

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDRESSA ALVES BATISTA GONTIJO

**INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA DO MOLDE DE GESSO NA PRODUÇÃO DE
PEÇAS CERÂMICAS OBTIDAS POR COLAGEM DE BARBOTINA**

BELO HORIZONTE

2016

ANDRESSA ALVES BATISTA GONTIJO

**INFLUÊNCIA DA CONSISTÊNCIA DO MOLDE DE GESSO NA PRODUÇÃO DE
PEÇAS CERÂMICAS OBTIDAS POR COLAGEM DE BARBOTINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito para obtenção do título em Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana B. Palhares

BELO HORIZONTE

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

A minha família e amigos pela motivação, apoio e por entender a falta de tempo nos últimos meses.

A prof^a Luciana Boaventura Palhares pela orientação, paciência e ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

“Mas sedes fortes, e não desfaleçam as vossas
mãos, porque a vossa obra terá recompensa.”
(2 Crônicas 15:7)

“So roar, be fearless and go chase those
dreams.”
(Stana Katic)

RESUMO

A influência do molde de gesso na colagem de barbotina para produção de peças cerâmicas foi investigada. Moldes de gesso são materiais porosos, fáceis de moldar e são muito utilizados no processo de colagem de barbotina, onde uma suspensão aquosa da matéria prima em pó (barbotina) é vertida dentro do molde que absorve o excesso de água da suspensão formando uma camada fina do material sólido sobre as paredes do molde. Essa deposição no molde deve ser adequada para a produção de peças verdes com microestruturas homogêneas e com alta densidade que será determinante durante o tratamento térmico para se obter peças com baixa porosidade e com alta resistência mecânica. Moldes de gesso com consistências entre 50 e 80 foram fabricados para produzir peças cerâmicas que foram avaliadas quanto a microestrutura, porosidade e densidade. A medida que a consistência do molde aumentou, observou-se aumento da porosidade e aumento da taxa de colagem o que gerou peças com menores densidades.

Palavras-chave: Colagem de barbotina. Molde de gesso. Ardósia. Reciclagem.

ABSTRACT

The influence of the plaster mold in the slip casting for the production of ceramic pieces was investigated. Plaster molds are porous materials that are easy to mold and are widely used in the slip casting process where an aqueous suspension of raw material (the slip) is poured into the mold which absorbs excess water from the slurry forming a thin layer of the material solid on the walls of the mold. This deposition in the mold has to be appropriate for the production of green bodies with homogeneous microstructures and high density that will be determinant during the heat treatment to obtain pieces with low porosity and high mechanical resistance. Plaster molds with consistencies between 50 and 80 were manufactured to produce ceramic pieces that were evaluated for microstructure, porosity and density. As the mold's consistency increased, an increase in porosity and the velocity of wall formed in internal mold were observed, which generated lower density pieces.

Keywords: Slip casting. Plaster molding. Slate rock. Recycling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação da peça por colagem de barbotina. (1) Introdução da suspensão no molde de gesso. (2) Absorção de água pelo molde. (3) Retirada do excesso de suspensão do molde. (4) Retirada da peça do molde.....	13
Figura 2 - Mecanismo de entupimento (“clogging effect”) proposto.....	15
Figura 3 - Distribuição de tamanhos de poros.....	16
Figura 4- Dependência da adsorção de água e resistência a compressão (a seco) com a taxa de água/gesso usada na fabricação dos moldes.	16
Figura 5 - Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: Eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica	18
Figura 6 - Reação entre a superfície de um oxido metálico e moléculas de água.	20
Figura 7 - Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	21
Figura 8 - Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas.....	22
Figura 9 - Representação da clivagem ardosiana.	23
Figura 10 - Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para o poli (acrilato de amônio).	26
Figura 11- Amostra contendo poros abertos e fechados.....	27
Figura 12- Molde de gesso	32
Figura 13 - Peça sinterizada e a verde, respectivamente.	33
Figura 14 - Curva granulométrica do rejeito de ardósia.....	35
Figura 15 - Imagem obtida por MEV das partículas de rejeito de ardósia.	36
Figura 16 - Imagem obtida por MEV das partículas de rejeito de ardósia aglomeradas.....	36
Figura 17- Difratoograma de raios-X do pó de ardósia.....	38
Figura 18-Micrografias no MEV na superfície de consistências (A) 50, (B) 60, (C) 70 e (D) 80.	39
Figura 19- esquema representando a localização das fotos obtidas no MEV	41
Figura 20 - MEV para a consistência 50 nos pontos A, B, C e D	43
Figura 21 - MEV para a consistência 60 nos pontos A, B, C e D	43
Figura 22 - MEV para a consistência 70 nos pontos A, B, C e D	44
Figura 23 - MEV para a consistência 80 nos pontos A, B, C e D	45
Figura 24- MEV para a consistência 50 nos pontos A, B, C e D	47
Figura 25 - MEV para a consistência 60 nos pontos A, B, C e D	48
Figura 26 - MEV para a consistência 70 nos pontos A, B, C e D	48
Figura 27 - MEV para a consistência 80 nos pontos A, B, C e D	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de moldes de gesso convencionais	17
Tabela 2 - Composição mineralógica das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais.	24
Tabela 3 - Composição química média das ardósias cinzas da Província de Ardósias de Minas Gerais.....	24
Tabela 4 - Análise química qualitativa do pó de ardósia obtida por EDS.....	37
Tabela 5- Resultados de porcentagem de poros, densidade aparente e volume de poros obtidos pelo método geométrico.	40
Tabela 6- Resultados da porosidade obtida por análise de imagens.....	40
Tabela 7- Resultado da densidade aparente obtida pelo método geométrico para peças a verde.	41
Tabela 8- Resultados de porcentagem de poros obtidos nas peças a verde pelo método de análise de imagens.	42
Tabela 9- Densidade aparente das peças sinterizadas pelo método geométrico, Norma ASTM C373-88 e Arquimedes.	46
Tabela 10 - Resultados de porcentagem de poros obtidos pelo método de análise de imagens.	46
Tabela 11 - Resultados de porcentagem de poros obtidos pela Norma C373-88.....	47
Tabela 12- resultados para absorção de água pela Norma C373-88	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	11
2.1	Objetivos Específicos	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	Colagem de Barbotina	12
3.2	Moldes de gesso.....	15
3.3	Dispersões Coloidais.....	18
3.4	Cargas Superficiais	19
3.5	Dupla Camada Elétrica	20
3.6	Teoria da Estabilidade Aplicada a Sistemas Estabilizados.....	21
3.7	Ardósia.....	23
3.8	Poli (acrilato de amônio).....	25
3.9	Propriedades das Peças Obtidas.....	27
3.9.1	Porosidade	27
3.9.2	Densidade	29
4	METODOLOGIA	31
4.1	Caracterização do rejeito de ardósia	31
4.1.1	Distribuição granulométrica.....	31
4.1.2	Análise morfológica das partículas	31
4.1.3	Análise química elementar	31
4.1.4	Análise mineralógica.....	31
4.2	Caracterização do molde.....	32
4.2.1	Porosidade	32
4.3	Caracterização das peças.....	33
4.3.1	Peças verdes	33
4.3.2	Peças sinterizadas	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

5.1	Rejeito de Ardósia	35
5.1.1	Distribuição granulométrica.....	35
5.1.2	Análise morfológica das partículas	35
5.1.3	Análise química elementar	37
5.1.4	Análise mineralógica.....	37
5.2	Moldes de Gesso	38
5.2.1	Microestrutura	38
5.2.2	Porosidade	39
5.3	Peças produzidas.....	41
5.3.1	Peças a verde	41
5.3.2	Peças sinterizadas.....	46
6	CONCLUSÃO	50
7	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O processo de colagem de barbotinas é antigo e muito simples e pode ser aplicado para produção de peças cerâmicas tradicionais ou avançadas com formatos complexos, ocos ou sólidos. O processo consiste na preparação de uma suspensão de um pó cerâmico em um líquido que é vazada em um molde poroso de gesso. A estrutura porosa dos moldes de gesso será determinante nas propriedades e estrutura nas peças obtidas por colagem de barbotinas. A obtenção de corpos verdes com microestruturas homogêneas é um objetivo importante dos processos cerâmicos, pois isso afetará o comportamento da peça na sinterização e suas propriedades finais (PALHARES, 2016).

O gesso é uma importante matéria prima para a indústria cerâmica não apenas como material para a fabricação de moldes, mas por ser muito usado como material de construção, é um material poroso, frágil, de fácil moldagem e de baixo custo, sendo assim o mais escolhido para a fabricação de moldes para colagem (ZENDRON et al, 2000).

No processo de colagem e barbotina a velocidade de absorção de água e a qualidade final de acabamento das peças coladas dependem da distribuição de tamanho dos poros dos moldes de gesso.

Dentre as matérias primas escolhidas para realizar o processo de colagem a ardósia foi selecionada considerando que o Brasil é o segundo maior consumidor e comprador mundial de ardósia. Associada com essa produção está a grande quantidade de rejeitos produzidos. Estima-se que as pilhas de bota-fora acumulem de 80 a 100 milhões de toneladas de rejeitos/resíduos de ardósia, material que tem baixo valor agregado e sem aplicação atualmente (ABIRROCHAS, 2013).

No presente trabalho, moldes de gesso com consistências (relação água/gesso) variando de 50 a 80 foram produzidos e estudados quanto a sua influência nas características das peças produzidas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosidade (análise de imagens e por imersão).

2 OBJETIVOS

Analisar o efeito da consistência do molde de gesso nas características das peças cerâmicas obtidas por colagem de barbotina.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar as características físicas dos moldes obtidos: porosidade, densidade e volume de poros dos moldes;
- Produzir peças via colagem de barbotinas nos diferentes moldes de gesso;
- Avaliar a influência das consistências 50, 60, 70 e 80 dos moldes nas características finais das peças obtidas;
- Avaliar as características físicas das peças a verde e após sinterização das peças obtidas via colagem de barbotinas: porosidade, densidade e absorção de água.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Colagem de Barbotina

A colagem de barbotina é um dos processos mais antigos e amplamente aplicado na produção de peças cerâmicas por ser considerado um processo de baixo custo e simples além das vantagens de produzir peças de formas complexas, com paredes finas e uniformes e moldes mais baratos (XU, et al, 2013; HANIFI et al, 2011; PALHARES, L. B. et al, 2016; KAKADE et al, 2011). É descrita como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, pelo molde absorvente. A técnica tem sido revelada como método poderoso para obter compósitos com multicamadas próxima da densidade teórica (MORENO et al,1989).

O processo se assemelha ao processo de filtração, onde uma suspensão de pó a base de um solvente (barbotina) é vertida para um molde de gesso, criando forças capilares, que juntamente com a porosidade absorvem o solvente da suspensão. Depois do tempo decorrido a massa compacta será formada no molde. (XU et al, 2013)

Para a preparação da barbotina devem-se levar em conta as características do pó a ser utilizado, pois ela precisa estar bem dispersa para que as propriedades das peças não fiquem aquém do desejado, gerando peças defeituosas. Os parâmetros de controle são as proporções e dispersões dos componentes na barbotina, a reologia durante o preenchimento do molde, a velocidade da colagem, a densidade e a força de rendimento da colagem, o fluxo do escoamento, a contração e a libertação da peça do molde, a força e resistência mecânica do produto retirado e o acabamento da superfície de corte (REED, 1995). O processo envolve ligantes, dispersantes e plastificantes para controlar a viscosidade da barbotina (XU et al, 2013).

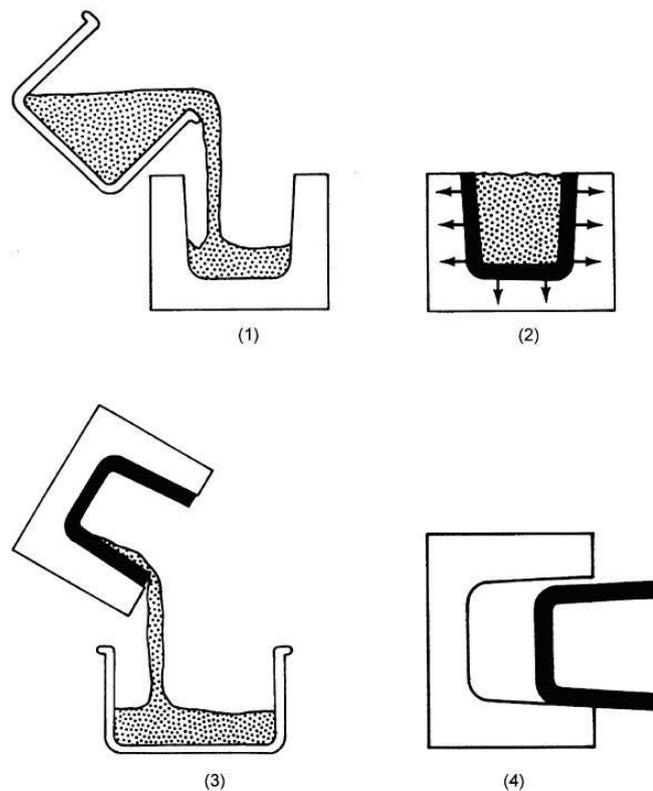
Para que as peças tenham uma qualidade satisfatórias uma série de passos devem ser rigorosamente seguidos para a fabricação de peças pela técnica de colagem. São elas (PALHARES, 1997):

- a) Preparação de uma mistura com material em pó e líquido formando uma suspensão chamada barbotina;
- b) Vazamento da suspensão em um molde poroso de gesso e absorção pelo molde de uma parte do líquido da suspensão. Uma camada de material é formada contra a superfície do molde;

- c) Interrupção do processo de colagem quando a camada suficiente tenha sido formada. Isto é realizado através da retirada do excesso de suspensão da cavidade;
- d) Secagem do material no molde para manuseio adequado;
- e) Remoção do objeto sólido do molde;
- f) Secagem e Sinterização.

A Figura 1 mostra a formação da peça através da colagem por barbotina em molde de gesso.

Figura 1 - Formação da peça por colagem de barbotina. (1) Introdução da suspensão no molde de gesso. (2) Absorção de água pelo molde. (3) Retirada do excesso de suspensão do molde. (4) Retirada da peça do molde



Fonte: RICHERSON, 1992.

A obtenção de corpos verdes com microestruturas homogêneas é essencial para o comportamento da peça na sinterização e nas suas propriedades finais (FERREIRA e OLHERO, 2002).

No processo de colagem de barbotina, a separação de partículas por tamanho (ou densidade) pode ocorrer por dois mecanismos diferentes de segregação: (i) sedimentação das partículas mais grosseiras (mais densas); (ii) entupimento do molde pelas partículas mais finas (mais leves).

A primeira é determinada pela força da gravidade, que por muitos anos foi dada como a principal causa da segregação das partículas. Já o segundo, o efeito de entupimento (*clogging effect*), não era tido como responsável por essas segregações. Esse efeito se refere ao entupimento da massa (na parede do molde) pelas partículas finas, que formam uma camada de empacotamento adjacente a superfície do molde (FERREIRA, 1998).

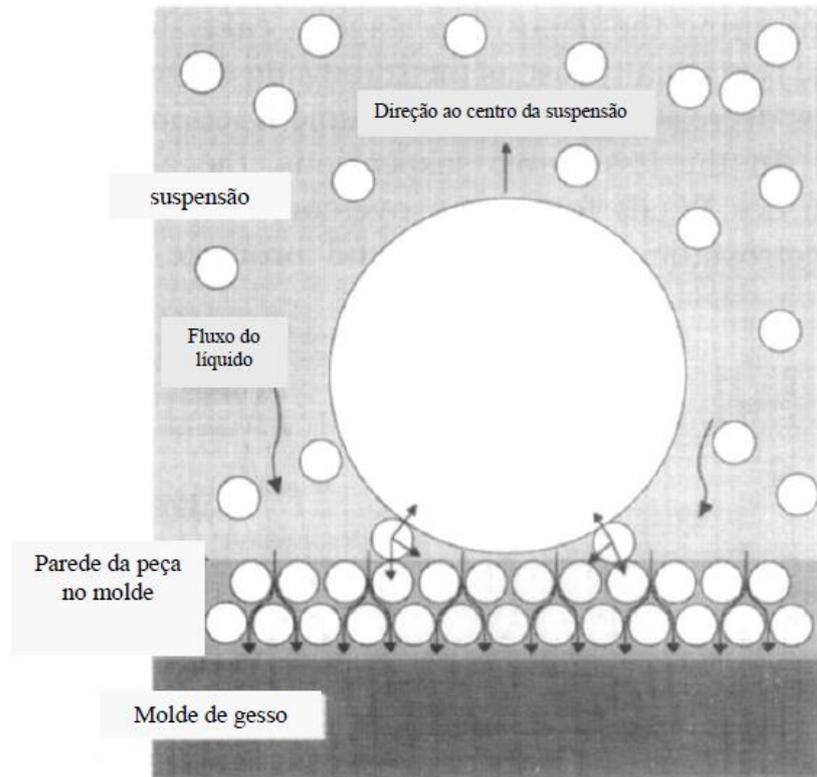
Ferreira (1998) demonstrou que o efeito de entupimento foi o principal mecanismo na segregação de massa que ocorreu durante a colagem de SiC (carbeto de silício) bimodais. Um modelo mais aceitável foi proposto a fim de explicar os dados que ele obteve.

Segundo esse modelo, foi possível concluir que os dois mecanismos operam de forma simultânea. A força gravitacional predominava quando se tratava de partículas grandes, ocorre na posição vertical e tem seu efeito diminuído com o aumento de carga de sólidos e das forças de atração entre as partículas suspensas, mas ocorria o oposto quando se tratava de partículas pequenas, onde ocorre o efeito de entupimento, que acontece em qualquer direção paralela ao fluxo de líquido, sendo afetada principalmente pela carga dos sólidos, tamanho de partículas magnitude e natureza das forças de interação (geralmente controlado pela adição de dispersantes).

As partículas mais finas têm um menor momento de inércia e com isso são mais facilmente transportadas pelo fluido. Com isso elas são as primeiras a serem depositadas, podendo passar por debaixo das partículas mais grossas na interface do molde/suspensão e empurrar para dentro do molde com a camada consolidada agindo como uma peneira (Figura 2).

Para suspensões bem dispersas e com baixa porcentagens de sólidos, a alta fluidez e as baixas taxas de deposição promovem a segregação de massa promovendo a sedimentação e entupimento levando a um empacotamento não uniforme das partículas na superfície do molde. Com alta porcentagem de sólidos, a viscosidade da suspensão é suficientemente alta para impedir o rearranjo de partículas e segregação, além do escapamento das bolhas de ar aprisionadas. Consequentemente, um grau de empacotamento menor deve ser esperado (FERREIRA, 1998).

Figura 2 - Mecanismo de entupimento (“clogging effect”) proposto.



Fonte: FERREIRA, 1998.

3.2 Moldes de gesso

O material mais comum usado na colagem de barbotina para obtenção de molde poroso é a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a água:

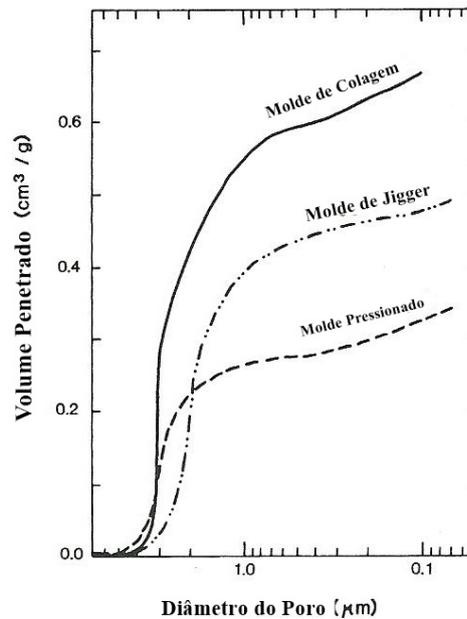


O uso dessa tecnologia deve-se a habilidade de fabricar moldes com superfície lisa e detalhada, alta porosidade final com poros do tamanho de microns, baixo tempo de sedimentação, pequena expansão dimensional (0,17%), endurecimento que auxilia a liberação a partir de diversos modelos e seu custo relativamente baixo (REED, 1995).

A partir da Equação 1 a taxa em massa de água/gesso necessária para hidratação da gipsita é 18,6/100. A faixa de 60/100 até 80/100 é usada para confecção dos moldes de gesso. Água aquecida pode ser usada para obter um molde com uma estrutura mais consistente. Durante o endurecimento uma rede interconectada de cristais de gesso em forma de agulhas e placas é formada dando ao molde resistência. Moldes com tamanho de poros máximo de aproximadamente $5\mu\text{m}$ e porosidade residual de 40-50% são formados após secagem como

mostrados na Figura 3. A alta taxa água/gesso usada industrialmente em moldes produzidos para o processo de colagem permite obter alta porosidade e um tamanho de poros ligeiramente maior que aumenta a absorção de água, mas com menor resistência (Figura 3) (REED, 1995).

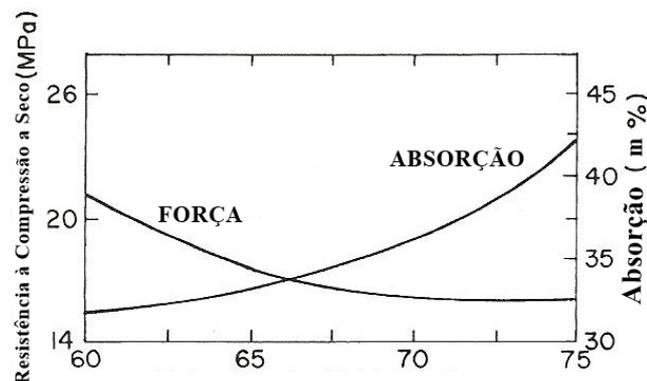
Figura 3 - Distribuição de tamanhos de poros



Fonte: REED, 1995

O tempo de secagem e a estrutura de poros do molde de gesso depende da temperatura, a quantidade de eletrólitos na água e da intensidade e tempo de mistura. Essas variáveis devem ser controladas para se obter moldes com comportamento adequado durante a colagem. A velocidade de absorção de água e a qualidade final das peças dependem da distribuição de tamanho dos poros nos moldes de gesso (ZENDRON et al, 2000).

Figura 4- Dependência da adsorção de água e resistência a compressão (a seco) com a taxa de água/gesso usada na fabricação dos moldes.



Fonte: REED, 1995

Os moldes produzidos são secos em estufa. A evaporação de água ocorre rapidamente. Superaquecimento acima de 40°C podem causar a desidratação e devem ser evitadas. O molde deve apresentar 15%, ou menos, de água para prevenir a forte absorção quando a barbotina estiver em contato com a superfície do molde no início da colagem. Após cada ciclo de colagem a quantidade de água no molde aumenta e a taxa de colagem irá reduzir na próxima. Depois de um certo número de colagens a taxa de colagem torna-se tão baixa e a quantidade de água no molde deve ser retirada através de nova secagem (REED, 1995).

As limitações dos moldes de gesso são sua baixa resistência a compressão quando parcialmente saturado com água, erosão devido a sua baixa resistência a abrasão, uma significativa solubilidade em água, sua baixa resistência ao choque térmico e um potencial a dessecação da gipsita quando aquecida acima de 40°C durante a secagem, como indicado na Tabela 1. A vida dos moldes de gesso é baixa quando são usadas suspensões ácidas ou com álcool como solvente. Desmoldantes como alginatos, talco e papel são algumas vezes aplicadas na superfície do molde para facilitar a separação das partes coladas durante a secagem (REED, 1995).

Moldes porosos poliméricos têm sido desenvolvidos e combinam alta porosidade, resistência mecânica relativamente alta e boa elasticidade para aplicação em colagem com pressão.

Tabela 1 - Propriedades de moldes de gesso convencionais

Solubilidade em água 25°C (g/L)	2,6
Resistência a tração (seco, MPa)	3
Resistência a compressão (MPa)	
Seco	14
Úmido	7
Expansão térmica (mm/mm/K)	155
Dessecação	Desidrata em ar seco

Fonte: Reed, 1995

3.3 Dispersões Coloidais

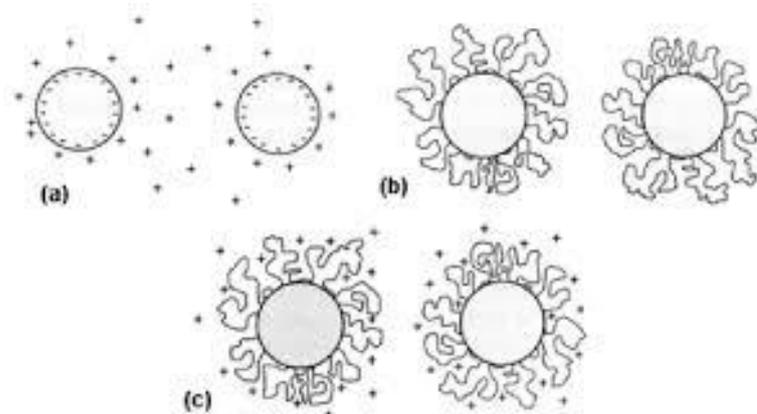
Em uma suspensão coloidal a dispersão das partículas representa um desafio já que a tendência a aglomeração sempre estará presente devido à presença das forças de Van der Waals, que colidem devido ao movimento browniano, levando à separação do meio líquido. Logo, a dispersão é efetiva se essa força é contrabalanceada por outra força de mesma intensidade e sentido contrário, ou seja, a força repulsiva, impedindo assim que ocorra formação de aglomerados (PASHLEY and KARAMAN, 2004; PANDOLFELI et al, 2000).

Suspensões dispersas apresentarem baixa viscosidade, permitem a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo, reduzindo os custos envolvidos nas etapas posteriores de eliminação da água das suspensões. Ao mesmo tempo, as partículas encontram-se individualizadas e, por isso, são pouco influenciadas pela força da gravidade, permitindo que as suspensões permaneçam homogêneas e estáveis por um maior período.

Essas suspensões geralmente geram compactos com alta densidade a verde e microestrutura homogênea, devido a um bom empacotamento das partículas, com isso os corpos apresentam baixas retrações de secagem e de queima, essa característica facilita o controle dimensional das peças, que é uma das exigências para uma peça cerâmica.

A interação repulsiva, ou a forma de dispersar as partículas suspensas em um meio líquido (Figura 5) pode ser proveniente de três mecanismos: dispersão eletrostática, estérica e eletroestérica (REED, 1995; PASHLEY and KARAMAN, 2004; PANDOLFELI et al, 2000).

Figura 5 - Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: Eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica



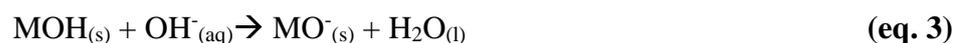
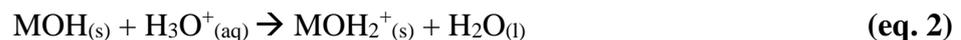
Fonte: PANDOLFELI, et al, 2000.

3.4 Cargas Superficiais

A superfície externa dos cristais é o defeito cristalino que causa maior distúrbio na estrutura, deste modo, apresenta elevada energia por unidade de área. Esta energia está associada à exposição dos planos cristalográficos e a presença de um grande número de ligações com estabilidade relativamente baixa, o que leva, por exemplo, alguns óxidos a sofrerem hidroxilação ou hidratação superficial espontaneamente quando colocados em água (CALLISTER, 2008).

Pós cerâmicos apresentam elevada área superficial e tem relativamente baixa solubilidade em água, e a superfície química tende a controlar o comportamento das suas cargas. A superfície de uma partícula pode tornar-se carregada pela (1) dissociação de íons na superfície do material, (2) uma reação química entre a superfície e o meio líquido mudando a composição da superfície, (3) absorção preferencial de um aditivo específico ou íons impuros da solução química adjacente a partícula (REED, 1995).

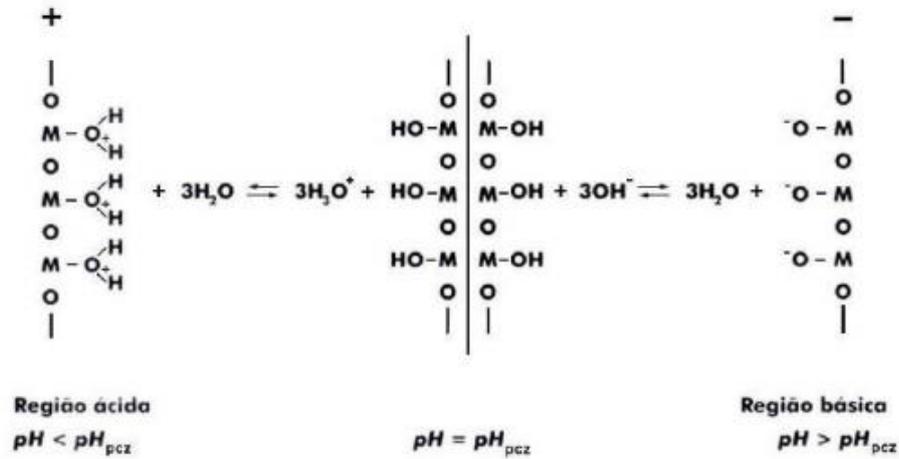
No caso dos óxidos, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas, responsáveis pelo mecanismo eletrostático de dispersão, é o resultado da reação dos grupos (-OH) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-). Por isso esse processo depende do pH da suspensão, como mostra as equações:



Onde M representa íons metálicos do óxido em questão (p.e. Al^{3+} , Si^{4+}), aos quais os grupos hidroxila superficiais são quimicamente ligados. (PANDOLFELI, 2000.)

Se o meio aquoso tiver pH básico, a reação da superfície com os íons hidroxila predomina e, por isso, a carga total da partícula é negativa, como mostra a Figura 6. Mas caso tenha pH ácido, a situação se inverte e a partícula adquire carga total positiva. (PANDOLFELI, 2000.)

Figura 6 - Reação entre a superfície de um oxido metálico e moléculas de água.



Fonte: PANDOLFELI, 2000.

O surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ_0) que poderá ser positivo, negativo ou nulo. Esse potencial é responsável pela atração de íons de carga contrária presentes na solução ao seu redor e ainda desempenha um papel importante nos mecanismos de estabilização (PANDOLFELI, 2000).

3.5 Dupla Camada Elétrica

Quando duas fases são postas em contato, existe a tendência de alguns constituintes com cargas (íons ou elétrons) serem atraídos em diferentes graus na direção das duas fases, se orientando seletivamente, de acordo com os dipolos moleculares das mesmas (HUNTER, 1981).

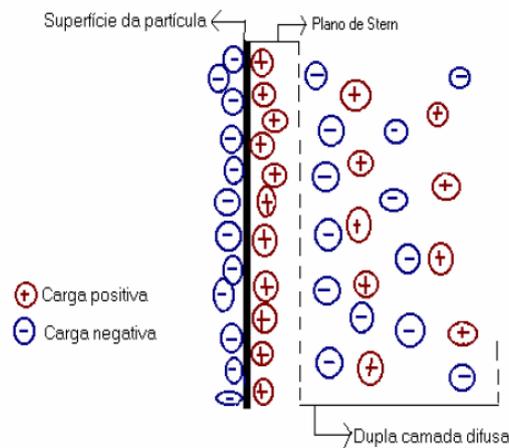
O modelo de Stern postula a formação de uma monocamada de contraíons (inertes eletrólitos que tem cargas opostas a carga da superfície) que são fortemente absorvidas sobre a superfície e uma dupla camada difusa em que a concentração de íons diminui à medida que a distância da superfície aumenta (GUIMARÃES, 2008). Uma representação esquemática da dupla camada elétrica é mostrada na Figura 7.

Quando uma partícula se move entre o líquido, a camada Stern e parte da camada difusa se movem rapidamente e aleatoriamente junto com a partícula formando uma nuvem iônica (movimento browniano). O potencial desse plano de cisalhamento é referido como potencial

zeta e indica o gradiente do potencial elétrico onde a o potencial da superfície é constante. O potencial zeta no ponto isoelétrico é zero (GUIMARÃES, 2008).

Os contraíons tem uma grande influência na dupla camada difusa. Aumentando as concentrações de contraíons reduz a espessura da dupla camada elétrica e o potencial zeta. A carga da superfície, se torna então uma função de pH, a concentração de outros íons específicos absorvidos e a força iônica da suspensão (LAMAS, 2008).

Figura 7 - Representação esquemática da dupla camada elétrica



Fonte: LAMAS, 2008.

3.6 Teoria da Estabilidade Aplicada a Sistemas Estabilizados

Os pós em suspensão em um líquido se aglomeram espontaneamente a não ser que estejam devidamente desfloculados, seja criando dupla camadas que vão se repelir ou impedindo fisicamente a aproximação de partículas devido ao impedimento estérico de moléculas absorvidas. Cargas elétricas podem estabilizar suspensões em líquidos polares (REED, 2005).

A interação entre duas partículas com duplas camadas de cargas iguais foi examinada por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek, e as teorias combinadas são referidas como a teoria DLVO. A força motivadora para coagulação é a força atrativa de Van der Waals, que é uma função da constante dielétrica do meio e a massa e a separação das partículas. A repulsão é promovida pela interação entre duas camadas elétricas (REED, 1995).

Uma equação geral para descrever essa interação (V_T) engloba o somatório das forças de atração e repulsão (LINS e ADAMIAN, 2000).

$$V_T = V_A + V_R \quad (\text{eq. 4})$$

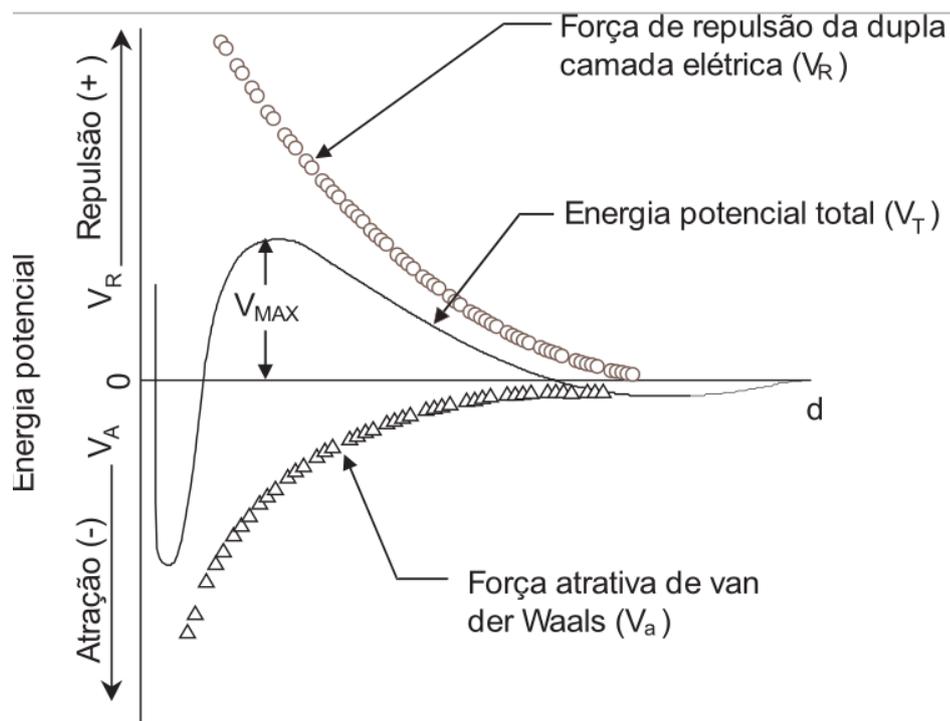
Onde:

V_T é a energia potencial total, V_A é representado pelas forças atrativas de Van der Waals, V_R é representado pelas forças de repulsão eletrostática, estérica ou outras.

A força atrativa está sempre presente devido a tendência das partículas de estarem em contato entre si pela força de van der Waals. A força repulsiva pode ser gerada por dois diferentes mecanismos gerais. Um é a repulsão eletrostática, como resultado do desenvolvimento de uma dupla camada elétrica ao redor de cada partícula mediante a dispersão de um pó em um líquido polar. Isso produz uma força repulsiva a qual diminui com o aumento da separação entre as partículas. A outra é estabilização polimérica, onde a estabilidade é conferida através das longas cadeias poliméricas que são absorvidas na superfície das partículas. A estabilidade da suspensão é conseguida quando as forças repulsivas são fortes o suficiente para dominar sobre as forças atrativas de van der Waals (MORENO, 1992).

A teoria DLVO pode ser representada pelo gráfico na figura 8 que mostra a separação entre partículas em função da energia de interação.

Figura 8 - Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas.



Fonte: SHAW, 1975

A energia total da curva é mostrada na Figura 8 e para a estabilização eletrostática pode-se observar que uma potente barreira previne o contato entre as partículas, um mínimo primário (reduzidas distâncias de separação entre partículas) no qual partículas aglomeradas são ligadas e a um mínimo secundário (longas distâncias de separação entre as partículas), nem sempre presente, que pode proporcionar alguma estabilização por meio de um filme líquido entre as partículas (MORENO, 1992).

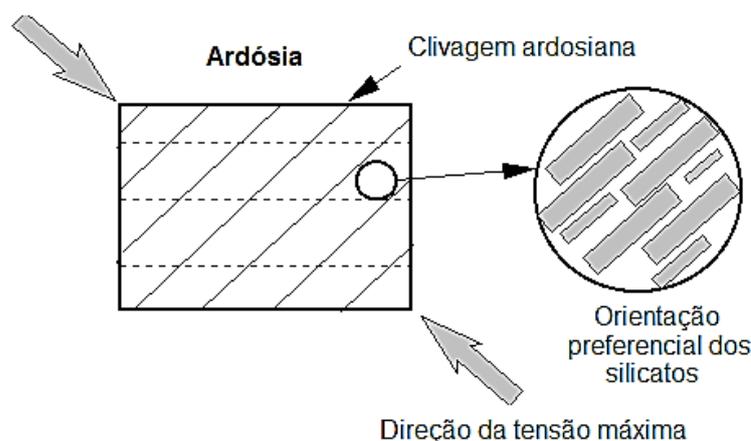
A adição de polímeros com a formação de uma camada polimérica na superfície das partículas pode fazer com que ocorra a eliminação do mínimo primário além de promover um aumento da repulsão em função do decréscimo da separação entre as partículas. Isso é justificado devido à grande dificuldade da interpenetração nas cadeias poliméricas (GUIMARÃES, 2008).

3.7 Ardósia

A ardósia é uma rocha metamórfica, que apresenta baixo grau de metamorfismo, foliação tabular perfeita, constituída de material muito fino, semelhante aos de argilas (CASTRO, 2013; SANTOS et al, 2013).

A foliação é a presença de planos preferenciais de partição paralelos, que definem um tipo específico de clivagem, denominada clivagem ardosiana (CHIODI FILHO; RODRIGUES, 2009). A facilidade de divisão ao longo dos planos de partição está representada na Figura 9.

Figura 9 - Representação da clivagem ardosiana.



Fonte: YKONLINE, 2015

São amplamente usadas na construção civil em ambiente internos e externos devido as suas propriedades físicas, tais como alto grau de dureza, baixa porosidade, alta resistência mecânica, clivagem preferencial que facilita a obtenção de placas, além de apresentarem baixo custo (SILVA, 2015).

A composição mineralógica das ardósias consiste essencialmente de quartzo e minerais sílico-aluminosos, tais como a mica branca (sericita), a clorita e a grafita. A variedade de coloração é derivada da composição química, sendo, geralmente a cor preta atribuída ao grafite, a vermelha e roxa ao óxido de ferro e a verde à clorita (WICANDER; MONROE, 2011).

Chiodi Filho, Rodrigues e Artur (2003) caracterizaram as ardósias extraídas da denominada Província de Ardósia de Minas Gerais, considerada o principal jazimento mundial. A tabela 2 a seguir mostra a composição mineralógica das ardósias dessa região, classificadas por coloração.

Tabela 2 - Composição mineralógica das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais.

Minerais (%)	Ardósia		
	Negra	Cinza	Verde
Quartzo	24-26	26-30	30-32
Mica branca	31-33	32-34	34-36
Clorita	20-23	18-20	18-20
Feldspato	12-15	12-15	14-15
Carbonato	3-5	2-3	0,5-1
Óxido de ferro	2-3	2-3	2-3
Material Carbonoso	0,5-1	0,2-0,6	<0,1

Fonte: CHIODI FILHO; RODRIGUES; ARTUR, 2003.

A composição química média das ardósias do zoneamento cromático cinza, que foi selecionado para este estudo, está descrita na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química média das ardósias cinzas da Província de Ardósias de Minas Gerais.

Ardósia cinza - Composição química (porcentagem em peso)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CO ₂	TiO ₂	C	P ₂ O ₅
62,85	15,47	4,57	3,77	2,82	1,86	1,72	0,91	0,79	0,28	0,16

Fonte: Adaptado de CHIODI FILHO; RODRIGUES; ARTUR, 2003

A extração de ardósia pode ser realizada a céu aberto ou em minas subterrâneas, sendo a primeira mais comum. Segundo González (1992) quanto maior a profundidade maior a

quantidade de resíduos, com isso, maior o custo com a retirada e destinação das camadas superiores.

A extração e corte da ardósia gera uma quantidade significativa de resíduos na forma de lama, que são compostos de rocha moída, água e lubrificantes (SANTOS et al., 2013). Esses resíduos ficam nos chamados ‘bota-foras’, que se constituem de pilhas de toneladas de rejeitos de ardósia causando problemas ambientais, como danos a vegetação do local utilizado como depósito e podendo chegar em cursos d’água (SILVA, 2015).

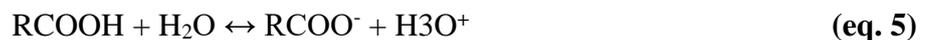
O Brasil está entre os maiores produtores e exportadores mundiais de rochas ornamentais. Em 2014, o Brasil produziu cerca de 10 milhões de toneladas, das quais 6,6 milhões ficaram no mercado interno e 3,4 milhões foram exportadas. Estima-se que 7% dessa produção seja de ardósia, e que a geração de resíduos compreende 25% da produção, totalizando assim em 175 mil de toneladas de rejeito (SENADO FEDERAL, 2016).

Vários autores (Palhares et al, 2012; Freitas, 2012; Oliveira, et.al., 2001; Dos Santos, et.al, 2013, MICAPEL) vem tentando utilizar a ardósia em diversas aplicações a fim de encontrar um uso e agregar valor a esses rejeitos.

3.8 Poli (acrilato de amônio)

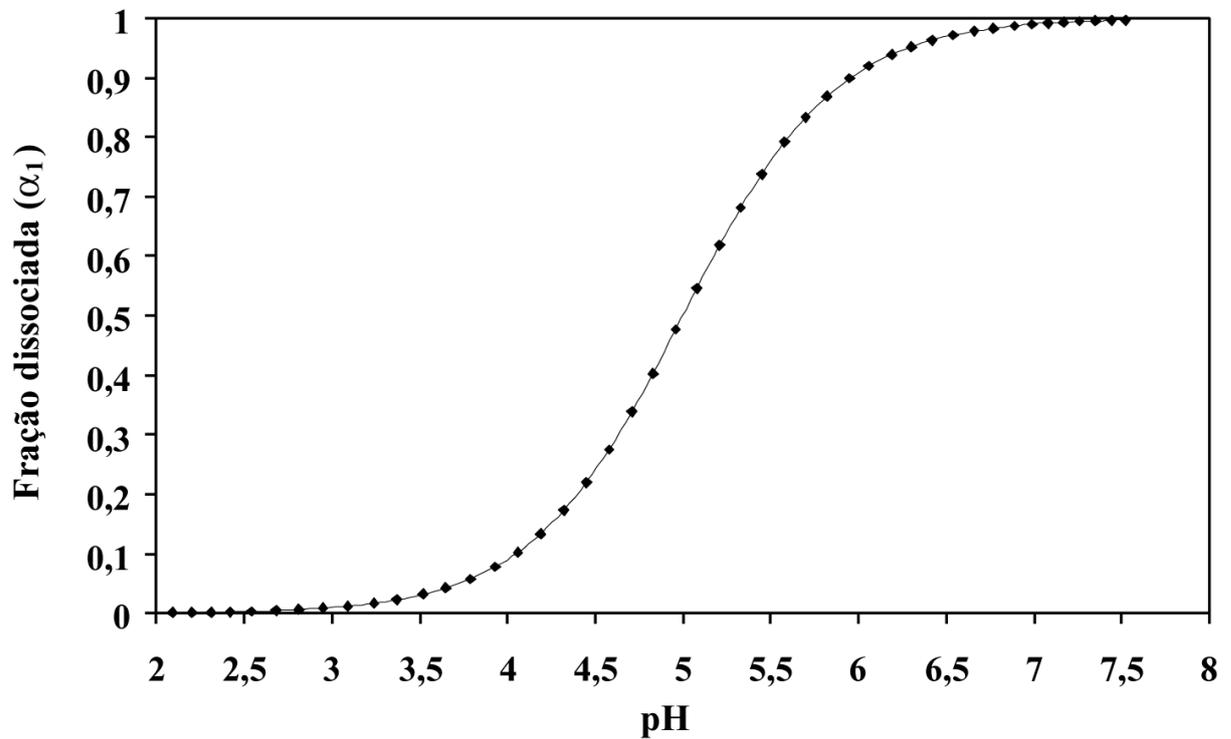
Por ser um polieletrólito formado a partir da reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio o poli (acrilato de amônio) [PAA (NH₄)] é bastante utilizado par garantir com que as dispersões sejam mais estáveis. O grau de dissociação dos grupos carboxílicos presentes ao longo da macromolécula varia em função das condições do solvente como pH e força iônica do meio (BRITO et al, 2005).

A dissociação do poli (acrilato de amônio) ocorre segundo a reação:



Brito et al (2005) mostra que a dissociação aumenta com o aumento do pH e da redução da força iônica do meio, conforme a Figura 10 a fração dissociada é praticamente nula para valores inferiores a 3,5, mas o aumento do pH eleva o grau de dissociação, gerando uma fração de grupos funcionais dissociados de quase 100% acima do pH 7.

Figura 10 - Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para o poli (acrilato de amônio).



Fonte: Brito et al, 2005.

A distribuição de cargas na superfície das partículas também corresponde a um dos fatores que controla e limita a eficiência de adsorção do poliácrlato. Existe uma maior afinidade dos dispersantes aniônicos por partículas com superfícies carregadas positivamente. A presença de grupos superficiais carregados negativamente causará a repulsão, dificultando a aproximação e ancoramento dos grupos carboxílicos sobre a superfície da partícula (GARRIDO et al, 2006).

Existe uma quantidade ideal de dispersante. Dispersante em excesso pode se comportar como aglutinante e com isso as peças aderem ao molde e não se consegue extraí-las. (CATAFESTA; ANDREOLA, et al, 2007)

3.9 Propriedades Físicas

3.9.1 Porosidade

Na maioria das técnicas de produção de materiais cerâmicos a matéria prima se encontra na forma de pó. Após a compactação dessas partículas na forma desejada, ocorrerá a formação de poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o tratamento térmico posterior espera-se que estes poros sejam eliminados em sua maioria, todavia, com frequência esse processo de eliminação de poros é incompleto e ficará alguma porosidade residual. Apesar de em algumas ocasiões esses poros serem desejados, na grande maioria não são pelo fato de causarem queda da resistência mecânica nos materiais (CALLISTER, 2008).

Tem-se dois tipos de poros, poros abertos que são poros que se formam na superfície do material e estão em contato com o exterior podendo conduzir material entre o interior e o exterior da estrutura, como, por exemplo, a umidade. Eles são mais prejudiciais à resistência mecânica, uma vez que muitas fraturas têm início em falhas estruturais superficiais, tais como poros. E poros fechados que são os poros que não são conectados com a superfície, mesmo que sejam conectados internamente, podem ser resultados do fechamento de poros abertos, devido a sinterização ou pela evolução de gases da fase sólida e estes gases não serem capazes de sair da estrutura.

Figura 11- Amostra contendo poros abertos e fechados.



Fonte: (SILVA)

Por causa da sua importância para alguns produtos cerâmicos, a porosidade é representada através de determinados parâmetros.

- a) Absorção de água: ao entrar em contato com líquidos a estrutura tende a absorvê-los devido a forças de capilaridade. É determinada segundo a norma ASTM C373- 88 (2006), através dos passos:
- 1) A amostra deve ser seca a 150° e depois pesada. A massa seca (D).
 - 2) As amostras devem ser colocadas num bequer com água e fervidas por 5h a 150°. Ficando de molho por mais 24h.
 - 3) Retirar o excesso de água e então pesar, massa da amostra úmida. (M)
 - 4) A absorção de água é calculada através da fórmula:

$$A = \frac{M-D}{D} \times 100 \quad (\text{eq. 6})$$

Onde D é a massa da peça totalmente seca, e M é a massa após a imersão em água.

- b) Porosidade aparente: é o percentual volumétrico de porosidade aberta existente na amostra. É obtida através da norma ASTM C373- 88 (2006):
- 1) A amostra deve ser seca a 150° e depois pesada. A massa seca (D).
 - 2) As amostras devem ser colocadas num bequer com água e fervidas por 5h a 150°. Ficando de molho por mais 24h.
 - 3) As amostras são pesadas submersas em água, massa submersa (S) e fora da água, levemente secas, massa úmida (M).
 - 4) A porosidade aparente (P) é calculada através das fórmulas:

$$V = M - S \quad (\text{eq. 7})$$

$$P = [(M - D)/V] \times 100 \quad (\text{eq. 8})$$

Onde V é o volume.

A porosidade também pode ser obtida através do software ImageJ, neste programa, uma imagem deve ser transformada para uma imagem binária por limiarização antes da análise. O valor limite é definido manualmente para cada imagem no ImageJ (TAJIMA; KATO, 2011). Para calcular a porosidade é usada uma ferramenta do ImageJ chamada jPOR, ao acessar esta

ferramenta uma caixa de comando de limiarização (*threshold*) se abre onde é possível se ajustar o nível de limiarização manualmente para refinar a seleção da porosidade. Quando este ajuste tiver satisfatório para o operador então o programa irá executar o cálculo dos pixels que foram limiarizados (GROVE; JERRAM, 2011).

Harimkar e Dahotre (2008) usaram o ImageJ para calcular as dimensões da fratura (ou seja, defeitos e fissuras) a laser na superfície modificada de cerâmica/alumina, enquanto Mertens e Elsen (2006) utilizaram a análise de imagem para determinar a distribuição do tamanho de grãos de areia.

3.9.2 Densidade

A densidade de um sistema de partículas é a massa por unidade de volume das peças e interstícios. A densidade de uma peça é a razão massa/volume. Quando as partículas são não porosas, a densidade da peça é referida como a densidade final e é a densidade média das fases sólidas que as constituem (REED, 1995).

O volume final é o volume das fases sólidas. Para determinada partícula porosa dispersa num fluido, o volume aparente é o volume de sólidos e dos poros inacessíveis (volume de fluido deslocado). O volume da partícula é o volume de sólidos e toda porosidade. Cada um desses específicos volumes pode ser usado para definir a densidade teórica (ρ_p), aparente e bulk das partículas (REED, 1995). As equações a seguir mostram como calcular essas densidades:

a) Densidade teórica (ρ_t):

$$\rho_t = \frac{m}{V_s} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde ρ_T é a densidade teórica, m a massa e V_s é o volume da fase sólida.

b) Densidade Bulk (ρ_b):

$$\rho_b = \frac{m}{V_t} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde ρ_B é a densidade bulk e V_t o volume aparente.

c) Densidade aparente (ρ_a):

$$\rho_A = \frac{\rho_B}{\rho_T} \times 100 \quad (\text{eq. 11})$$

3.9.2.1 Métodos para medir a densidade

a) Método geométrico: A densidade (ρ) de um material é, por definição, a razão entre sua massa (m) e o volume (V) ocupado.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{eq. 12})$$

b) Método de Arquimedes ou Gravimétrico:

Para esse método são utilizados os passos a seguir (SILVA):

- 1) A amostra é pesada;
- 2) A amostra é colocada em um porta amostra e mergulhada em água. O peso dela suspensa e mergulhada é medido;
- 3) A densidade é dada pela expressão

$$\rho = \frac{\rho_{ag} P_a}{P_a - P_i} \quad (\text{eq. 13})$$

Onde ρ_{ag} é a densidade da água, P_A é o peso da amostra seca e P_I é o peso da amostra imersa em água.

4 METODOLOGIA

O trabalho experimental foi dividido em três partes principais: caracterização do pó do rejeito de ardósia, caracterização do molde de gesso, caracterização das peças cerâmicas obtidas.

4.1 Caracterização do rejeito de ardósia

O rejeito de ardósia usado neste trabalho foi cedido pela empresa Micapel Slate, localizada na cidade de Pompéu, em Minas Gerais, este rejeito foi tratado, moído e peneirado.

4.1.1 Distribuição granulométrica e moagem

Para levantamento da distribuição do tamanho das partículas do rejeito realizou-se a moagem em moinho de bolas, peneiramento a úmido na peneira de $37\mu\text{m}$ e granulometria a laser no equipamento Cilas, modelo 1090.

4.1.2 Análise morfológica das partículas

Foi realizada a análise morfológica no microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca SHIMADZU e modelo SSX-550. Para o ensaio, foi preparada uma solução do pó de ardósia em água com dispersante. Após agitação da solução por 24 horas, uma gota desta foi depositada no porta-amostra e seca em estufa. Em seguida, foi realizada a metalização da superfície com ouro para realização da microscopia.

4.1.3 Análise química elementar

A composição química qualitativa da amostra foi determinada utilizando-se o detector de energia dispersiva (EDX), acoplado ao MEV. O resultado compreende a média da composição de 5 pontos.

4.1.4 Análise mineralógica

O rejeito foi caracterizado quanto à composição mineralógica por difração de Raios-X (DRX) em equipamento SHIMADZU XRD-7000, com o objetivo de se identificar a composição e as respectivas estruturas cristalinas dos compostos. Foram adotadas as seguintes condições de análise: velocidade de escaneamento = $2^\circ/\text{min}$ e varredura $2\theta = 3$ a 85° . As fases cristalinas presentes foram identificadas em caráter qualitativo, segundo o software PCPDFWIN.

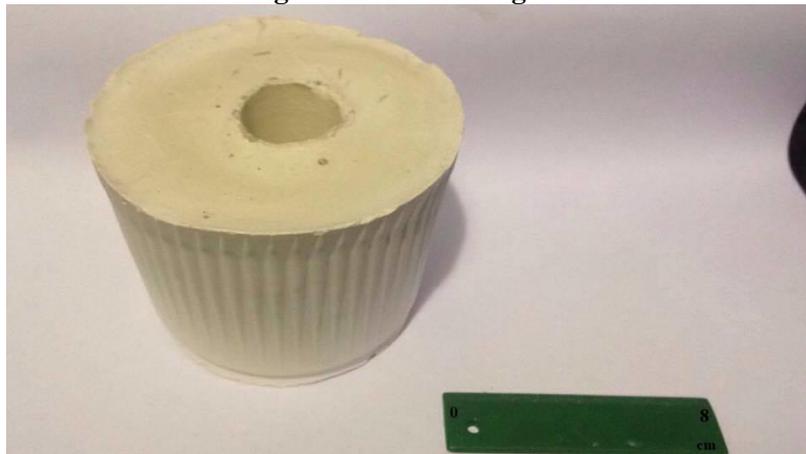
As suspensões de pó de ardósia em água destilada e PAA(NH₄) foram preparadas com porcentagem de sólidos constante (70%) e homogeneizadas em um agitador magnético por 24 horas.

4.2 Caracterização do molde

Foram produzidos moldes de gesso com consistência 50, 60, 70 e 80. A mistura foi agitada e vazada no pré-molde plástico para promover as reações químicas de hidratação do gesso permitindo seu enrijecimento. Antes do total endurecimento do gesso formas vítreas cilíndricas foram imersas no gesso para obtenção da forma da peça que se desejava produzir. Após endurecimento do molde este foi retirado e seco em temperatura ambiente (24h), seguido em estufa, antes da utilização por mais 24 horas.

Os moldes de gesso foram caracterizados quanto à porosidade por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 12 mostra o molde de gesso produzido.

Figura 12- Molde de gesso



Fonte: autora

4.2.1 Porosidade

Pelo método geométrico as amostras foram medidas com paquímetro ($\pm 0,05\text{mm}$) e pesadas em balança eletrônica de laboratório ($\pm 0,001\text{g}$). Suas densidades aparentes foram calculadas através da divisão da massa pelo volume. Conhecendo-se a densidade teórica do gesso ($2,55\text{g/cm}^3$), calculou-se a porosidade total aparente através da relação entre a densidade aparente e a densidade real do gesso.

A porcentagem de poros em cada amostra de gesso foi calculada utilizando-se os dados de densidade aparente e a densidade teórica. O volume de poros por massa da amostra foi obtido multiplicando-se a porcentagem de poros pelo volume do corpo de prova (volume de poros) e dividindo esse valor pela massa do corpo de prova de gesso.

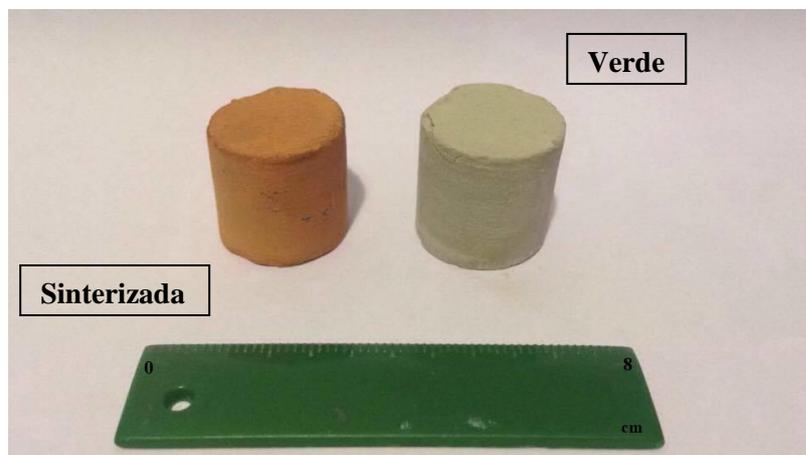
Pelo método de análise de imagens foram feitas cinco fotos com ampliação de 500x no MEV e estas foram analisadas através do software ImageJ para determinar a porcentagem de porosidade em cada consistência do molde de gesso.

A microestrutura de cada molde foi analisada através das fotos obtidas no MEV.

4.3 Caracterização das peças

As peças para todas as etapas do processamento foram secas à temperatura ambiente durante 24 horas e em seguida secas em estufa a 120°C. Depois foram sinterizadas em forno elétrico até a temperatura de 1100°C com taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min.

Figura 13 - Peça sinterizada e a verde.



Fonte: autora.

4.3.1 Peças verdes

As peças a verde foram caracterizadas quanto a porosidade e densidade.

Pelo método geométrico as amostras foram medidas com paquímetro ($\pm 0,02\text{mm}$) e pesadas em balança eletrônica de laboratório ($\pm 0,0001\text{g}$). Suas densidades aparentes foram calculadas através da divisão da massa pelo volume.

Pelo método de análise de imagens foram feitas cinco fotos com ampliação de 500x no MEV de 4 regiões diferentes para cada peça, sendo 2 na parte superior, 2 na parte inferior, no centro

e na borda da peça. As fotos foram analisadas através do software ImageJ para determinar a porcentagem de porosidade em cada peça verde.

4.3.2 Peças sinterizadas

As peças sinterizadas foram caracterizadas quanto a porosidade, densidade e absorção de água.

Pelo método geométrico as amostras foram medidas com paquímetro ($\pm 0,02$ mm) e pesadas em balança eletrônica de laboratório ($\pm 0,0001$ g). Suas densidades aparentes foram calculadas através da divisão da massa pelo volume.

Pelo método de análise de imagens foram feitas cinco fotos com ampliação de 500x no MEV de 4 regiões diferentes para cada peça, sendo 2 na parte superior, 2 na parte inferior, no centro e na borda da peça. Foram analisadas através do software ImageJ para determinar a porcentagem de porosidade em cada peça verde.

Usando a Norma ASTM C373-88 foram calculadas a densidade e porosidade aparente e a absorção de água das peças.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rejeito de Ardósia

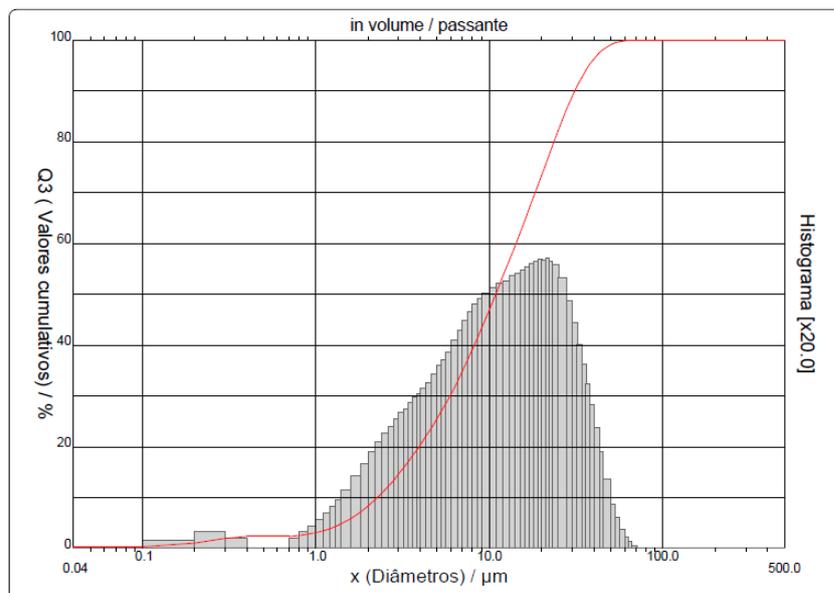
5.1.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica obtida está representada na tabela 4 e pela figura 14, onde se observa que 90% das partículas apresentam tamanhos menores que 31,11 μm , mostrando que a moagem foi eficiente, o que é bom para a colagem, pois assim as partículas não se aglomeram e são melhor dispersas.

Tabela 4 - Distribuição do tamanho de partícula para o pó de ardósia

Media (μm)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
14,18	2,26	10,87	31,11

Figura 14 - Curva granulométrica do rejeito de ardósia



Fonte: autora.

5.1.2 Análise morfológica das partículas

Nas figuras 15 e 16 estão representadas as imagens obtidas por MEV do rejeito da ardósia. A primeira imagem demonstra a heterogeneidade da forma e tamanho das partículas, assim como seu formato lamelar, devido a clivagem da rocha de origem. Observa-se também a presença de aglomerados de partículas.

5.1.3 Análise química elementar

Os resultados da análise química via EDX estão representados na tabela 5. Observa-se maior percentagem de quartzo e alumina devido a presença de silicatos hidratados de alumínio na ardósia.

Tabela 4 - Análise química qualitativa do pó de ardósia obtida por EDS.

Constituinte	% em massa
SiO ₂	60,5
Al ₂ O ₃	12,7
Fe ₂ O ₃	7,9
K ₂ O	5,8
Na ₂ O	5,2
MgO	4,3
CaO	1,8
TiO ₂	0,8
Total	100,0

5.1.4 Análise mineralógica

A figura 17 mostra o difratograma do pó de ardósia estudado, confirmando a presença de materiais cristalinos. A composição mineralógica da ardósia varia com a sua origem. Todavia, de forma geral, a sílica (SiO₂) é o mineral dominante e está contida no quartzo, em filossilicatos (micas e cloritas) e em plagioclásios (feldspatos). Os demais minerais, tais como a calcita e a alumina, apareceram em menores quantidades. Os principais minerais identificados foram:

Quartzo (Q): mineral duro composto de SiO₂ cristalina;

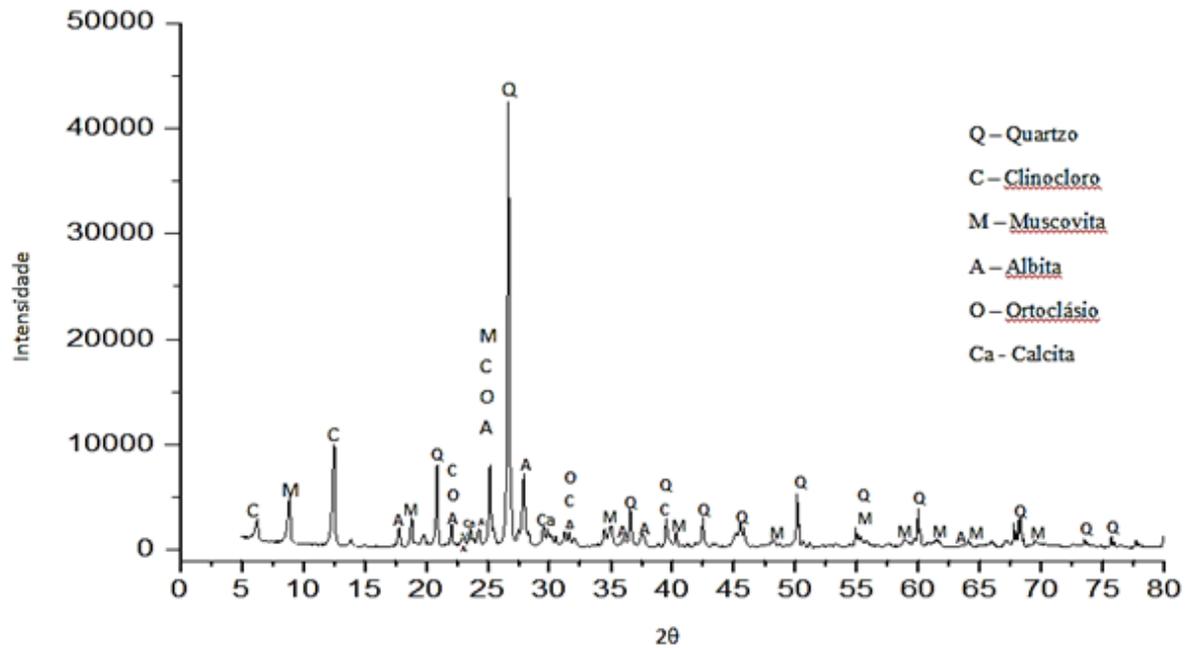
Clinocloro (C): 5MgO.Al₂O₃.SiO₂.4H₂O - hidróxido silicato de magnésio, ferro e alumínio, pertencente ao grupo das cloritas, responsável pela cor verde das ardósias;

Muscovita (M): K₂O.2MgO.Al₂O₃.8SiO₂.4H₂O - hidróxido silicato potássico alumínico pertencente a classe das micas e principal determinante da clivagem da ardósia.

Albita (A) e ortoclásio (O): Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ e KAlSi₃O₈, respectivamente - silicatos pertencentes a série dos feldspatos.

Palhares *et al.* (2006) analisou ardósias originárias da mesma região e os resultados encontrados apresentam as mesmas fases do presente trabalho.

Figura 17- Difratoograma de raios-X do pó de ardósia



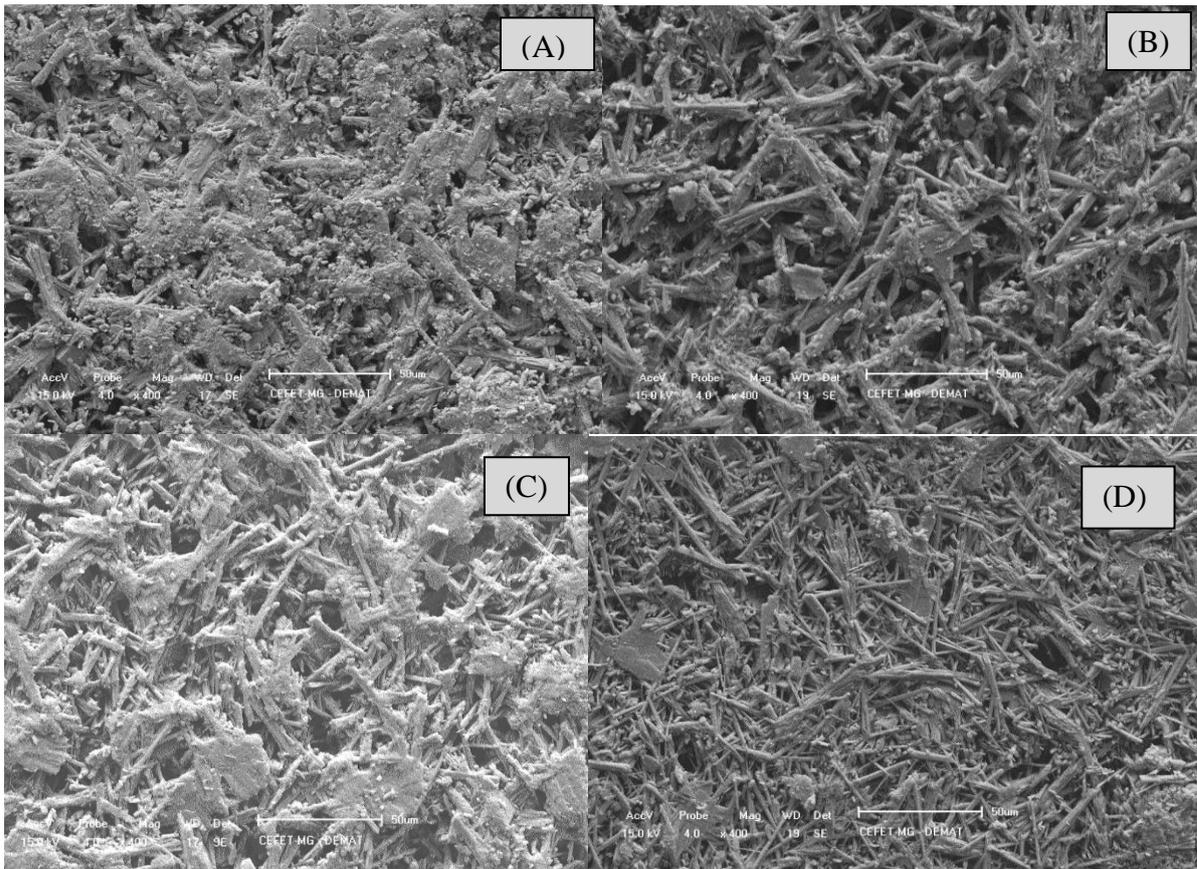
Fonte: autora

5.2 Moldes de Gesso

5.2.1 Microestrutura

As microestruturas obtidas para os moldes de gesso em diferentes consistências são mostradas na figura 18.

Figura 18-Micrografias no MEV na superfície de consistências (A) 50, (B) 60, (C) 70 e (D) 80.



Fonte: autora.

Para todas as consistências produzidas observa-se uma estrutura reticular formada por partículas alongadas e cilíndricas com tamanhos variando de 10 até 50µm. Reynaud (2005) e Ferreira (2002) também encontraram microestruturas parecidas para o gesso após reidratação.

A formação/precipitação dos cristais de dihidrato é influenciada pela relação gesso/água. Os cristais de dihidrato crescem a partir de núcleos de cristalização e quanto maior a quantidade de núcleos, mais rápido será o crescimento, ocorre formação de poucos cristais por unidade de volume na solução, como observado na foto (A) para consistência 50. Quando ocorre a formação de poucos núcleos o crescimento é lento, o que favorece a formação de cristais grandes e mais alongados, como pode ser visto na foto (D) para consistência 80.

5.2.2 Porosidade

A maior quantidade de água no molde da figura (18 D) leva a uma maior porosidade devido ao excesso de água eliminado na secagem formando maior volume de poros.

Os resultados obtidos para a porosidade pelo método geométrico e por análise de imagens (ImageJ) são mostrados na tabela 5 e tabela 6.

Tabela 5- Resultados de porcentagem de poros, densidade aparente e volume de poros obtidos pelo método geométrico.

Consistência	Densidade Aparente (g/cm³)	Porcentagem de Poros (%)	Volume de Poros (mL/g)
50	1,35	47,1	0,285
60	1,28	49,8	0,389
70	1,10	56,9	0,520
80	0,80	68,7	0,860

Fonte: autora

Tabela 6- Resultados da porosidade obtida por análise de imagens.

Consistência	Análise de Imagens
50	19,9 ± 0,6
60	33,6 ± 0,6
70	41,1 ± 0,9
80	45,1 ± 0,7

Fonte: autora

Observa-se que para maiores consistências (maior teor de água) há um aumento progressivo da porosidade para ambas as técnicas utilizadas, os valores entre uma técnica e outra diferem pois, apesar de serem simples, tem metodologias diferentes aplicadas e para resultados mais precisos seria necessária uma análise por absorção de nitrogênio ou porosimetria de mercúrio.

O processo de análise de imagens apesar de ser simples e rápido para quantificação da porosidade, precisa, para sua eficácia, de alguns fatores, como por exemplo, o aumento do microscópio, a área do campo de visão, do número de imagens a serem analisadas e do operador do programa para a determinação do limiarização (*threshold*).

As diferenças obtidas para as duas técnicas são devidas principalmente aos fatores citados acima.

5.3 Peças produzidas

5.3.1 Peças a verde

a) Densidade

Os resultados da densidade pelo método geométrico estão representados na tabela abaixo.

Tabela 7- Resultado da densidade aparente obtida pelo método geométrico para peças a verde.

Consistência	Densidade aparente (g/cm ³)
50	1,70
60	1,69
70	1,67
80	1,71

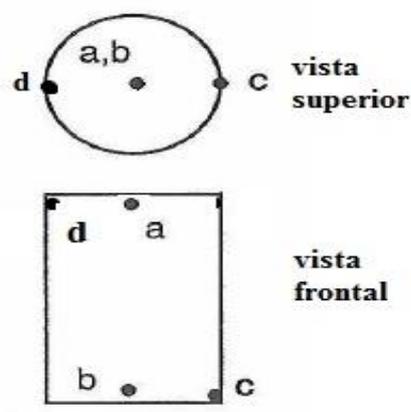
Fonte: autora.

Ao aumentar a consistência do molde, tem-se o aumento na porcentagem de poros formados, com isso, há um aumento da taxa de colagem, fazendo com que haja maior empacotamento diminuindo assim a densidade, exceto para a consistência 80, provavelmente causado por um erro de procedimento.

b) Porosidade

Na figura 19 tem-se o esquema indicando a região onde foram realizadas as fotos do MEV nas peças.

Figura 19- Esquema representando a localização das fotos obtidas no MEV



Fonte: autora.

A tabela 8 mostra os resultados de porosidade obtidos para as peças a verde sendo A, B, C e D os locais representados na Figura 19, onde C e D tem contato com a lateral do molde, B contato com o fundo e A sem contato com o molde.

Tabela 8- Resultados de porcentagem de poros obtidos nas peças a verde pelo método de análise de imagens.

Consistência	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
50	11,84	11,42	10,6	10,82
60	12,09	12,05	12,11	11,73
70	14,30	14,26	14,23	13,74
80	14,72	14,51	14,36	14,46

Fonte: autora.

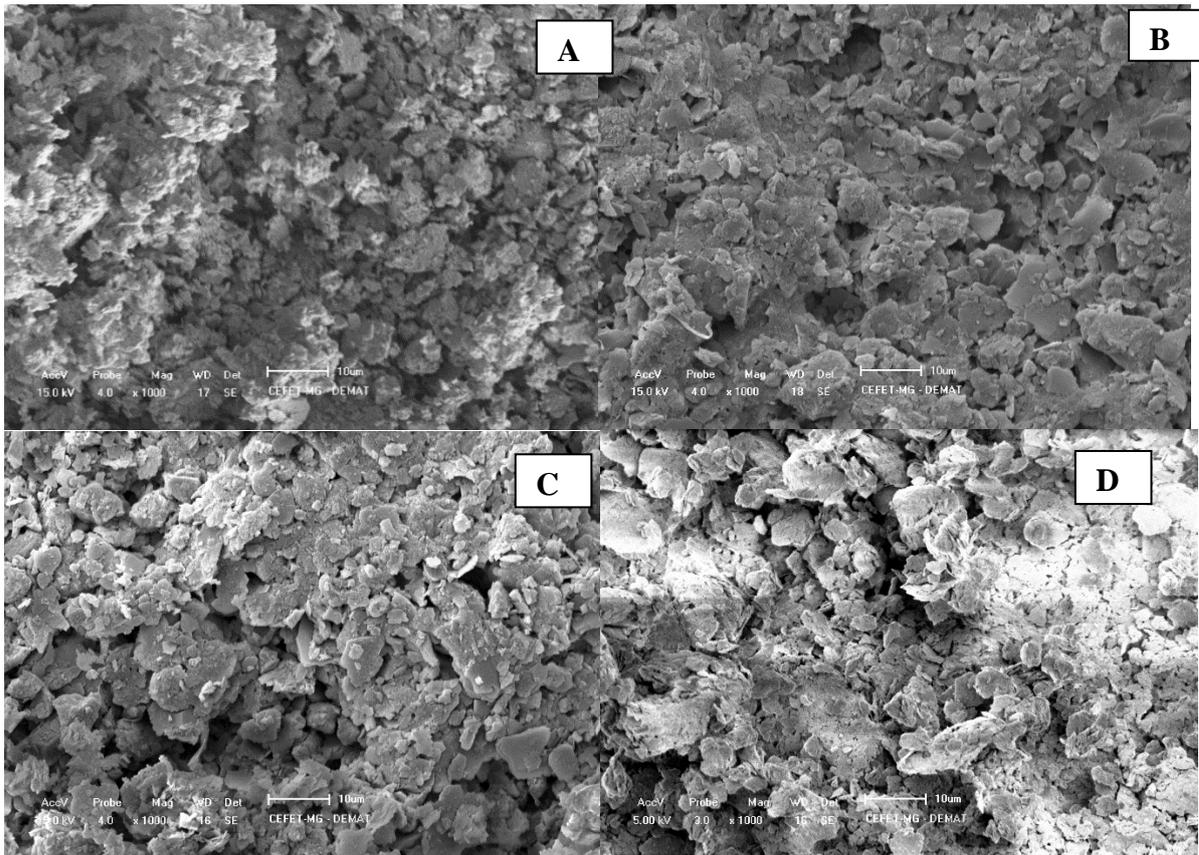
Observa-se um aumento da porosidade com o aumento da quantidade de água (consistência) no molde de gesso. Isso pode ser causado devido ao aumento da taxa de colagem que afetou o empacotamento das partículas. Quando se compara os valores de porosidade das peças de acordo com a localização é possível observar que B, C e D possuem menores valores de porosidade para a mesma consistência, isso é causado devido ao fato de a pressão ser maior em B, C e D, devido ao contato com o molde de gesso, fazendo com que a compactação das partículas seja maior do que A onde a pressão, semelhante ao processo de filtração diminui após formada a primeira camada ficando mais difícil a retirada da água e com isso diminui a compactação aumentando a porosidade. FERREIRA (1998) chegou a resultado semelhantes.

Comparando-se A com D, ambas na região superior, observa-se que A tem maior porosidade, isso ocorre pois A não está em contato direto com o molde, com isso a pressão é menor, fazendo com que a compactação não seja tão efetiva como em D.

Comparando-se B com C, ambas regiões inferiores, nota-se que em C por possui partículas finas e grossas, a porosidade é menor, por isso melhor empacotamento.

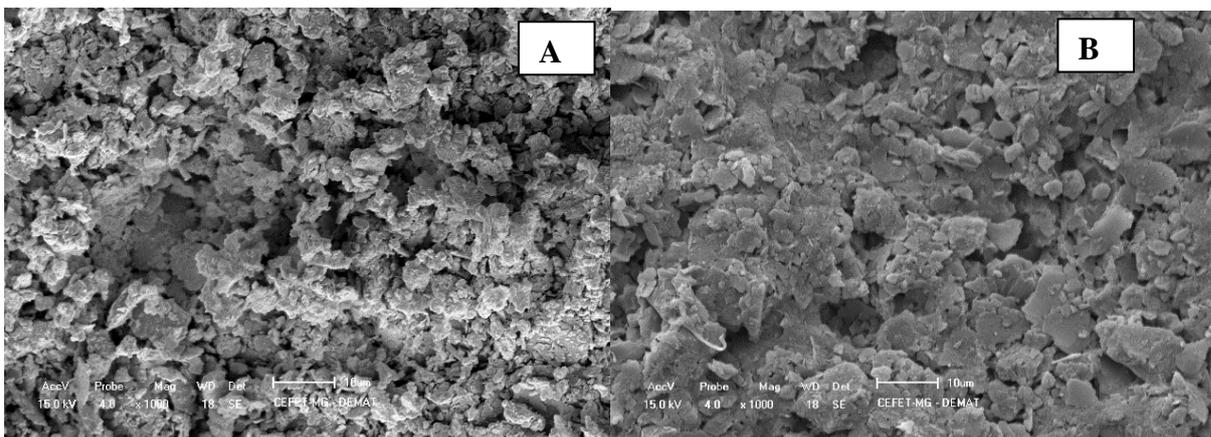
As Figuras 20-23 mostram as imagens das peças a verde obtidas para as regiões das diferentes consistências.

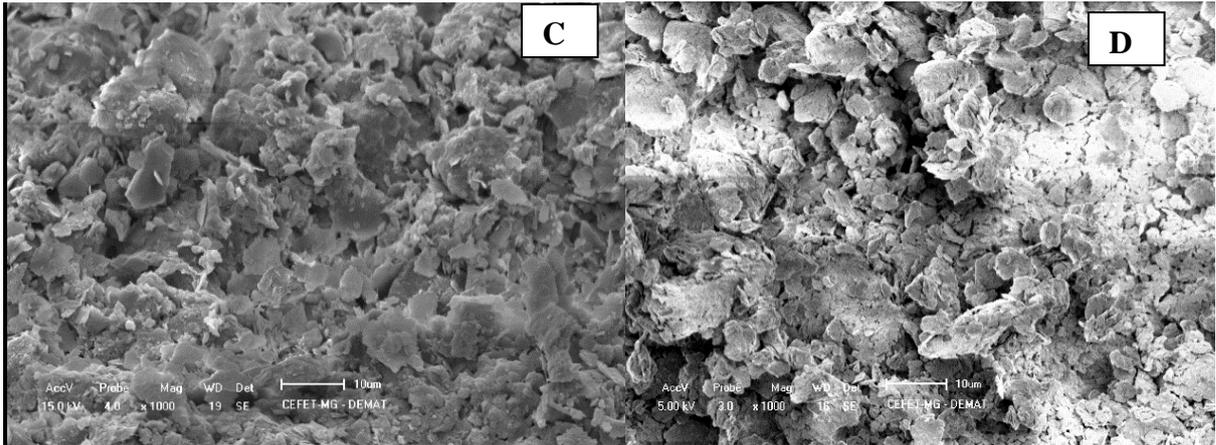
Figura 20 - MEV para a consistência 50 nos pontos A, B, C e D



Fonte: autora.

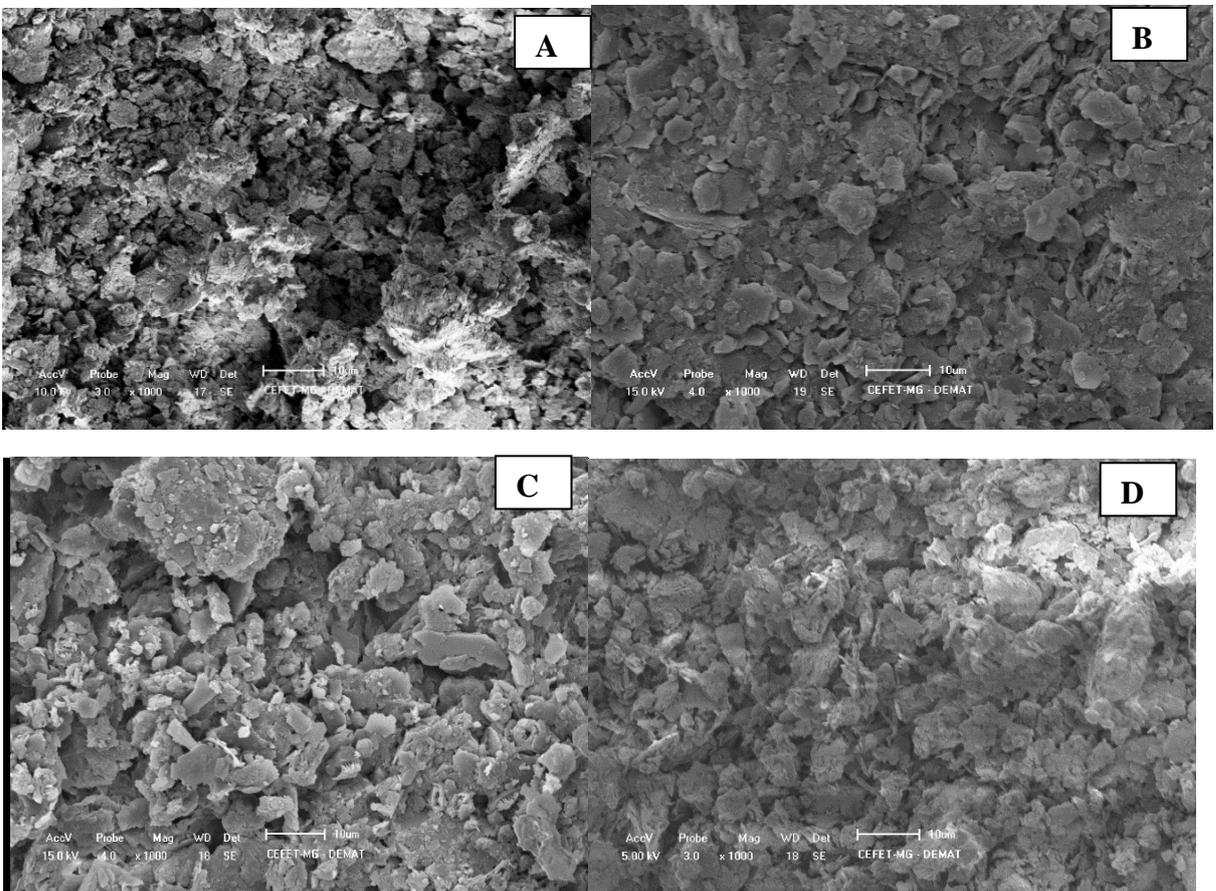
Figura 21 - MEV para a consistência 60 nos pontos A, B, C e D





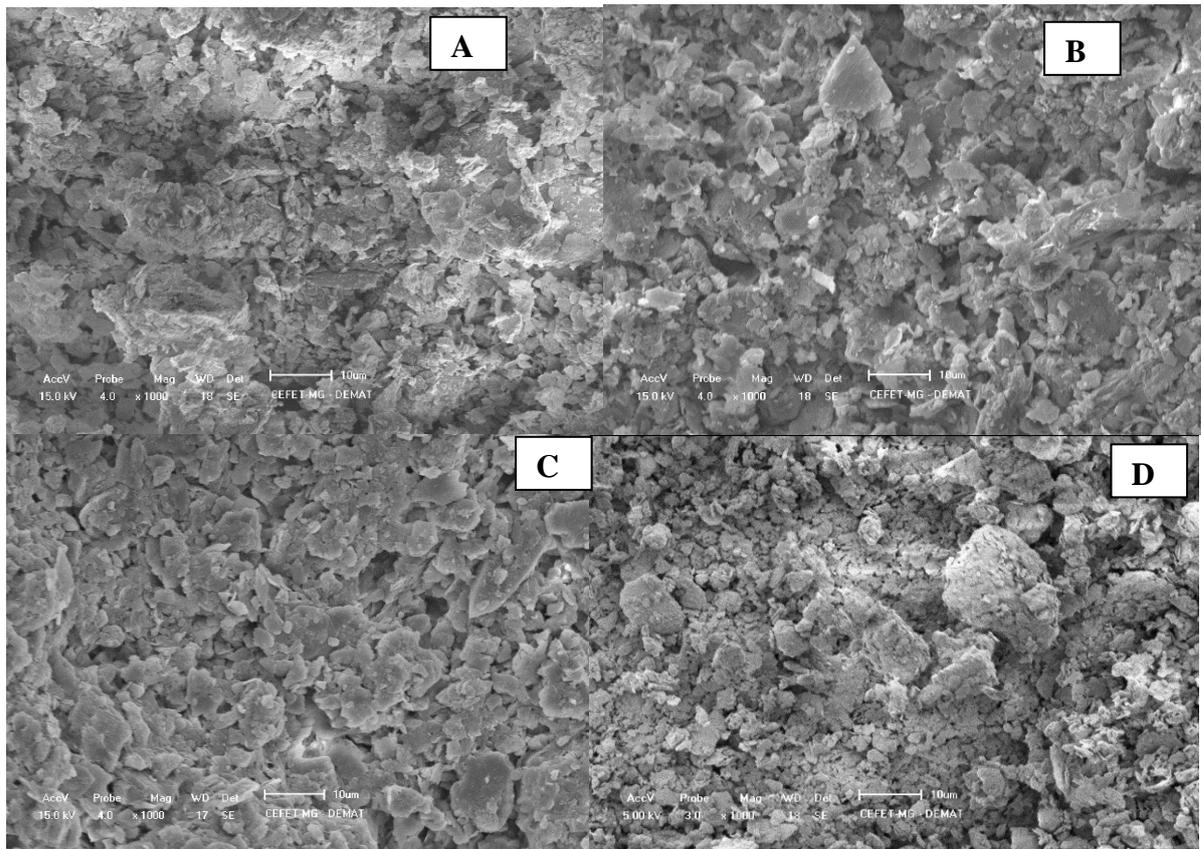
Fonte: autora.

Figura 22 - MEV para a consistência 70 nos pontos A, B, C e D



Fonte: autora.

Figura 23 - MEV para a consistência 80 nos pontos A, B, C e D



Fonte: autora.

Nas micrografias é possível observar a formação de aglomerados com superfícies irregulares e não homogêneas.

Ao se comparar A com B em todas as micrografias, observa-se que em A ocorre um acúmulo de partículas finas, formando aglomerados, enquanto que em B tem-se a predominância das partículas grandes, de acordo com FERREIRA (2002) isso não deveria acontecer, uma vez que o efeito da gravidade tem papel secundário na segregação das partículas, deveria haver então, o acúmulo de partículas finas no fundo, mas neste caso a força da gravidade se sobrepôs ao *clogging effect* fazendo com que as partículas mais grossas se acumulassem no fundo, sugere-se que isso pode ter sido causada pela alta concentração de sólidos na barbotina. No entanto nota-se uma melhor compactação, pois B se encontra em contato direto com o molde, onde a pressão é maior.

Ao se comparar C e D ambas estão em contato direto com o molde, em D observa-se um acúmulo de partículas menores, isso ocorre, pois, as partículas mais finas tem menor inércia, menor movimento e a força da gravidade tem pouca influência, com isso tem-se melhor

empacotamento. Em C a força da gravidade exerce maior influência fazendo com que haja um acúmulo de partículas maiores, ocorrendo o mesmo que em B.

5.3.2 Peças sinterizadas

a) Densidade

Tabela 9- Densidade aparente das peças sinterizadas pelo método geométrico, Norma ASTM C373-88 e Arquimedes.

Consistência	Método Geométrico	Norma C373-88	Arquimedes
50	1,69	1,74	1,76
60	1,71	1,82	1,77
70	1,72	1,76	1,74
80	1,70	1,71	1,75

Fonte: autora.

O método geométrico considera todos os poros, fechados e abertos, por isso possui menor densidade que os outros métodos. Com o aumento da consistência a densidade deveria diminuir, pois ocorre um aumento da quantidade de poros.

Comparando-se as densidades das consistências observa-se que os valores estão próximos, isso pode ser devido ao fato de que houve formação de fase líquida na sinterização, fazendo com que os poros fossem fechados.

b) Porosidade

A tabela 10 mostra os resultados de porosidade obtidos para as peças sinterizadas sendo A, B, C e D os locais representados na Figura 18 e a tabela 11 mostra a porosidade obtida para as peças sinterizadas através da Norma C373-88.

Tabela 10 - Resultados de porcentagem de poros obtidos pelo método de análise de imagens.

Consistência	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
50	10,45	8,90	9,87	10,35
60	11,57	9,29	8,46	11,13
70	12,55	11,24	10,78	12,09
80	13,05	12,06	10,91	12,56

Fonte: autora

Tabela 11 - Resultados de porcentagem de poros das amostras obtidos pela Norma C373-88

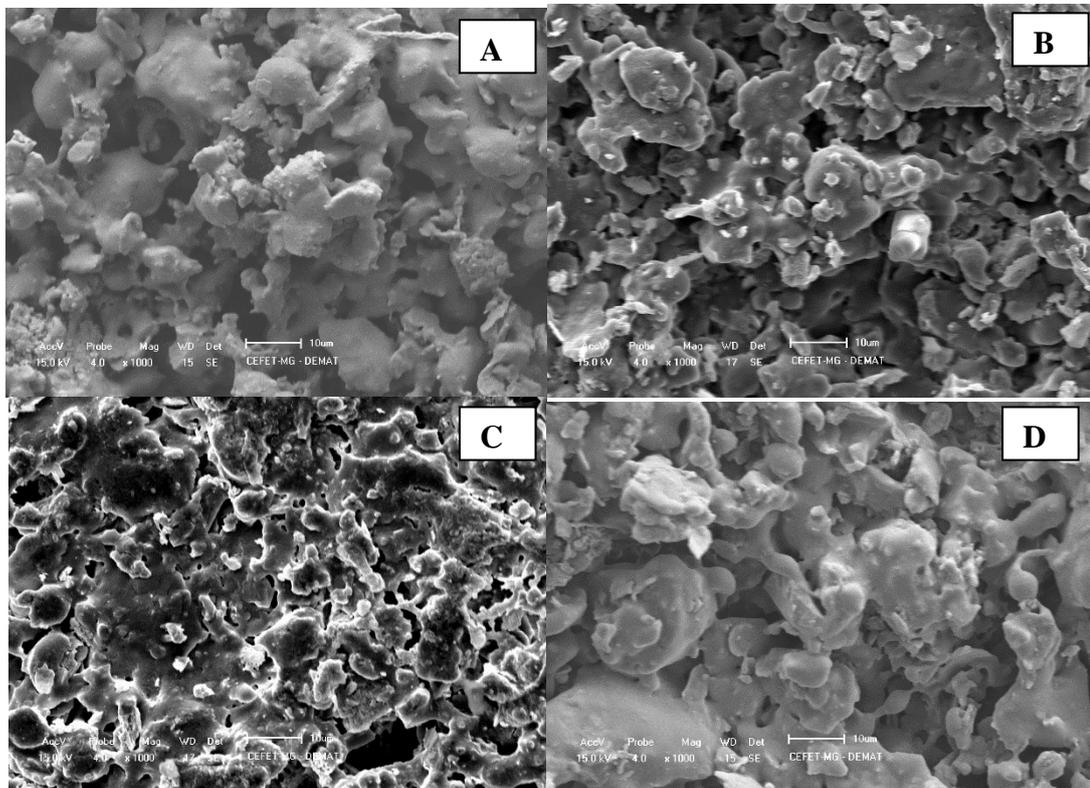
Consistência	Porosidade (%)
50	34,76
60	31,72
70	33,95
80	35,52

Fonte: autora

Observa-se uma diminuição na porosidade das peças sinterizadas em relação as peças a verde, de modo que não extrapolam os 13% de porosidade, pois durante a sinterização ocorre a formação de fases líquidas que fecham os poros, sugerindo que a consistência afetou pouco esse processo. As porosidades seguem a mesma tendência que para as peças a verde.

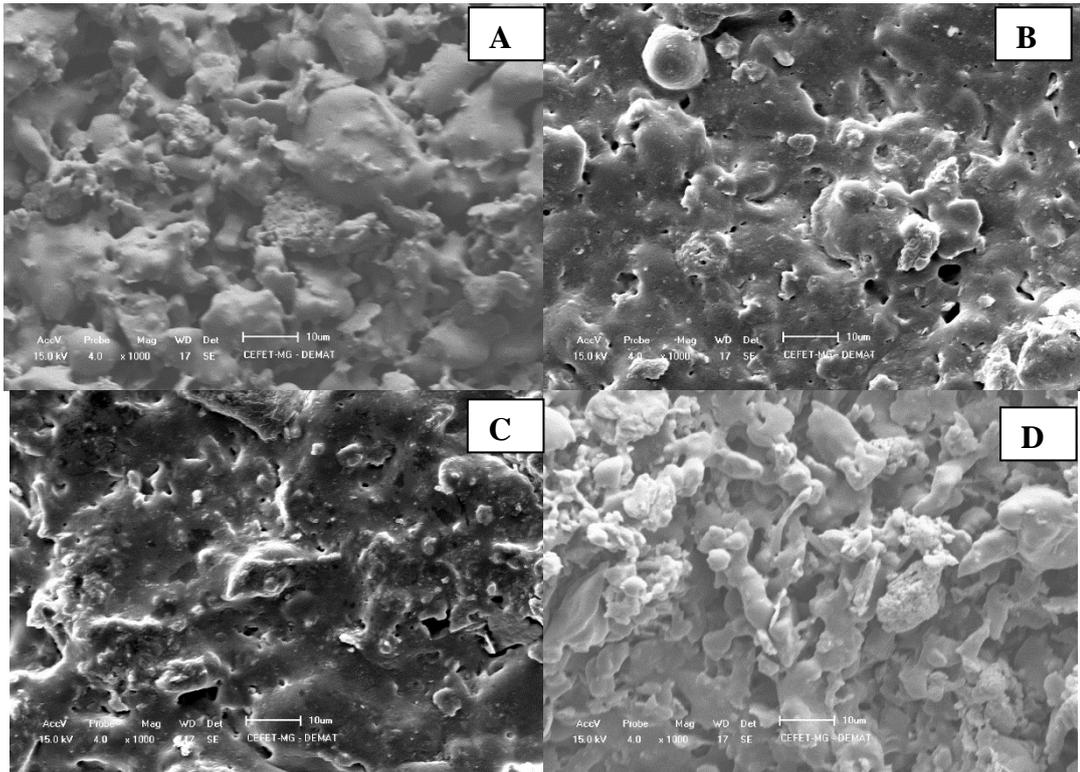
A porosidade remanescente pode ser atribuída às mudanças estruturais sofridas pelos constituintes muscovita e clinocloro da rocha, como visto por PALHARES (2006).

As Figuras 24-27 mostram as imagens das peças sinterizadas obtidas para as regiões das diferentes consistências.

Figura 24- MEV para a consistência 50 nos pontos A, B, C e D

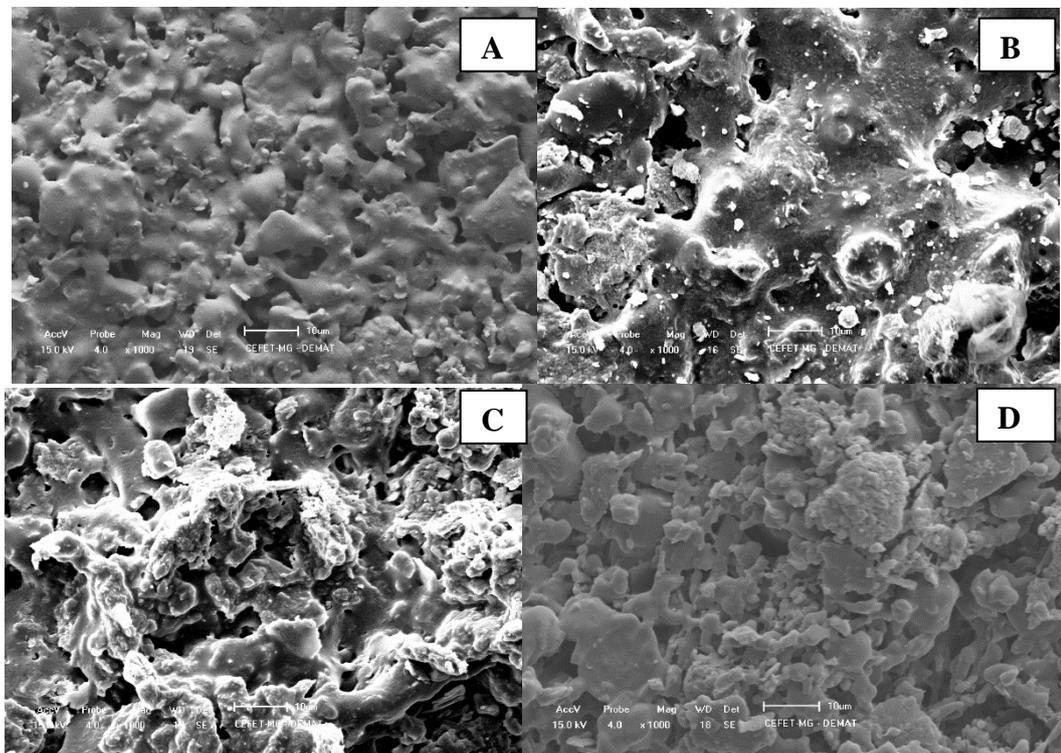
Fonte: autora.

Figura 25 - MEV para a consistência 60 nos pontos A, B, C e D



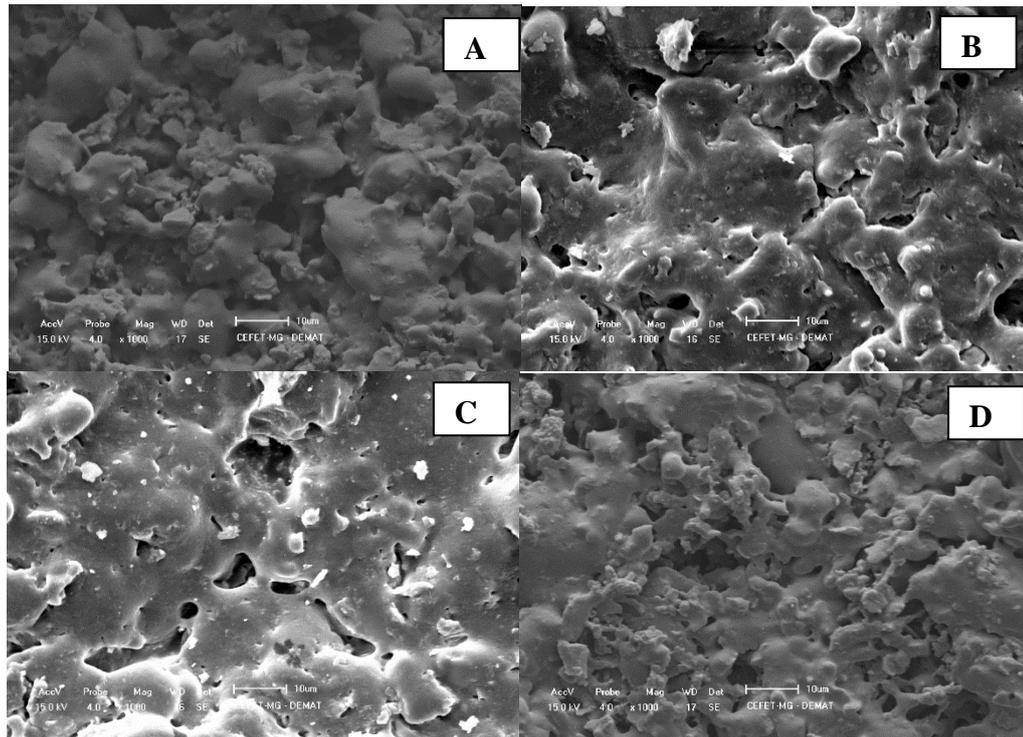
Fonte: autora.

Figura 26 - MEV para a consistência 70 nos pontos A, B, C e D



Fonte: autora.

Figura 27 - MEV para a consistência 80 nos pontos A, B, C e D



Fonte: autora.

Como se observa nas Figuras 24 a 27 a elevação da temperatura no tratamento térmico levou a diminuição da porosidade e a formação de uma superfície mais lisa e regular, contudo, com existência de porosidade residual.

c) Absorção de água

A tabela 12 mostra os resultados obtidos para a absorção de água pela Norma C373-88.

Tabela 12- resultados para absorção de água pela Norma C373-88

Consistência	Absorção de água (%)
50	19,97
60	17,33
70	19,2
80	20,68

Os valores de absorção de água obtidos estão dentro do limite para peças cerâmicas, de 20%. A absorção aumenta com o aumento da consistência do molde, exceto para a consistência 50, isso pode ter sido causado por erros de processo.

6 CONCLUSÃO

O processo de colagem de barbotinas mostrou-se adequado para obtenção de peças cerâmicas de ardósia em moldes de gesso, sendo que a consistência do gesso influencia diretamente nas propriedades das peças obtidas. Conclui-se que quanto maior a consistência do molde de gesso maior será sua porosidade. Para a produção de peças menos porosas o molde com consistência de 50 seria o mais indicado por possui menos poros, enquanto que para uma peça mais porosa se usaria o molde de gesso com consistência 80, por possuir mais poros.

A taxa de colagem aumentou com a consistência, apesar deste não ser o único fator que influencia esta propriedade, a distribuição do tamanho de poros no molde também tem grande influência. As peças possuem maior taxa de colagem nas regiões em contato com o molde do que na região onde não ocorre esse contato, pois a pressão é maior perto do molde.

Ao se comparar as peças a verde é possível perceber que ocorre aumento da porosidade com o aumento da consistência, devido ao empacotamento e o aumento na taxa de colagem.

Entre as peças a verde e as sinterizadas foi possível observar diminuição significativa da porosidade na temperatura de 1000°C. Essa porosidade pode ser ainda reduzida aumentando a temperatura de sinterização.

As densidades das peças a verde diminuem com o aumento da consistência, pois aumentam a porcentagem de poros. Já para as peças sinterizadas isso não ocorreu, mas os valores das densidades estavam próximos, sugerindo a formação de fase líquida, fazendo com que os poros fossem fechados.

7 REFERÊNCIAS

- ABIRROCHAS. **Seminário discute aproveitamento de resíduos de ardósia**. 2013 Disponível em: < http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3028> Acesso em 14 nov. de 2016
- ASTM C373-88(2006), **Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products**, ASTM International, 2006.
- ASTHANA, R., KUMAR, A., DAHOTRE, N. B. **Materials Processing and Manufacturing Science**. Elsevier Academic Press, Boston, 2006.
- ADAMIAN, R., LINS, F.F. **Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais**. In: Série Tecnologia Mineral. CETEM. Rio de Janeiro. 2000. 29p.
- ALBANO, María P., FARRIDO, Liliana B. **Influence of the slip composition on the aqueous processing and properties of yttria zirconia green tapes**. *Ceramics International*. v. 32. p 567-574, 2006.
- BIGGS, S. and DAINTREE, L. **Particle-Particle Interactions: The Link between Aggregate Properties and Rheology**. *Particle Science and Technology*, v.28, p.404-425, 2010.
- BRITO, S. L. M.; GOUVEA, D.; GANZELLA, R.. **Estudo da adsorção de dispersante à base de poliacrilato em um sistema varistor comercial: caracterização físico-química**. *Cerâmica*, São Paulo , v. 51, n. 317, p. 30-36, Mar. 2005 .
- CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7ª ed. LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- CASTRO, Jaqueline et al. **Uso de ardósia na construção de celas de maternidade para suínos**. 2013. Disponível em < http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/1424/1/ARTIGO_Uso%20de%20ard%C3%B3sia%20na%20constru%C3%A7%C3%A3o%20de%20celas.pdf> Acesso em 09 de agosto 2016.
- CASTRO, A. L. de; PANDOLFELLI, V. C. **Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil**. *Cerâmica*, [s.l.], v. 55, n. 333, p.18-32, 2009. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0366-69132009000100003.
- CATAFESTA, J.; ANDREOLA, R.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. **Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais**. *Cerâmica* 53. 29-34. 2007.
- CHIODI FILHO, Cid.; CHIODI, D. K. **Ardósia no Brasil**. Disponível em: <<http://www.mpmslate.com/site/ardosia/ardosia-no-brasil-mg/>>. Acesso em: 03 abr. 2015.
- CHIODI FILHO, Cid; RODRIGUES, E. P.; ARTUR, A. C. **Ardósias de Minas Gerais, Brasil: características geológicas, petrográficas e químicas**. *Geociências*, São Paulo, v. 22, n. 2, p.119-127, 2003.

FERREIRA, J.M.F., OLHERO, S.M. **Particle segregation phenomena occurring during the slip casting process.** *Ceramics International*, vol. 28, p.377-386, 2002.

FERREIRA, J.M.F., **Role of the Clogging Effect in the Slip Casting Process.** *Journal of the European Ceramic Society*, vol.18, p.1161-1169, 1998.

FERREIRA, J.M.F., OLHERO, S.M. **Particle segregation phenomena occurring during the slip casting process.** *Ceramics International*, vol. 28, p.377-386, 2002.

FREITAS, V. L. O. **Restauração de áreas degradadas pela extração de ardósia, utilizando seus rejeitos, no município de Papagaio, Minas Gerais.** 2012. 116 f. Tese (Doutorado) - Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

GONZÁLEZ, X. A. R. **La industria de la pizarra.** Diaz de Santos, 1992.

GROVE, Clayton; JERRAM, Dougal A. **jPOR: An ImageJ macro to quantify total optical porosity from blue-stained thin sections.** *Computers & Geosciences* 37 (2011) 1850–1859.

Harimkar SP, Dahotre NB. **Characterization of microstructure in laser surface modified alumina ceramic.** *Mater Charact* 59(6):700–707, 2008.

HUNTER, Robert; O'BRIEN, Richard. **The electrophoretic mobility of large colloidal particles.** *Canadian Journal of Chemistry*, 59(13): p. 1878-1887. 1981.

KAKADE, M. B, et al. **Studies on slip casting behavior of lanthanum strontium manganite.** *Ceramics International* 37 p.1789–1793. 2011.

LAMAS, Juliana Colombo. **Carboximetilquitosanas: preparação, caracterização e aplicação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina.** São Carlos, 2008. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-02092008-160622/pt-br.php>> Acesso em 9 de setembro de 2016.WEW

MICAPEL SLATE. **A utilização de brita de ardósia na pavimentação de vias rodagem.** Disponível em: <<http://www.micapel.com/portugues/valeler/brita.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2015

Mertens G, Elsen J. **Use of computer assisted image analysis for the determination of the grain-size distribution of sands used in mortars.** *Cem Concr Res* 36(8):1453–1459, 2006.

MORENO, R. **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I: Solvents and Dispersants.** *American Ceramic Society Bolletin*, 71(10): 1521-1530, 1992.

MORENO, R. **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part II: Binders e Plasticizers.** *American Ceramic Society Bolletin*, 71(11): 1647-1657, 1992.

OLIVEIRA, M. C.; RODRIGUES, E. P. **Aproveitamento de rejeitos da mineração e beneficiamento de ardósia na fabricação de cerâmica vermelha para construção civil.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001, Florianópolis. Anais... Florianópolis: CBC, 2001.

PALHARES, L. B. et al. **Avaliação da Consistência do Molde de Gesso nas Propriedades das Peças de Ardósia Produzidas por Colagem de Barbotinas.** 60º Congresso de Cerâmica. 2016

PALHARES, L. B. **Fabricação de peças cerâmicas por colagem de barbotinas.** Belo Horizonte, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Setor de Materiais Óticos e Eletrônicos, 1997.

PALHARES, L. B. et al. **Study of pore size distribution of slate ceramic pieces produced by slip casting of waste powders.** Minerals engineering, [s.l.], v. 19, n. 5, p.525-527, abr. 2006.

PALHARES, L. B.; MOREIRA, B. H. M.; PERINI, P. C. D. **Reaproveitamento de resíduos de ardósia na fabricação de peças cerâmicas pela técnica de colagem de barbotinas.** Pós em revista, Belo Horizonte, v. 7, p.157-161, 2012.

PANDOLFELI, V. C. et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico.** São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195 p.

PARIA, S. KHILAR, K.C. **A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface.** Advances in Colloid and Interface Science, vol. 110, pp.75-95, 2004.

PASHLEY and KARAMAN, **Applied Colloid and Surface Chemistry.** Nova York: John Wiley & Sons. 188p. 2004.

PUC-Rio – Certificado Digital N° 0511120/CA. **Coagulação química.** Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/11608/11608_5.PDF Acesso em: 08 de setembro 2016.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing.** 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

REQUENA, Joaquin; MORENO, Rodrigo; MOYA, Jose S. **Alumina and Alumina/Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting.** American Ceramic Society, v. 72, p. 1311–1571, 1989.

REYNAUD, P.; SAÛDAOUNI, M.; MEILLE, S.; FANTOZZI, G. **Internal friction study of the influence of humidity on set plaster.** Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, p.3281-3285, 2005

RUTVHEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption process.** 1 ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1984. 453 p.

SANTOS, C. G. dos et al. **Adição de rejeitos de extração de ardósia em concreto.** 2013. Disponível em: <<http://blog.newtonpaiva.br/pos/e8-eng15/>>. Acesso em: 03 abr. 2015.

SHAW, D.J. **Introdução à química de colóides e de superfícies.** Trad. de J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SILVA, Rafaela de Kássia Rodrigues; **PROPOSTAS DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE ARDÓSIA DA CIDADE DE POMPÉU, MINAS GERAIS.** Revista Intercâmbio. vol. 6. 2015.

SILVA, Angelus G. P. da., **Porosidade e densidade de materiais cerâmicos**. Disponível em: <<http://aulas.e-agps.info/cmateriaispg/capitulo7.pdf>>. Acesso em: 14 julho 2016.

SENADO FEDERAL. **Vai à Câmara projeto que simplifica exploração de rochas ornamentais**. 2016. Disponível em <<https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2016/06/22/vai-a-plenario-projeto-que-simplifica-exploracao-de-rochas-ornamentais/tablet>> Acesso em 25 de julho 2016.

TAJIMA, Ryousuke; KATO, Yoichiro. **Comparison of threshold algorithms for automatic image processing of rice roots using freeware ImageJ**. Field Crops Research 121 (2011) 460–463

TAKAHASHI, M. ; SHIMIZU, J. ; UNUMA, H. ; MATSUBAYASHI, S. ; UEKI, M. ; SUZUKI, H. **Effect of Characteristics of Plaster Mold on the Slip Casting of High Concentrated Alumina Slurry**. Journal of the Ceramic Society of Japan / v.104 no.6 = no.1210. p. 510-516. 1996.

USP. **Adsorção de solução**. Disponível em: <<http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/adsorcao.pdf>>. Acesso em: 07 jul. 2016

XU, Qian et al. **The development of porous titanium products using slip casting**. Journal.Materials.Processing.Technology 213, p. 1440–1446, 2013.

XU, Xin; FU, Renli; FERREIRA, José M. F.. **Effect of homogenizing procedures on the slip casting of reaction sialon suspensions**. Ceramics International, Portugal, n. 30, p. 745-749, 2004.

ZENDRON, G. A.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. **Estudo comparativo de técnicas de determinação da porosidade de moldes de gesso**. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, Brasil, p. 47101-47108, 2000.