254	303	1	3	1	44.996	2	4	2	35.842	182	0	4	1	45.137	63	1	1	3	35.842	182	2	2	2	45.137	1	1	3
Peak height intensity. Specimen from the Pontiskalk limestone. Switzerland. R-factor: 0.085. C.D. Cell: a=7.628, b=7.909, c=7.219, α=104.18, β=103.72, γ=113.06, a/b=0.9645, c/b=0.9127, S.G.=P-1(2). PSC: aP26. Mwt: 278.33. Volume[CD]: 360.44.										Dx: 2.565										Dm:										ICSD #: 034896																																																																																																																																																																																																																																													
Sys.: Triclinic										S.G.: C1																																																																																																																																																																																																																																																																	
a: 8.5726										b: 12.9618										c: 7.2188										A: 0.6614										C: 0.5569																																																																																																																																																																																																																																			
α: 90.567										β: 115.917										γ: 87.750										Z: 4										mp:																																																																																																																																																																																																																																			
Ref: Ibid.																																																																																																																																																																																																																																																																											

© 2000 JCPDS International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 34 - Ficha ICDD da Microclina

85-0796		Wavelength= 1.78897					C								
SiO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l					
Silicon Oxide	24.278	165	1	0	0	98.178	17	1	1	4					
	31.046	999*	0	1	1	98.608	23	1	3	0					
	42.719	69	1	1	0	101.800	11	3	1	1					
Quartz	46.185	62	1	0	2	103.337	3	2	0	4					
	47.166	21	1	1	1	106.288	1	2	2	2					
Rad.: CuK α	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			49.740	35	2	0	0	106.810	1	3	0	3
Cut off: 17.7		Int.: Calculated	I/Icor.: 3.10			53.740	19	2	0	1					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						58.972	118	1	1	2					
Ref: Young, R.A., Mackie, P.E., Dreele, R.B.von, J. Appl. Crystallogr., 10, 262 (1977)						59.554	2	0	0	3					
Sys.: Hexagonal		S.G.: P3 ₂ 21 (154)					64.721	31	0	2	2				
a: 4.9118(2)	b:	c: 5.4034(3)	A:	C: 1.1001			65.273	11	0	1	3				
α :	β :	γ :	Z: 3	mp:			67.608	4	1	2	0				
Ref: Ibid.						70.965	71	2	1	1					
Dx: 2.651		Dm:	ICSD #: 027832			76.030	16	1	1	3					
						78.225	2	3	0	0					
						80.694	35	1	2	2					
						81.200	53	2	0	3					
						81.416	52	0	3	1					
						88.015	11	1	0	4					
						90.869	19	3	0	2					
						93.511	11	2	2	0					
						96.450	20	1	2	3					
						96.664	12	2	2	1					

ICDD © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 35 - Ficha ICDD do Quartzo

42-1437		Wavelength= 1.78897					i								
K(Mg,Fe)3(Al,Fe)Si3O10(OH,F)2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l					
Potassium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide	10.213	100	0	0	1	79.287	<1	0	6	3					
	20.528	2	0	0	2	79.287	<1	3	3	2					
	22.327	5	0	2	0	81.740	3	2	0	7					
Biolite-1M	22.575	4	1	1	0	81.740	1	3	6						
	28.292	3	1	1	2	84.449	3	4	0	2					
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.			30.945	35	0	0	3	84.449	2	6	0	
Cut off: 17.7		Int.: Diffract.	I/Icor.: 3.4			35.526	1	1	1	3	85.681	2	2	6	2
Ref: Davis, B., South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, South Dakota, USA, ICDD Grant in Aid, (1990)						39.751	28	2	0	0	85.681	2	1	1	7
						41.616	4	1	3	1	86.580	2	4	0	3
						41.616	0	0	4		89.051	1	2	6	3
						42.919	17	1	3	2	89.051	4	0	1	
						42.919	2	0	1		90.437	1	1	7	1
						45.668	2	0	4	0	90.437	4	0	4	
						45.668	2	2	1		93.915	<1	0	6	5
						46.069	2	2	2	0	93.915	3	3	4	
						46.435	5	1	3	2	101.790	<1	4	4	2
						48.426	13	1	3	3	102.982	<1	1	5	7
						48.426	2	0	2		102.982	4	4	0	
						52.736	6	0	0	5	103.770	<1	3	3	7
						53.105	5	2	0	1	103.770	<1	4	4	3
						53.105	1	3	3						
						55.692	3	1	3	4					
						64.426	13	2	4	1					
						64.426	13	0	0	6					
						70.913	15	3	3	1					
						70.913	15	0	6	0					
						71.825	4	3	3	2					
						71.825	4	3	3	0					
						74.486	1	1	3	6					
						74.486	2	0	5						
						76.930	<1	0	0	7					
						76.930	<1	3	1	5					

ICDD © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 36 - Ficha ICDD da Biotite

80-1094		Wavelength= 1.78897										C										
Na(AlSi3O8)												2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Sodium Aluminum Silicate												16.099	138	0	0	1	35.591	0	4	1		
Albite low												16.099	138	0	2	0	36.433	112	1	3	1	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filler: d-sp: Calculated												16.328	39	1	1	0	36.732	30	1	3	2	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 0.64												17.410	51	1	1	1	37.361	5	2	2	2	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)												18.430	37	1	1	1	37.501	11	0	2	2	
Ref: Armbruster, T et al. Am. Mineral., 75, 135 (1990)												22.125	1	0	2	1	37.501	0	4	1		
Sys: Triclinic S.G.: Cī												25.665	759	2	0	1	38.887	1	2	0	1	
a: 8.137(1) b: 12.785(1) c: 7.1583(4) A: 0.6364 C: 0.5599												26.850	122	1	1	1	39.255	8	3	1	1	
α: 94.260(1) β: 116.600(1) γ: 87.710(1) Z: 4 mp:												27.408	336	1	1	1	39.635	79	1	3	2	
Ref: Ibid.												28.122	203	1	3	0	40.903	144	2	4	1	
Dx: 2.623 Dm: ICSD #: 068913												28.311	431	1	3	1	41.289	28	3	1	2	
Peak height intensity. Specimen from Roc Tourne, France.												28.311	431	1	3	0	41.731	13	1	1	2	
R-factor: 0.020. C.D. Cell: a=7.439, b=7.713, c=7.158.												29.569	111	1	1	2	42.018	18	2	2	1	
α=107.32, β=100.43, γ=115.07, a/b=0.9644, c/b=0.9280.												29.778	54	2	2	1	42.276	14	3	1	2	
S.G.=P-1(2). PSC: aP26. Mwt: 262.22. Volume[CD]: 332.00.												30.178	3	1	3	1	42.534	8	1	1	2	
												30.760	133	1	1	2	42.686	18	2	2	1	
												31.134	12	2	2	1	42.960	116	2	4	1	
												32.310	569	2	0	2	43.208	50	1	5	1	
												32.527	920	0	0	2	43.645	38	2	4	0	
												32.597	999+	0	4	0	43.751	35	1	5	0	
												32.782	358	2	2	0	44.040	35	2	4	0	
												33.001	316	2	2	0	44.040	3	1	0		
												35.127	203	1	3	1	44.168	42	3	1	0	
												35.239	220	2	2	2	44.719	2	2	0	3	
												35.591	203	0	2	2	44.800	2	2	4	2	

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
45.133	8	0	4	2	58.563	74	2	4	3	68.628	30	4	2	4	77.024	41	4	6	1
45.405	82	3	3	1	58.769	96	3	5	1	68.968	18	3	5	1	77.397	40	1	1	4
45.405	1	1	5	1	58.769	96	0	6	2	69.329	31	0	2	4	77.397	2	6	2	
46.251	14	1	1	3	58.915	113	4	0	0	69.329	31	5	1	1	77.587	45	4	6	2
46.599	4	2	2	3	59.136	49	3	3	1	69.478	28	5	1	3	77.768	41	2	4	3
46.957	22	3	3	1	59.349	17	4	2	3	69.478	0	6	1		77.768	41	5	1	4
47.396	10	1	3	2	59.497	64	1	1	3	69.813	16	1	3	4	78.126	20	2	0	5
48.333	47	2	4	2	60.163	128	1	7	1	69.813	5	1	1		78.126	2	6	4	
48.333	1	1	5	1	60.163	2	0	4		70.010	33	3	5	1	78.323	14	4	4	1
49.060	14	2	2	3	60.712	7	1	7	0	70.010	33	2	0	3	78.472	25	1	1	4
49.060	1	1	5	2	60.951	11	3	5	0	70.288	15	0	6	3	78.996	11	4	4	1
49.483	6	3	1	3	60.951	1	1	7	0	70.501	10	5	1	3	79.305	6	3	1	5
49.483	3	3	3	2	61.197	11	1	5	2	71.039	6	5	3	2	79.828	26	5	3	4
49.790	78	0	6	0	61.378	40	2	2	4	71.375	15	4	2	4	79.828	0	4	4	
49.944	52	1	3	3	61.378	40	4	2	0	71.569	19	2	2	3	79.940	21	1	9	0
50.015	49	1	5	1	61.582	26	4	2	3	71.741	16	0	2	4	79.940	0	6	2	
50.015	3	3	3	0	61.847	49	4	4	2	71.741	16	3	7	2					
50.432	5	3	3	0	61.954	26	3	1	4	71.906	8	0	8	1					
50.686	17	3	1	3	62.251	6	1	1	4	71.906	3	3	2						
51.044	49	2	4	1	62.644	47	2	4	2	72.426	7	1	7	2					
51.497	3	0	2	3	62.644	47	0	6	2	72.647	15	2	4	4					
51.592	2	0	6	1	62.749	56	2	6	2	72.826	30	2	8	1					
52.192	16	2	4	1	62.749	56	4	4	1	73.143	34	5	3	3					
52.745	10	4	0	2	63.474	9	3	5	3	73.413	26	4	6	2					
52.975	7	1	5	2	63.474	1	1	4		73.413	26	3	3	2					
53.127	22	4	0	1	64.070	25	2	2	4	73.654	10	5	3	1					
53.127	2	0	2		64.630	24	1	7	2	73.654	1	1	7	3					
53.320	21	1	3	3	64.630	4	4	1		73.936	6	3	5	4					
53.737	32	0	6	1	64.915	38	2	4	2	73.936	3	7	1						
54.201	9	3	1	1	64.915	38	4	4	2	74.246	7	2	6	2					
54.201	2	4	3		65.515	3	1	3	3	74.529	11	4	4	4					
54.692	9	4	2	2	65.617	3	3	3	4	74.529	4	6	1						
55.336	24	2	2	2	65.617	2	6	1		75.002	13	2	8	2					
55.336	4	4	2	1	65.971	5	1	3	4	75.002	5	3	1						
56.359	77	4	2	2	66.177	4	2	6	3	75.335	53	2	8	0					
56.359	4	2	1		66.304	4	1	7	1	75.335	0	8	2						
56.565	93	3	5	1	66.972	1	5	1	2	75.641	37	0	6	3					
56.565	2	2	2		67.607	1	3	1	2	75.641	2	8	1						
57.427	4	3	3	3	67.607	1	4	0	4	75.826	49	2	8	0					
57.427	3	3	5	2	67.749	1	5	1	2	76.108	24	3	7	0					
57.844	82	4	0	3	68.127	7	3	1	2	76.257	14	5	3	3					
58.066	49	2	6	1	68.127	0	0	4		76.530	9	3	7	2					
58.144	36	2	6	0	68.288	16	0	8	0	76.530	9	5	1	4					
58.563	74	2	6	0	68.628	30	3	5	3	76.780	16	4	6	3					

ICDD © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 37 - Ficha ICDD da Albite

APÊNDICE A



Figura 38 - Aspetto inicial das lamas graníticas de corte e polimento

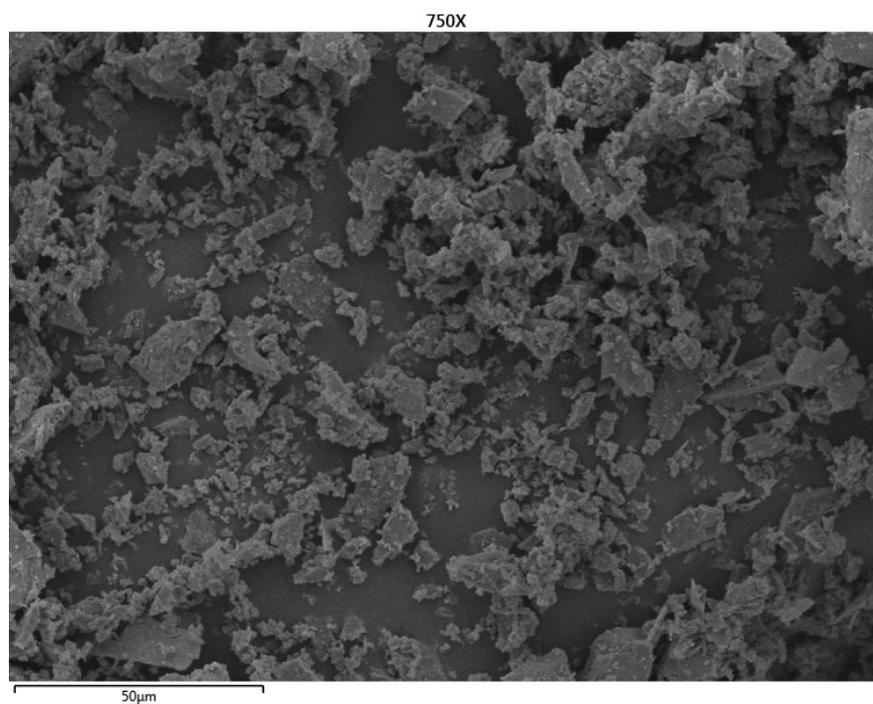


Figura 39 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 750X)

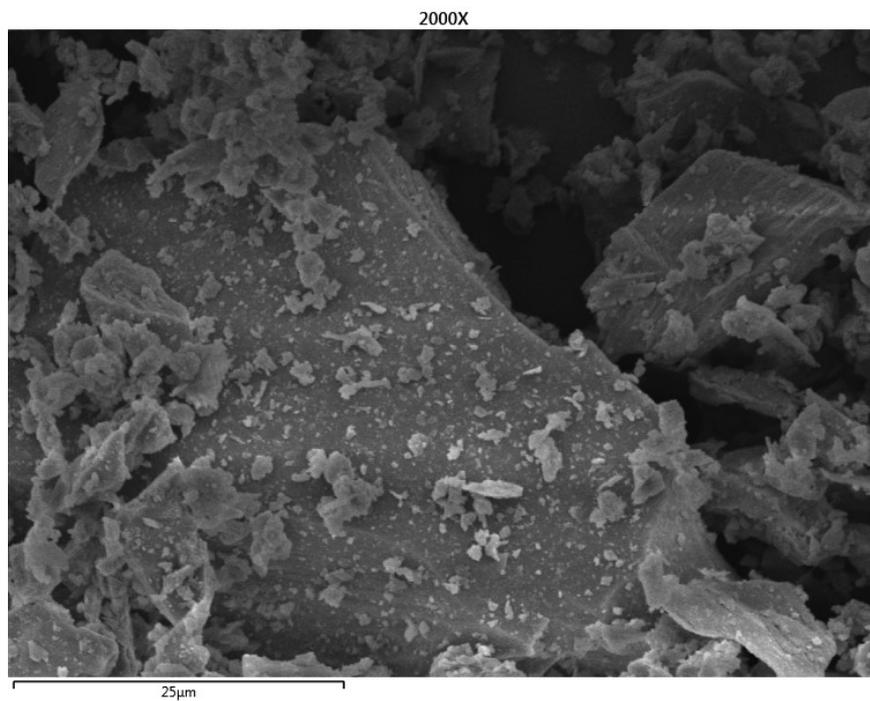


Figura 40 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 2000X)

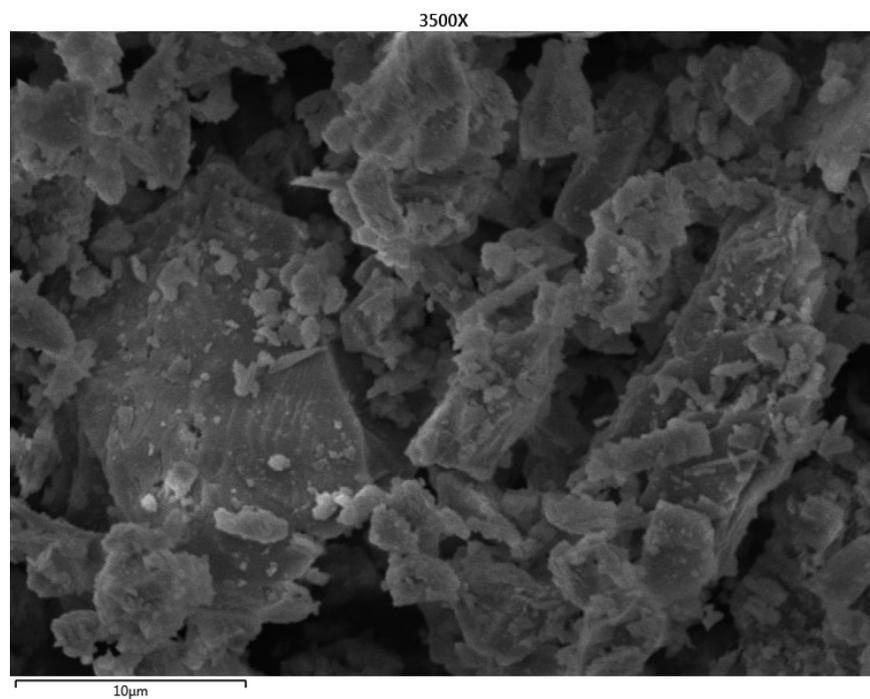


Figura 41 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 3500X)

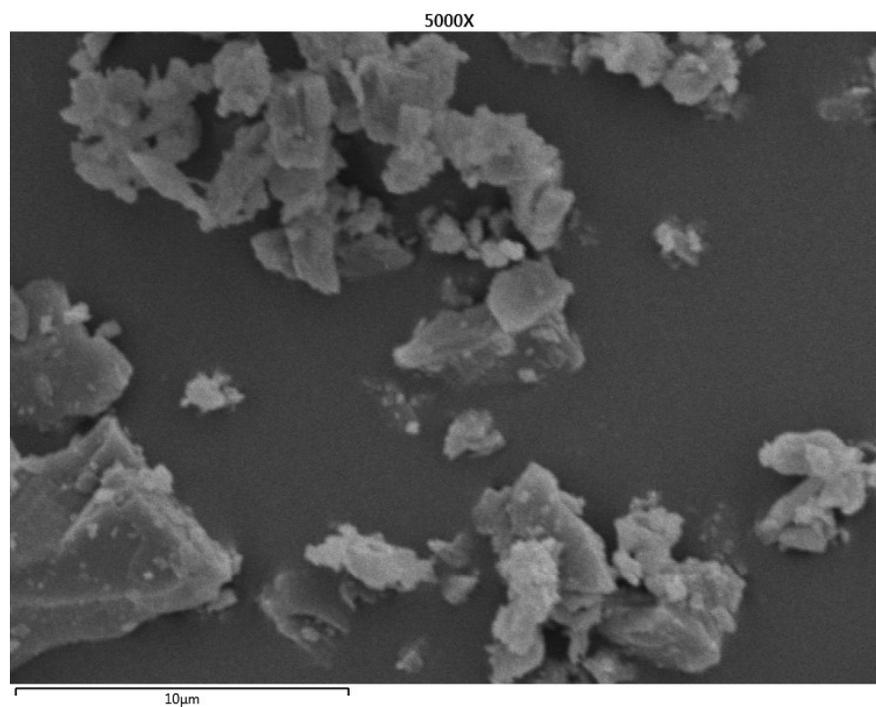


Figura 42 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 5000X)

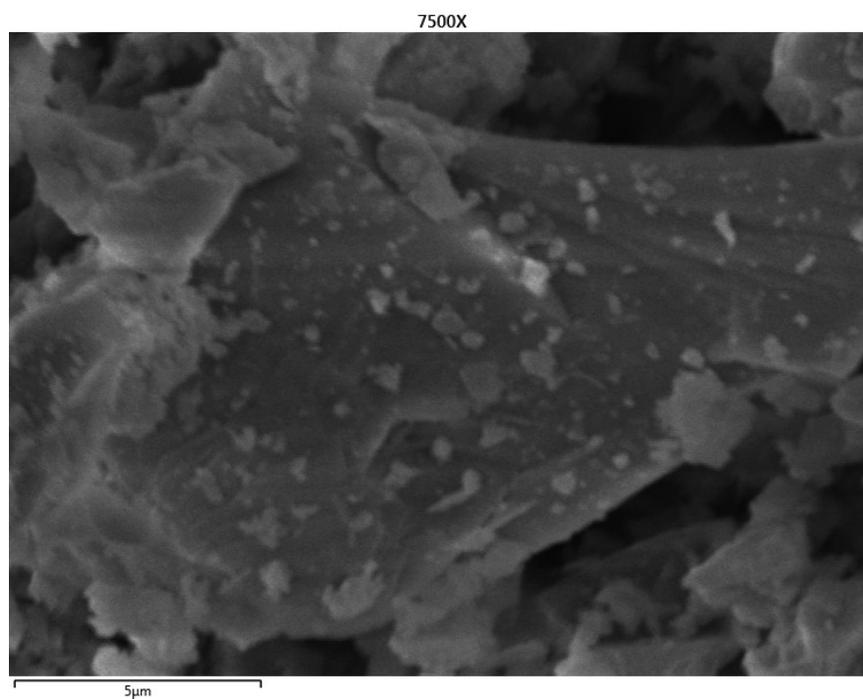


Figura 43 - Morfologia dos pós após recolha (ampliação de 7500X)

APÊNDICE B



Figura 44 - Aspeto dos "verdes" após prensagem



Figura 45 – Após sinterização a 1175 °C durante 30 min e com taxa de 10 °C/min



Figura 46 - Após sinterização a 1145 °C durante 45 min e com taxa de 10 °C/min

APÊNDICE C



Figura 47 - Aspeto da mistura (*feedstock*) logo após o arrefecimento



Figura 48 - Aspeto após granulação do *feedstock*



Figura 49 - Ensaio #1



Figura 50 - Ensaio #2



Figura 51 - Ensaio #3



Figura 52 - Ensaio #4