

**USO DE MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS DO ESTADO DO RIO
DE JANEIRO EM MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO:
FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES FÍSICAS E MICROESTRUTURA**

MARCÍLIO NUNES FREIRE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO – 2007**

**USO DE MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS DO ESTADO DO RIO
DE JANEIRO EM MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO:
FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES FÍSICAS E MICROESTRUTURA**

MARCÍLIO NUNES FREIRE

**“Tese de Doutorado apresentada
ao Centro de Ciência e
Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense –
Darcy Ribeiro, como parte das
exigências para obtenção do
título de Doutor em Engenharia e
Ciência dos Materiais”.**

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

Co-Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MAIO – 2007

USO DE MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO EM MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO: FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES FÍSICAS E MICROESTRUTURA

MARCÍLIO NUNES FREIRE

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Tese apresentada em 28 de maio de 2007.

Comissão Examinadora:

Prof. Kurt Strecker
D.Sc., Química – Especialidade: Cerâmicos –
UFSJ / DEMEC – Departamento de Engenharia Mecânica

Prof. Eduardo Atem de Carvalho
D.Sc., Engenharia Mecânica – Especialidade: Cerâmicos –
UENF / CCT / PPGECM / Materiais e Meio Ambiente

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva
D.Sc., Ciências Técnicas – Especialidade: Metalurgia do Pó –
UENF / CCT / PPGECM / Materiais e Meio Ambiente – Co-Orientador

Prof. José Nilson França de Holanda
D.Sc., Engenharia de Materiais – Especialidade: Metalurgia do Pó –
UENF / CCT / PPGECM / Materiais e Meio Ambiente – Orientador

DEDICATÓRIA

A Deus, nosso Criador;

Em especial ao meu amado e maravilhoso filho Lucas Marcílio Barra da Costa Nunes Freire, com todo amor; aos meus pais, Osmarina Nunes Freire (*In Memoriam*) e Manoel Salomão Freire; a Mani Barbosa Monteiro, minha amada namorada, com todo amor; aos meus irmãos, Marccone Nunes Freire, Márcio José Nunes Freire, Mércia Suely Nunes Freire, Marcelo Nunes Freire e Marcos Sanderson Nunes Freire; aos meus tios Ozilda Freire Nunes de França e Omar Nunes Freire; e, ao Sr. Miguel Abrão Mauad; a todos com muito amor, por quanto foram importantes nessa caminhada; Ao Sr. Otávio Nunes da Silva e Sra. Maurina Freire Nunes da Silva, meus avós maternos (*In Memoriam*).

**Ao Prof. Uílame Umbelino Gomes,
meu Mestre, com carinho .**

AGRADECIMENTOS

A Deus, por prover pela minha fé, todos os meios necessários para a realização do presente trabalho. A Ele por ser o mais fiel de todos os companheiros;

Ao meu amado e maravilhoso filho Lucas Marcílio Barra da Costa Nunes Freire, e a Mani Barbosa Monteiro, minha amada namorada que, pela esperança na minha vitória, têm me fortalecido com amor e palavras de incentivo, o que me fez suportar as horas difíceis, e aumentava a todos os instantes o desejo de vencer. A cada momento que eu vencia, eu sabia que estava transpondo barreiras e suplantando dificuldades, o que me fortalecia e, me vinha a consciência de que eu estava conseguindo semear sementes de um amanhã melhor para todos nós. Ao meu Filho por ter suportado a minha ausência. E, a Mani, por todo o apoio incondicional, sem o qual eu não teria concluído o presente trabalho;

Aos meus pais, Osmarina Nunes Freire (*In Memoriam*) e Manoel Salomão Freire que, com amor, souberam me formar com caráter e humildade, para enfrentar um mundo hostil, principalmente nos ambientes do conhecimento, as uni-adversidades da vida. A eles, que souberam acreditar em mim, para que eu pudesse vir, ver e vencer;

Aos meus irmãos, Marcone Nunes Freire, Márcio José Nunes Freire, Mércia Suely Nunes Freire, Marcelo Nunes Freire e Marcos Sanderson Nunes Freire, pelo amor, incentivo com palavras fortalecedoras e, por terem acreditado em mim;

Aos meus tios, Ozilda Freire Nunes de França (e seu esposo Otacílio Alves de França Júnior), Omar Nunes Freire (e sua esposa Goreth) e José Freire (e sua esposa Cacilda Iglesias Freire – *In Memoriam*), pelo apoio incondicional, por todo o apoio, pela atenção e pelo amor dedicado;

Aos meus avós maternos, Maurina Freire Nunes da Silva (*In Memoriam*) e Otávio Nunes da Silva (*In Memoriam*), que sempre quiseram me ver com o canudo (o diploma) na mão. A minha avó até quase alcançou o doutorado... A eles pelos seus dignos anseios, pela dedicação a família e, pelo amor com o qual transmitiram dignidade, caráter, respeito ao próximo, e amor;

A Sandra Maria A. Cardoso (uma pessoa incrível), e ao Sr. Vidalvo Silvino da Costa, pelo importantíssimo apoio no início dessa caminhada, sem o qual eu nem a teria iniciado;

A Secretária de Estado da Educação, da Cultura e dos Desportos – SECD, do Rio Grande do Norte, pela minha liberação enquanto Professor do Ensino Médio, pelo apoio concedido e, por investirem na qualificação de seus Professores;

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes, por sempre ter acreditado na minha vontade de trabalhar, da iniciação científica ao mestrado e, que dessa maravilhosa forma, me mostrou o caminho a ser trilhado para o aprofundamento no conhecimento científico. Ao Mestre com carinho, o meu melhor muitíssimo obrigado por tudo;

Ao Sr. Miguel Abrão Mauad (Grande Gaúcho Gremista), meu irmão de fé, e a sua Família Especial, D. Leonir, o Paulo, a Maria, a Luana, o Maércio e o Hadan, pela identidade dessas maravilhosas dignas pessoas, por seus companheirismos, suas prestimosas atenção e respeito, e, pelas amizades consolidadas. A eles, por todo o apoio através de O Braseirinho, e de seu funcionários excepcionais (Irene, Tina, Ivanete Biju, Sandra, Márcia, Elielma, Eduardo, Emerson, Carlos, Robson e Manuel – alguns até não mais presentes na empresa) sem os quais eu não poderia ter concluído o presente trabalho. Ao Abrão, muito especialmente, o meu melhor muitíssimo obrigado por tudo;

Ao Prof. Dr. José Nilson França de Holanda, por sua natureza particular, homem cômico, propriedade muito importante no que diz respeito a propor com esmero os problemas e suas soluções. A esse senhor por sua orientação;

Ao Prof. Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva, por toda a sua prestimosa atenção e companheirismo. A esse senhor por todo o seu sábio apoio, discussões acerca das minhas atividades, e co-orientação. A ele, também por sua maravilhosa companhia republicana à rua gasosa;

Ao Prof. Dr. Eduardo Atem de Carvalho por toda a sua também prestimosa atenção. A esse senhor por não estabelecer limites ao me atender, dispondo-se sempre a discutir e ajudar, além de dispor, incontestavelmente, os equipamentos sob sua responsabilidade, além das valorosas e esclarecedoras discussões. Somente ele me dispondo computadores para trabalhar, é que foi possível a conclusão do presente trabalho. Ao Prof. Eduardo pela formação, teoria e prática, no tocante aos ensaios mecânicos;

Ao Prof. Dr. Marcello Filgueira, por toda a sua prestimosa atenção dispensada e, por também dispor sua sala e equipamentos sob sua responsabilidade, assim como pela confiança e pelas valorosas e esclarecedoras discussões. A ele, também por tantos apoios e socorros, como amigo e coordenador. E ele e a sua esposa Andréa, por toda a atenção, companheirismo e amizade;

Ao Prof. Dr. Luis Augusto Hernandes Terrones, pelas oportunidades que me concedeu de atuar como Professor do Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, assim como por sua atenção e amizade;

Ao Prof. Dr. Anatoliy Nikolaevich Matlakhov, por toda a sua prestimosa atenção dispensada, e pelas valorosas e esclarecedoras discussões, assim como pelas oportunidades que me concedeu na participação de comissões examinadoras da disciplina de Caracterização de Materiais I;

Ao Prof. Dr. Herval Paez Ramos Júnior, por sua atenção e amizade;

Ao Amigo Sidnei Jose Gomes Sousa, que logo também obterá o seu Doutorado, por toda a sua atenção, respeito, muita ajuda e, pelas palavras de incentivo nas horas difíceis;

Aos demais amigos Framir Silva, Selma, Amanda, Luciano, Josemar, Cesar (o pai da reclamação), Rosemberg, Djalma e Sílvia, pela amizade, e, a outros “colegas” da Pós-Graduação;

Aos “meus” alunos de Desenho Técnico e de Engenharia Ambiental, disciplinas que lecionei no Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelo carinho, respeito e amizade sempre demonstrados. Em especial, ao Henrique Luís da Silva Pinto Maia (do Bacharelado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) e ao Roberto da Silva (Licenciatura em Física), pela atenção, pelo respeito, por terem acatado a minha co-orientação, por terem sido aplicados, e pela amizade;

Aos funcionários Carlan Rodrigues, Ronaldo Quintanilla, Renan e Shirlene, funcionários NO lamav, por todo o apoio, incentivo e amizade;

A Sr^a. Maritza Azeredo Barcelos (uma pessoa maravilhosa) e ao Eliezer, ambos do GRC – UENF, pela atenção, pela assistência, e excelentes trabalhos desenvolvidos;

Ao Prof. Dr. Marcelo de Oliveira Souza, do LCFIS - UENF, por me conceder a primeira oportunidade de co-orientação de monografia final de curso, participação em comissões de avaliação de monografias no LCFIS, e pelo incentivo e amizade;

Aos Jornalistas Gustavo Sarmet Smiderle e Fúlvia D’Alessandri, e ao Publicitário Felipe Moussallem, todos da ASCOM, por todo o apoio e pela atenção sempre muito agradavelmente dispensada ao longo dessa caminhada, e pela amizade;

Aos Professores: Dr. Luis Humberto Guillermo Felipe (Grande Che Guevara), Dr. Rigoberto Gregório Sanabria Castro, Dr^a. Liliana Leon Mescua e Dr. Júlio Cesar Canille Martins, do LCMAT; Dr. Dylmar Penteado Dias, Dr. Gines Arturo Santos Falcon, Dr. Aldo Farfan Durand, Dr. Paulo César de Almeida Maia, Dr. Sérgio Tibana e Dr. Fernando Saboya Albuquerque Jr., do LECIV; Dr. Marcelo Silva Sthel do LCFIS; Dr. Carlos Roberto Ribeiro Matos, do LCQUI; Dr. José Brandão Fonseca, do CCTA; e, Dr. Alvaro Ramon Coelho Ovalle, do CBB; Dr. José Ramon Arica Chavez e Gudélia Guillermina Morales de Arica, do LEPROD; a todos, pela atenção dispensada, palavras de incentivo, e amizade;

Aos técnicos do LECIV, Eng^o Gabriel, Milton, André e Vanusa, pela assistência incondicional e ensaios realizados, e pela amizade;

A Beatriz Ferreira Ribeiro e Giovana Alves de Moraes, funcionárias do CBB responsáveis pela preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura, por toda a atenção dispensada;

Ao Dr. Franciné Alves da Costa, bolsista DCR na UFRN, pelo fornecimento de parte da bibliografia utilizada, por ter contribuído fortemente ao encaminhar os ensaios de raios-X, curvas térmicas e dilatométricas na UFRN, por suas palavras de apoio, e amizade;

Aos Professores: Dr. Jailson Souza de Alcaniz e Dr. Dory Hélio Aires de Lima Anselmo, por todo o apoio, atenção e amizade;

Ao Eng. Eduardo Galvão Ramalho, Ferreira e Clawsio, pela determinação das curvas térmicas dilatométricas;

A Prof. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, do Departamento de Química da UFRN, extensivos ao Francisco Antonio (CTGÁS – RN), Angélica, Tarcila, Yuri, Rodolfo pela determinação das curvas Térmicas Gravimétricas (TG), Térmicas Gravimétricas Diferenciais (TGD) e Térmica Diferencial (TD);

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural – NEPGN da UFRN, pela realização de parte dos ensaios de difração de raios-X;

A Prof^a. Dr^a. Eng^a. Maria Rosimar de Sousa, do CEFET-BA, UNED de Vitória da Conquista, pelas palavras de apoio e, pela forte amizade ao longo de tantos anos;

Ao Dr. Claudinei dos Santos, Professor Visitante – Jovem Pesquisador FAPESP na Escola de Engenharia de Lorena – EEL – USP, e a EEL – USP, por terem providenciado parte dos ensaios de raios-X. A ele, pelo incentivo com palavras de apoio, e por sua amizade;

Aos seguranças, sócios da COOPM: Márcio (Juninho Play), Sr. Almir, Magno e Guto (Narizinho), do prédio das oficinas; Douglas (urso panda), do P4, Deivinho e Pe-Pe-Peçanha, do estacionamento do CCT; Bruno, do estacionamento do E1; Zé Luis, da centrífuga; Alex, Edu, Léo e Eduardo, da guarita lateral; Clébio, da guarita principal; e, Alessandro (Picolé) e Gérson (o rei da voz), do CCH. A esses companheiros de muita luta que, mesmo com tantos atrasos de pagamento dos seus merecidos salários, permaneceram fortes e fiéis às suas responsabilidades. A eles, a minha gratidão, pelo apoio, palavras de incentivo e amizade;

Ao Abrão (Restaurante O Braseirinho), William (Padaria Bougainville), e a Padaria Mister Pão, pela paciente coleta e fornecimento das cascas de ovos utilizadas como matéria-prima na formulação de massas cerâmicas do presente trabalho;

A BRASILMINAS S. A. de São Paulo – SP, e a Prominex Mineração Ltda. de Governador Valadares – MG, pela doação das matérias-primas utilizadas na formulação das massas cerâmicas do presente trabalho;

A UENF-FAPERJ, pela bolsa no período 2002 – 2005, com valor sempre inferior a da CAPES e a do CNPq. ... Com os valores de bolsas praticados pelos órgãos que fomentam a pesquisa em nosso país e, sem a devida e ineficiente criação de vagas para a efetivação da mão-de-obra formada, tornar-se-á cada vez mais difícil formar recursos humanos de alto nível, muito menos se consolidará padrões de excelência em curto prazo, haja vista a evasão dos programas de Pós-Graduação nas áreas de tecnologia, ou mesmo a não entrada nesses, devido às propostas de empregos, principalmente. Formar doutores pra que?\$\$? Buscar Pós-Graduação, por que?\$\$? É preciso viver, e não sobreviver!;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Depois de tudo de toda essa caminhada, só me resta dizer: é isso mesmo Prof. Marcello, o Nordeste é acima de tudo um forte, como consta em “Os Sertões”, de Euclides da Cunha, conforme o senhor citou em sua tese de Doutorado, e assim tem se mostrado.

Última linha ... ‘tá bom, já que na UENF só podemos agradecer em duas páginas.

“A valorização do conhecimento e da criatividade demanda cidadãos capazes de aprender continuamente, o que exige uma formação geral e não um treinamento específico”.

Parâmetros Curriculares Nacionais – Ensino Médio
Ministério da Educação
Brasília – DF, 1989

“Nunca se deve trabalhar para causas alheias, para a glória ou para fazer uma grande descoberta, desse modo não se consegue nada”.

Lev Davidovith Landau

“A personalidade criadora deve pensar e julgar por si mesma, porque o progresso moral da sociedade depende exclusivamente de sua independência”.

Albert Einstein

“Na Ciência o mais importante é o trabalho, todo o resto virá com o tempo”.

Lev Davidovith Landau

**Deus ouve a alma paciente. A obediência é melhor do que o sacrifício.
O salmista faz oração a Deus para que o livre dos males
Salmo de Davi para o cantor-mor**

40 Esperei com paciência no Senhor, e ele se inclinou para mim, e ouviu o meu clamor.

² Tirou-me de lago horrível, de um charco de lodo; pôs os meus pés sobre uma rocha, firmou os meus passos;
³ e pôs um novo cântico na minha boca, um hino ao nosso Deus; muitos o verão, e temerão, e confiarão no Senhor.

⁴ Bem-aventurado o homem que põe no Senhor a sua confiança e que não respeita os soberbos, nem os que desviam para a mentira.

⁵ Muitas são, Senhor, meu Deus, as maravilhas que tens operado para conosco, e os teus pensamentos não se podem contar diante de ti; eu quisera anunciá-los e manifestá-los, mas são mais do que se podem contar.

⁶ Sacrifício e oferta não quiseste; os meus ouvidos abriste; holocausto e expiação pelo pecado não reclamaste.

⁷ Então disse: Eis aqui venho; no rolo do livro está escrito de mim:

⁸ Deleito-me em fazer a tua vontade ó Deus meu; sim, a tua lei está dentro do meu coração.

⁹ Preguei a justiça na grande congregação; eis que não retive os meus lábios, Senhor, tu o sabes.

¹⁰ Não escondi a tua justiça dentro do meu coração; apregoei a tua fidelidade e a tua salvação; não escondi da grande congregação a tua benignidade e a tua verdade.

¹¹ Não detenhas para comigo, Senhor, as tuas misericórdias; guardem-me continuamente a tua benignidade e a tua verdade.

¹² Porque males sem número me têm rodeado; as minhas iniquidades me prenderam, de modo que não posso olhar para cima; são mais numerosas do que os cabelos da minha cabeça, pelo desfalece o meu coração.

¹³ Digna-te, Senhor, livrar-me; Senhor, apressa-te em meu auxílio.

¹⁴ Sejam à uma confundidos e envergonhados os que buscam a minha vida para destruí-la; tornem atrás e confundam-se os que me querem mal.

¹⁵ Confundidos sejam em troca da sua afronta os que me dizem: Ah! Ah!

¹⁶ Folguem e alegrem-se em ti os que te buscam; digam constantemente os que amam a tua salvação: Engrandecido seja o Senhor.

¹⁷ Eu sou pobre e necessitado; mas o Senhor cuida de mim: tu és o meu auxílio e o meu libertador; não te detenhas, ó meu Deus.

Sl 40.1-17

“Na vida a gente faz o que pode, e deve saber que deve respeitar o próximo.

Na vida, cada um vem escreve a sua história, e vai embora.

Não há segredo na vida”.

Oscar Niemeyer, aos 98 anos, em 24/11/2006.

Parafraseando Aurélio Buarque de Holanda, na 2ª edição revista e ampliada de seu mini-dicionário, Editora Nova Fronteira, 1989: o presente trabalho de tese é desprezioso, mas foi realizado com a melhor esperança de que preste bons serviços àqueles a quem se destina.

Nunes Freire, M.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	6
3. REVISÃO SOBRE A LITERATURA	8
3.1. Estado da Arte	8
3.1.1. Um Breve Histórico: do uso Primitivo da Argila à atual Cerâmica de Revestimento	8
3.1.2. Panoramas do Revestimento Cerâmico	13
3.1.2.1. Panorama Econômico Mundial	13
3.1.2.2. Panorama Econômico Nacional	22
3.1.2.3. Panorama Econômico da Região Sudeste	28
3.1.3. Revestimento Cerâmico Tipo Porcelanato – Panorama Mundial e Nacional	31
3.2. O Grês Porcelanato: Características, Materiais, Sinterização e Fases Formadas	33
3.3. Matérias-Primas e seu Papel no Revestimento Cerâmico	45
3.3.1. Matérias-Primas Plásticas	45
3.3.2. Matérias-Primas Não Plásticas	49
3.3.3. Caracterização das Matérias-Primas	60
i) Análise Química	60
ii) Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)	65
iii) Difração de raios-X	65
iv) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	65
v) Comportamento sob Evolução Térmica	65
v.I) Curvas Térmica Diferencial Térmica gravimétrica (TD/TG)	65
v.II) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	66
v.III) Curva Dilatométrica - Dilatometria	66

3.4. Formulação de Massa	70
i) Método geométrico	74
ii) Método matemático	75
3.5. Processo de Fabricação do Revestimento Grês Porcelanato pelo Processo Via Seca	77
3.5.1. Processo Via Seca	77
4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO PORCELANATO	87
i) Ensaio de flexão	87
ii) Determinação do Módulo de Elasticidade Flexural (E)	90
iii) Determinação da Tensão de Ruptura à Flexão (σ)	92
iv) Estatística de Weibull aplicada a Tensão de Ruptura à Flexão	94
5. MATERIAIS E MÉTODOS	96
5.1. Matérias-Primas	97
5.2. Preparação das Matérias-Primas	98
5.3. Caracterização das Matérias-Primas	98
5.3.1. Caracterização Mineralógica	98
5.3.2. Caracterização Química	99
5.4. Formulação das Massas Cerâmicas	100
5.5. Preparação das Massas Cerâmicas	102
i) Dosagem por Medida de Massa	102
ii) Mistura e Homogeneização	103
iii) Granulação - Processo Via Seca	103
5.6. Caracterização das Massas Cerâmicas	104
5.6.1. Caracterização Mineralógica	104
i) Difractometria de Raios-X	104
5.6.2. Caracterização Química	104
5.6.3. Caracterização Física	104
i) Distribuição de Tamanho dos Grânulos (Classificação por peneiramento)	104
ii) Densidade Real dos Grânulos	105
iii) Limites de Consistência de Atterberg	106
iv) Estudo de Compactação <i>versus</i> Teor de Umidade	107

v) Comportamento sob Evolução Térmica – TG/TGD/TD e Dilatometria	109
5.7. Conformação dos Corpos Cerâmicos - Prensagem	109
5.8. Secagem dos Corpos Cerâmicos	111
5.9. Avaliação das Propriedades Físicas após Secagem dos Corpos Cerâmicos	112
i) Retração Linear	112
ii) Densidade Aparente	112
iii) Porosidade Total	112
iv) Tensão de Ruptura à Flexão	112
5.10. Sinterização dos Corpos Cerâmicos	113
i) Aquecimento	113
ii) Isoterma – Patamar da Temperatura Máxima	113
iii) Resfriamento	113
5.11. Avaliação das Propriedades Físicas após a Sinterização dos Corpos Cerâmicos	115
i) Retração Linear	115
ii) Densidade Aparente	116
iii) Tensão de Ruptura à Flexão	116
iv) Módulo de Weibull	116
v) Absorção d'Água	116
vi) Densidade Real dos Corpos Cerâmicos	117
vii) Porosidade Aparente	118
viii) Porosidade Total	118
ix) Porosidade Fechada	119
x) Densificação	119
xi) Módulo de Elasticidade Flexural	120
xii) Perda de Massa durante a Sinterização	121
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
6.1. Caracterização das Matérias-Primas	122
6.1.1. Caracterização Mineralógica	122
6.1.2. Caracterização Química	128

6.1.3. Formulação das Massas Cerâmicas	132
6.2. Observações sobre as Massas Cerâmicas Pós-Preparadas	155
6.3. Caracterização das Massas Cerâmicas	156
6.3.1. Caracterização Mineralógica	156
i) Difractometria de Raios-X	156
6.3.2. Caracterização Química	158
6.3.3. Caracterização Física	159
i) Distribuição de Tamanho de Grânulos (Classificação por Peneiramento)	159
ii) Densidade Real da Massa Granulada	161
iii) Limites de Consistência de Atterberg	163
iv) Estudo de Compactação <i>versus</i> Teor de Umidade – Dispêndio de Energia no Procedimento de Compactação	165
v) Propriedades Pós-Secagem dos Corpos Cerâmicos	184
vi) Evolução Térmica via Curvas TG, TGD, TD e Dilatométricas	187
vi.1) Análise sobre as Curvas TG, TGD e TD	187
vi.2) Análise sobre as Curvas Dilatométricas	195
6.4. Sinterização dos Corpos Cerâmicos	199
i) Diagramas de Gresificação	201
ii) Microestrutura dos Corpos Cerâmicos – Difractometria de Raios-X	215
iii) Avaliação das Propriedades Físicas – Análise sobre a Medida do Módulo de Elasticidade Flexural	222 255
iv) Microestrutura dos Corpos Cerâmicos – Microscopia Eletrônica de Varredura	264
v) Determinação do Módulo de Weibull - Reprodutibilidade	274
6.5. Análise Visual das Tonalidades dos Corpos Cerâmicos em Relação à Temperatura Máxima de Sinterização	280
7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	288
7.1. Conclusões	288
7.2. Sugestões para Futuros Trabalhos	290
REFERÊNCIAS	292
GLOSSÁRIO	

ÍNDICE DE FIGURAS

1 – Consumo médio per capita de RC no mundo a cada final de década	3
3.1 – Incremento percentual sobre o ano anterior, da produção de RC para o período de 1999-2001. Os 12 maiores produtores mundiais, decrescendo da China para Portugal	14
3.2 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países produtores de RC	15
3.3 – Incremento percentual sobre o ano anterior, do consumo de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores produtores mundiais, decrescendo da China para Turquia	17
3.4 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países consumidores de RC	18
3.5 – Incremento percentual sobre o ano anterior, na exportação de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores exportadores mundiais, decrescendo da Itália para Portugal	18
3.6 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países exportadores de RC	19
3.7 – Incremento percentual sobre o ano anterior, na exportação de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores importadores mundiais, decrescendo dos EUA para Portugal	20
3.8 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países importadores de RC	21
3.9 – Visualização de composições típicas de GP no diagrama de fase (Na ₂ O,K ₂ O)-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	35
3.10 – Curvas 1 e 2, exemplos de curvas de gresificação	39
3.11 – Esboço de transformações de fase que ocorrem durante a sinterização do produto grês porcelanato	43
3.12 – Ilustração da evolução do crescimento de poros durante a sinterização isotérmica a 1.200 °C de grês porcelanato (Corpo sódico)	44
3.13 – Estrutura da caulinita	46
3.14 – Curva de gresificação para revestimento cerâmico	51
3.15 – intervalos de temperatura e as diferentes variedades cristalinas	53

estáveis da sílica, à pressão atmosférica	
3.16 – Efeito da adição de carbonatos na sinterização de uma mistura de argilas	56
3.17 – Efeito da adição de talco a uma mistura de argilas e feldspato	58
3.18 – Exemplo de curva dilatométrica da sinterização a taxa constante de uma amostra industrial de porcelanato	68
3.19 – Critérios gerais de formulação de composição	70
3.20 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	72
3.21 – Diagrama geral de composições para produtos cerâmicos resultantes do sistema argila – feldspato – sílica	73
3.22 – Quadrilátero delimitador visual da região que contém as possíveis composições de partida com as matérias-primas A, B, C e D	69
3.23 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico	78
3.23 – Determinação da pressão aparente de fluência (P_f) de uma massa cerâmica	84
3.24 – Configuração típica para o ensaio de flexão em (a) três pontos ou flexão simples; (b) quatro pontos;	88
3.24 – (c) curva resposta típica para ensaios de flexão	89
3.25 – Algumas variáveis do ensaio de flexão em três pontos	90
3.26 – Elementos para o cálculo da deflexão ou flecha no ensaio de flexão em três pontos	90
5.2 – Curva de calibração da prensa utilizada para a conformação das massas cerâmicas.	110
5.3 – Curvas de projeto dos ciclos rápidos de sinterização dos corpos cerâmicos.	114
5.4 – Curva de calibração da deformação experimentada pela célula de carga	121
6.1 – Difratograma de raios-X da MP argila amarela - AAM (MP1)	122
6.2 – Difratograma de raios-X da MP argila branca - ABR (MP2)	123
6.3 – Difratograma de raios-X da MP feldspato sódico - FS (MP3)	124
6.4 – Difratograma de raios-X da MP quartzo - Q (MP4-1Q)	124
6.5 – Difratograma de raios-X da MP talco - T (MP5)	125
6.6 – Difratograma de raios-X do resíduo casca de ovo – CaCO_3	125

6.7 – Difratoograma de raios-X da matéria-prima óxido de cálcio – CaO (MP6), obtido a partir da calcinação do resíduo casca de ovo	126
6.8 – Curvas TG, TGD e TD do resíduo casca de ovo	126
6.9 – Esboço do triângulo das matérias-primas, com indicação da composição da massa cerâmica MC1, no sistema ternário Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	142
6.10 – Indicação das composições das massas cerâmicas (MC _i , i = 1,..., 7) no sistema ternário Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	143
6.11 – Indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas (MC _i , i = 1,..., 7) no sistema ternário MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	146
6.12 – Indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas (MC _i , i = 1,..., 7) no sistema ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	148
6.13 – Esboço do quadrilátero das matérias-primas {[Mistura de argilas (AAM+ABR)] – [Feldspato sódico] – CaO – quartzo}, para indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, no sistema ternário Fundentes-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	150
6.14 – Esboço do quadrilátero das matérias-primas {[Mistura de Argilas (AAM+ABR)] - FS (feldspato sódico) – T (Talco) – Q (Quartzo)} para indicação da composição da massa cerâmica MC3, e dos triângulos das matérias-primas {AAM – FS – Q}, {(AAM+ABR) – FS – Q} e {ABR – FS – Q} para indicação das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7, respectivamente, no sistema ternário Fundentes-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	152
6.15 – Detalhe da indicação das massas cerâmicas MC1, MC2, MC3 e MC7	153
6.16 – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC1	157
6.17 – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC7	157
6.18 – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC2	157
6.19 – Difratoograma de raios-X da massa cerâmica MC3	157
6.20 – Difratoogramas de raios-X das massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6	157

6.21 – Distribuição de tamanho dos grânulos das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7	160
6.22 – Distribuição de tamanho dos grânulos das massas cerâmicas MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6	161
6.23 – Esboço da comparação dos limites de consistência de Atterbeg entre as MC	164
6.24 - Curvas do procedimento de compactação das massas cerâmica com teores de umidade de 0,0, 3,0 e 7,0 % – deslocamento do pistão <i>versus</i> força aplicada pela máquina universal de ensaios	166
6.25 – Quantidade de energia consumida na compactação das massas cerâmicas, MC1, MC2 e MC7, por percentual de umidade	167
6.26 – Quantidade de energia consumida na compactação das massas cerâmicas, MC1, MC2 e MC7, por percentual de umidade	169
6.27 – Dispendio de energia na etapa de prensagem, limite e índice de plasticidade de Atterberg para as massas cerâmicas	171
6.28 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 0,0 % de umidade	172
6.29 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 3,0 % de umidade	173
6.30 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 7,0 % de umidade	174
6.31 – Curvas indicadoras do comportamento da variação da densidade aparente na pressão máxima de compactação (80,0 MPa) do conjunto de massas cerâmicas para os diferentes teores de umidade	178
6.32 – Microestruturas obtidas via MEV da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC1	181
6.33 – Microestruturas obtidas via MEV da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC3	182
6.34 – Microestruturas obtidas via MEV das superfícies de fratura de corpos cerâmicos das MC5 e MC6	183
6.35 – Curvas TG (TGA), TGD (<i>DrTGA</i>) e TD (<i>DTA</i>) da massa cerâmica MC1	188
6.36 – Curvas TG (TGA) e TGD (<i>DrTGA</i>) da massa cerâmica MC7	189

6.37 – Curvas TG (<i>TGA</i>), TGD (<i>DrTGA</i>) e TD (<i>DTA</i>) da massa cerâmica MC2	190
6.38 – Comportamento da perda de massa até a temperatura máxima de sinterização para as massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7	191
6.39 – Curvas TG (<i>TGA</i>), TGD (<i>DrTGA</i>) e TD (<i>DTA</i>) da massa cerâmica MC3	191
6.40 – Curvas TG (<i>TGA</i>), TGD (<i>DrTGA</i>) e TD (<i>DTA</i>) da massa cerâmica MC4	192
6.41 – Curvas TG (<i>TGA</i>), TGD (<i>DrTGA</i>) e TD (<i>DTA</i>) da massa cerâmica MC5	192
6.42 – Curvas TG (<i>TGA</i>) e TGD (<i>DrTGA</i>) da massa cerâmica MC6	192
6.43 – Comportamento da perda de massa para as MC2, ..., 6	192
6.44 – Curvas dilatométricas de variação dimensional e taxa de variação dimensional: (a) e (b), referentes a MC1; (c) e (d), referentes a MC7; e, (e) e (f), referentes a MC2	196
6.45 – Curvas dilatométricas das massas cerâmicas MC3, MC4, MC5 e MC6	198
6.46 – Esboço de ciclos rápidos (curvas) para a temperatura máxima de sinterização de 1.225,0 °C	200
6.47 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC1	202
6.48 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC7	204
6.50 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC2	205
6.51 – Diagrama de gresificação comparativo entre as MC1, MC7 e MC2	206
6.52 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC3	207
6.53 – Diagrama de gresificação comparativo entre a MC2 e a MC3	208
6.54 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC4	209
6.55 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC5	211
6.56 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC6	212
6.57 – Diagrama de gresificação das massas cerâmicas MC2, MC4, MC5 e MC6	214
6.58 – Difractogramas de raios-X dos corpos cerâmicos referentes a MC1, sinterizados nas temperaturas máximas de 1.100,0 a 1.250,0 °C	216

6.59 – Difratoograma de raios-X do corpo cerâmico referente à massa cerâmica MC2 sinterizado a 1.225,0 °C	217
6.60 – Difratoogramas de raios-X de corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC2 sinterizados a: (a) 1.200,0 °C e (b) 1.250,0 °C	218
6.61 – Difratoogramas de raios-X de corpos cerâmicos, referentes à massa cerâmica MC4, sinterizados a: (a) 1.200,0 °C; (b) 1.225,0 °C; e, (c) 1.250,0 °C	219
6.62 – Difratoogramas de raios-X de corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC7 sinterizados a: (a) 1.200,0 °C e (b) 1.225,0 °C	221
6.63 – Comportamento da densificação <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização para os corpos cerâmicos das MC1, MC2 e MC7	226
6.64 – Comportamento da densificação <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização para os corpos cerâmicos das MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6	227
6.65 – Curvas comparativas entre as densidades nas diferentes etapas de trabalho com as MC e, entre essas densidades e o limite de plasticidade das MC	245
6.66 – Tensão de ruptura à flexão <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização <i>versus</i> porosidade aparente, para as MC (1, 2 e 7)	247
6.67 – Módulo de elasticidade flexural <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização <i>versus</i> densidade aparente, para as MC (1, 2 e 7)	248
6.68 – Densificação <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização <i>versus</i> retração linear, para as MC (1, 2 e 7)	250
6.69 – Tensão de ruptura à flexão <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização <i>versus</i> porosidade aparente, para as MC (2, 3, 4, 5 e 6)	251
6.70 – Módulo de elasticidade flexural <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização <i>versus</i> densidade aparente, para as MC (2, 3, 4, 5 e 6)	252
6.71 – Densificação ($\delta(T)$) <i>versus</i> temperatura máxima de sinterização (T) <i>versus</i> retração linear (RL(T)), para as MC (2, 3, 4, 5 e 6)	254
6.72 – Curvas de deformação <i>versus</i> tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC1, nas temperaturas máximas de sinterização	256
6.73 – Curvas de deformação <i>versus</i> tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC2, nas temperaturas máximas de sinterização	259

6.74 – Curvas deformação <i>versus</i> tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC3, nas temperaturas máximas de sinterização	260
6.75 – Curvas deformação <i>versus</i> tensão à flexão para os corpos cerâmicos da MC3, somente após sinterização a 1.225,0 °C	261
6.76 – Curvas deformação <i>versus</i> tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC4, nas temperaturas máximas de sinterização	262
6.77 – Curvas deformação <i>versus</i> tensão à flexão comparativas entre as MC1, MC2, MC3 e MC4, nas temperaturas máximas de sinterização	263
6.78 – Micrografia (MEV) com ampliação de 100 vezes: visão geral da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC1 sinterizado a 1.200,0 °C	265
6.79 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC1	267
6.80 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC2	270
6.81 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC3	271
6.82 – Micrografia (MEV) com ampliação de 700 vezes – detalhe da porosidade irregular na da superfície de fratura de um corpo cerâmico referente a MC3, sinterizado a 1.175,0 °C	273
6.83 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC1, sinterizada a 1.225,0 °C	274
6.84 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC7, sinterizada a 1.250,0 °C	275
6.85 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC2, sinterizada a 1.250,0 °C	277
6.86 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC3, sinterizada a 1.225,0 °C	278
6.87 – Padrão de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos, relativos às temperaturas máximas de sinterização de cada MC	281

6.88 – Vista superior dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização relativo à temperatura máxima de 1.250,0 °C	282
6.89 – Vista inferior dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização relativo à temperatura máxima de 1.250,0 °C	283
6.90 – Vista lateral e superior dos corpos cerâmicos referentes às MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização	284
6.91 – Vista lateral dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização	285
6.92 – Seqüência de tonalidades dos conjuntos de corpos cerâmicos por temperatura máxima de sinterização	286

ÍNDICE DE TABELAS

1 – Evolução da indústria de revestimentos cerâmicos (RC) nos últimos 30 anos	1
3.1 – Intervalo de variação de matérias-primas típicas utilizadas na fabricação de grês porcelanato	38
3.2 – Histórico provável das reações que ocorrem com a temperatura no processo de sinterização de um corpo cerâmico formulado com massa triaxial	41
3.3 – Composição química das peças de grês porcelanato	42
3.4 – Composição química de feldspatos e feldspatóides comerciais (% em massa). Comparação com sua fórmula teórica	62
3.5 – Composições químicas, aproximadas para 100%, para cada matéria-prima (MP)	75
3.6 – Comparação entre os parâmetros tecnológicos dos pós preparados pelos processos via seca e via úmida e, sua influência nas características dos corpos sinterizados	80
3.7 – Parâmetros do processo via seca de preparação para prensagem, aplicados tanto para monoporosa como para monoqueima gresificada de massas vermelhas e claras	81
5.1 – Formulação das composições das massas cerâmicas (MC) em função das matérias-primas (MP)	101
6.1 – Composição química em função do percentual dos óxidos presentes no resíduo casca de ovo	128
6.2 – Composição química em função do percentual dos óxidos presentes nas MP utilizadas (Como recebida)	129
6.3 – Percentual calculado dos óxidos majoritários das MP utilizadas, aproximados para 100,00 %	137
6.4 – Composição química esperada para o produto final de cada massa cerâmica para os sistemas ternários (Na ₂ O, MgO, CaO, Fundentes)-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	139
6.5 – Composição química de produtos finais, nacionais, espanhóis e italianos, em função dos óxidos majoritários (% em massas aproximados para 100,00%), caracterizando	140

o sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	
6.6 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	145
6.7 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	147
6.8 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	149
6.9 – Composição química calculada das MC formuladas – aproximada para 100,00 %	158
6.10 – Densidade real das MC granuladas	162
6.11 – Limites de consistência de Atterberg para as MC	163
6.12 – Parâmetros da etapa de prensagem das massas cerâmicas	180
6.13 – Propriedades físicas referentes ao comportamento estrutural dos corpos cerâmicos após secagem	185
6.14 – Temperaturas das transformações experimentadas por cada MC, ao serem submetidas aos ensaios de TG e TD	187
6.15 – Absorção d'Água (AA) e Retração Linear após sinterização (RLsi), nas temperaturas máximas de sinterização para as MC	201
6.16 – Perda de massa e densificação mensuradas até as temperaturas máximas de sinterização	222
6.17 – Propriedades físicas mensuradas após sinterização	230
6.17a – Tipos de placas cerâmicas obtidas com a formulação, processamento e sinterização desenvolvidas no presente trabalho	244
6.18 – Densidade real dos produtos finais	244

Resumo da tese apresentada ao CCT – UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

**USO DE MATÉRIAS-PRIMAS ARGILOSAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
EM MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO: FORMULAÇÃO,
PROPRIEDADES FÍSICAS MICROESTRUTURA**

Marcílio Nunes Freire

28 de maio de 2007

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

Co-Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

O setor de revestimento cerâmico brasileiro é atualmente o quarto maior produtor e consumidor mundial. A produção brasileira de revestimentos cerâmicos tem apresentado grande crescimento nos últimos anos. A repercussão econômica dessa tendência tem levado ao desenvolvimento de pesquisas científico-tecnológicas focadas principalmente sobre a adequação de novos depósitos de matérias-primas e a influência desses sobre o processo produtivo.

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um estudo sobre a formulação de sete massas cerâmicas, a sua caracterização e, a determinação das propriedades físicas e das microestruturas dos produtos sinterizados. Foi estudado o potencial de matérias-primas argilosas de Campos dos Goytacazes – RJ e Silva Jardim – RJ, para a obtenção de placas tipo porcelanato, o que leva a agregar valor a essas matérias-primas, ora consumidas apenas para a fabricação de produtos de baixo valor agregado, a saber, telhas, tijolos e blocos de vedação. É importante ressaltar que o estado do Rio de Janeiro é o único do sudeste brasileiro a não fabricar placas para revestimento cerâmico. As demais matérias-primas utilizadas foram feldspato sódico (albita), talco, quartzo e óxido de cálcio proveniente da calcinação do resíduo casca de ovo – um viés ambiental do presente trabalho.

Os resultados revelaram, de forma global, que às duas argilas estudadas pode-se agregar valor, pois proporcionam a formulação de massas cerâmicas e as subsequentes placas, após prensagem e sinterização, com potencial para a fabricação de porcelanato.

Thesis abstract presented to CCT – UENF as part of the requirements for obtaining Ph.D degree in Materials Science and Engineering.

USE OF CLAYEY RAW MATERIALS FROM THE RIO DE JANEIRO STATE FOR PORCELAIN STONEWARE CERAMICS PASTES: FORMULATION, PHYSICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE

Marcílio Nunes Freire

May 28th, 2007

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

Co-Advisor: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

The Brazilian ceramics floor tile industry stands out worldwide for its high production and consumption rates. Actually it is the fourth on the world ranking. The Brazilian ceramic floor tile production has presented a significant growth in the last years. The economic repercussion of this trend has led to the development of scientific research with main focus on the adaptation of new raw materials deposits and its influence on the productive procedure.

The present work fits itself within the above mentioned, by presenting the development of a study on the formulation of seven kinds of ceramic pastes, their characterization, and the determination of physical and microstructural properties of sintering products.

We searched for a revelation of the potentials of fields of clayey raw materials fields at Campos dos Goytacazes and Silva Jardim, both towns of Rio de Janeiro state – Brazil, for production of porcelain stoneware tiles, which it leads to raise the value of raw materials, now consumed only for the manufacture of products of price, just as roofing tiles, bricks and blocks. It is important to stress that Rio de Janeiro state is the unique Brazilian southeastern without plants to manufacture plates for ceramic floor tile. The remaining raw materials used were sodic feldspar (albite), talc, quartz and calcium oxide which results of the calcination of the egg shell waste – an environmental pathway of the present work.

Our results show that the two studied types of clay have the commercial value increased, for these modified clays provide the formulation of ceramic pastes and the subsequent floor tile, after press and sintering, with potentials for the manufacture of porcelain stoneware.

1. INTRODUÇÃO

A cerâmica, a nível mundial, teve forte desenvolvimento tecnológico nos últimos 30 anos. O avanço dos materiais especiais, da tecnologia de combustão, da automação, da esmaltação, da decoração, dos esmaltes e, em especial do conhecimento da ciência dos materiais, permitiu, através da combinação desses diferentes conhecimentos, o forte desenvolvimento da tecnologia e conseqüente incremento da produção dos materiais cerâmicos, oferecendo ao mercado um produto com melhores características, mais bonitos e com custos adequados ao mercado consumidor (Vivona, 2000). No caso dos revestimentos cerâmicos (RC), em particular, se tem tido a necessidade de inovar, como em qualquer área da indústria, o que se traduz em conservar e incrementar a sua competitividade.

Faz-se necessário, então, analisar a evolução da indústria de RC no período anteriormente citado, para poder se estabelecer uma visão de futuro, não tão distante, no qual os responsáveis por esse desenvolvimento somos nós mesmos, através da pesquisa em universidades e centros de pesquisa, ou mesmo nas indústrias, que estão sempre estrategicamente direcionadas ao aumento de produção e otimização de custos, não deixando de lado, em hipótese alguma, a beleza dos RC, seja em desenho, formato, acabamento, peças especiais, esmaltes, cores, entre outros itens. Assim, vejamos na Tabela 1 como se comportou a evolução da indústria de RC nos últimos 30 anos.

Tabela 1 – Evolução da indústria de RC nos últimos 30 anos (Vivona, 2000).

Ano	Tecnologia predominante	Tecnologia em consolidação	Tecnologia em desenvolvimento
1970	Biqueima lenta	Biqueima rápida	Piso em monoqueima
1974	Biqueima rápida	Piso em monoqueima	Azulejo em monoqueima
1980	Piso em monoqueima	Azulejo em biqueima rápida	Grês porcelanato
1985	Piso em monoqueima Azulejo em biqueima rápida	Grês porcelanato Azulejo monoporosa	Grês porcelanato
1990	Piso em monoqueima Azulejo monoporosa	Grês porcelanato	Grês porcelanato
2000	Piso em monoqueima Azulejo monoporosa Grês porcelanato	Grês porcelanato	? ? ? ? ?

Como se pode observar, a tecnologia cerâmica teve forte evolução em seus conceitos básicos, tais como formulação e processo de sinterização (queima), na última década, e estamos passando a aprimorar o produto, adicionando melhoras em cada etapa do ciclo produtivo e conservando os avanços acumulados na última década (Vivona, 2000). Dessa forma, verifica-se que a constante mudança de conceitos levou ao desenvolvimento da indústria de RC. Atualmente, essa indústria caminha para a transformação na busca pela maturidade do presente estado. Então, torna-se fundamental o posicionamento da indústria no mercado e a especialização em determinado segmento para atingir o seu êxito.

Mediante o conteúdo acima exposto, no qual enfatizou-se a evolução pela mudança de conceitos e, a busca pela consolidação da inovação, torna-se conveniente fazer duas colocações: (i) o conceito de RC: segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (Associação Brasileira de Cerâmica, 2003) através de sua publicação Anuário Brasileiro de Cerâmica, na busca por integrar o Setor Cerâmico promovendo e defendendo a Cerâmica nos Planos: Científico, Tecnológico, Artístico, Didático, Industrial, Empresarial e Cultural, estabelece que, os materiais de revestimento (placas cerâmicas, ou RC) são aqueles na forma de placas usados na construção civil para revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas de ambientes internos e externos. Estes recebem designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso etc; (ii) a justificativa do uso de RC: esta advém da evolução da história da humanidade, a qual mostra que já há milhares de anos, os povos da Antigüidade utilizavam artefatos de cerâmica. Com o passar dos anos, no entanto, as características desses materiais foram se modificando, dando origem a produtos de alta resistência, beleza e durabilidade, com um contingente cada vez maior de adeptos e, cujas razões estão relacionadas ao fato das cerâmicas serem antialérgicas, oferecem múltiplas opções de combinação e preço, podem ser utilizadas em qualquer ambiente, são fáceis de ser limpas, são de fácil colocação, são incombustíveis (não propagam chamas), além da alta durabilidade, resistência e beleza (Gyotoku, 2003).

A Figura 1 mostra o consumo médio per capita de RC no mundo a cada final de década, com previsão para o ano de 2010. Observa-se um comportamento linear de 1970 a 2000. No entanto, para o ano de 2010, prever-se um acréscimo de $0,5 \text{ m}^2$ per capita maior em relação à diferença entre os dois finais de décadas anteriores.

Os protagonistas desse aumento são os EUA, que pretendem atender uma demanda três vezes maior do que a atual.

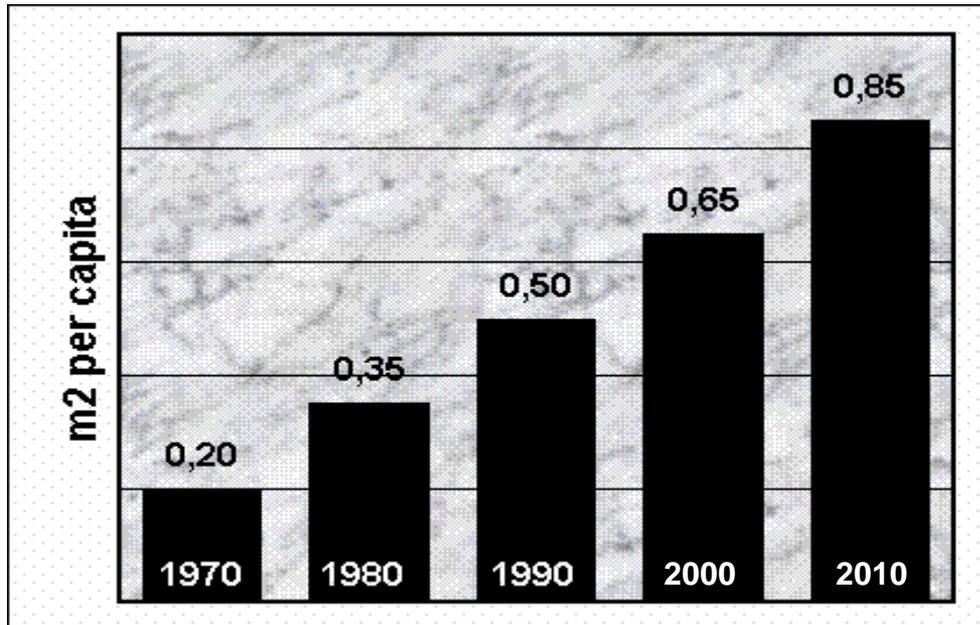


Figura 1 - Consumo médio per capita de RC no mundo a cada final de década (Paganelli, 2001).

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tendo participação no PIB — Produto Interno Bruto — da ordem de 1%, o que representa uma cifra de aproximadamente 6,2 bilhões de dólares. Desse montante, 39,7%, em primeiro lugar, *i. e.*, cerca de 2,5 bilhões de dólares provém do setor de Cerâmica Estrutural (Vermelha), seguindo-se do setor de RC (pisos e azulejos) com 27,0%, ou seja, 1,7 bilhões de dólares (Bustamante e Bressiani, 2000).

As potencialidades do setor brasileiro de RC tornam-se mais evidentes quando se vê que, durante as décadas de 80 e 90, a produção nacional cresceu 249%, e que as exportações desde 1980 até 2001, obtiveram o expressivo incremento de 675% (Oliveira, 2002).

O principal responsável pelo crescimento na produção de RC nas Américas Central e do Sul é o Brasil (Gambuli, 2001).

O estado do Rio de Janeiro é o único da região Sudeste brasileira que não tem nenhuma indústria de RC, o que o torna um estado bastante destoante em relação ao demais estados da região. Embora possua reservas de argilas em grande extensão, este estado produz apenas produtos de baixo valor agregado, como telhas, tijolos e blocos de vedação. Tais reservas situam-se nos pólos de Itaboraí-

Rio Bonito, Silva Jardim e Campos dos Goytacazes, sendo este último o de maior produção, pois atende todo o grande Rio (municípios adjacentes à capital), parte do interior do estado de Minas Gerais e do sul do estado do Espírito Santos.

O município de Campos dos Goytacazes, em particular, com a maior área territorial, 4.037 km², com aproximadamente 407 mil habitantes, 225 empresas de construção civil, 11 de extração mineral, além de outros números de empresas bastante expressivos, dados do Núcleo de Estudos em Estratégia e Desenvolvimento (NEED, 2005), tem suas atuais extensas reservas de argilas exploradas essencialmente para a produção de cerâmica estrutural/vermelha. Nesse município está instalado um pólo ceramista que congrega mais de 100 unidades produtivas, responsáveis por cerca de 35% da produção estadual de cerâmica estrutural/vermelha. No pólo de Campos dos Goytacazes produzem-se apenas tijolos, blocos cerâmicos e telhas, como nos demais pólos do estado (Holanda e Vieira, 2002). O setor ceramista de Campos dos Goytacazes gera cinco mil empregos diretos e outros 15 mil indiretos (Gomes, 2004).

Atualmente, a disponibilidade do gás natural já beneficia esse município. O fornecimento de gás natural se dá através de um entroncamento do gasoduto existente na localidade de Donana, localizada entre Goytacazes e Penha, que resultou de uma expansão/extensão do gasoduto do trecho Cabiúnas-Campos dos Goytacazes. De cerca de 100 indústrias cerâmicas, a maior parte delas instaladas na chamada baixada campista, apenas 15 contam com o sistema de produção a gás, uma utilização ainda acanhada. As demais ainda têm como combustível de seus fornos a lenha. Algumas vezes esse combustível tem seu fornecimento ameaçado e, como alternativa os ceramistas da região têm utilizado, desde o ano passado, o resíduo de serrarias do Espírito Santo e Minas Gerais, mais barato que o gás natural. A adoção desse sistema de produção em todas as indústrias ainda está fora da realidade, pois depende de subsídio para sua implantação (Gomes, 2004).

No tocante as matérias-primas argilosas do pólo ceramista de Campos dos Goytacazes, um dos grandes problemas tem sido o seu emprego com escasso conhecimento de suas características e propriedades. Nesse sentido a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, através de seus diversos laboratórios, tem dado contribuições na caracterização dessas matérias-primas para o segmento cerâmico local. Essas matérias-primas, as argilas da baixada campista,

apresentam caráter predominantemente caulínico (Alexandre *et. al.*, 1999, Souza *et. al.*, 2002).

As matérias-primas argilosas de Campos dos Goytacazes – RJ têm sido pouco estudadas para a obtenção de produtos de maior valor agregado como pisos e revestimentos (Vieira, 2001). Assim sendo, a presente Tese de Doutorado pretendeu avaliar, cientificamente, o uso das matérias-primas argilosas de Campos dos Goytacazes e de Silva Jardim, ambos municípios do estado do Rio de Janeiro, para a fabricação do Porcelanato, placa cerâmica de alto valor agregado. De alguma forma já se tem uma fonte energética em potencial de uso, o gás natural, como infraestrutura importantíssima, com a qual se poderá atingir a exigida sinterização mais homogênea dos produtos a temperaturas mais elevadas (de aproximadamente 1.200 °C).

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo principal desta tese é o de desenvolver massas cerâmicas (MC) que levem ao porcelanato, agregando valor às matérias-primas (MP) argilosas do RJ.

Como objetivos decorrentes do principal tem-se:

i) Caracterizar as amostras de MP argilosas de Campos dos Goytacazes e Silva Jardim, e sua mistura, mais as demais MP complementares, em composições de partida formuladas para porcelanato;

ii) Estudar o comportamento físico dessas composições através da compactação e da plasticidade. Dessa forma, determinar a melhor densidade de conformação, parâmetro de alto interesse tecnológico;

iii) Estudar a sinterização buscando determinar o intervalo de temperatura para a obtenção do produto cerâmico porcelanato e, analisar a influência das MP nas fases formadas do produto final.

iv) Determinar propriedades físicas como tensão de ruptura à flexão, porosidades (aberta e fechada) e módulo de elasticidade;

v) Estudar a evolução da microestrutura com a temperatura e, inferir acerca da reprodutibilidade dos produtos obtidos através da determinação do parâmetro de Weibull;

vi) Analisar a influência das MP nas tonalidades obtidas;

vii) Estabelecer se as MP argilosas do RJ usadas no presente trabalho de tese têm potencial para compor MC para porcelanato.

As justificativas para a realização do presente trabalho de tese são:

i) Estudar a viabilidade científico-tecnológica de novos produtos cerâmicos, tipo porcelanato natural, usando as matérias-primas do estado do Rio de Janeiro.

ii) Agregar valor à matéria-prima argilosa, principalmente, dos pólos cerâmicos do estado do Rio de Janeiro, uma vez que, até o presente produz-se apenas tijolos, telhas e blocos de vedação. O fato de agregar valor à matéria-prima conduz necessariamente a geração de mais divisas para esse estado, desenvolvendo e incrementando a sua economia. Deve-se ressaltar que, sendo este trabalho desenvolvido através da UENF, estar-se-á cumprindo a missão

dessa instituição, mesmo que setorial, uma vez que a mesma tem como princípio fundamental o desenvolvimento do norte e noroeste fluminense.

- iii) A região do norte-fluminense, na qual se faz presente a UENF e está localizado o maior pólo cerâmico do estado, em Campos dos Goytacazes, já dispõe de uma infra-estrutura importantíssima, o gasoduto, trecho Cabiúnas-Campos dos Goytacazes, para que se possa pretender a futura instalação de indústrias de RC, que necessitam de sinterização mais homogênea dos produtos e temperaturas mais elevadas (igual ou maior que 1.200 °C) do que as praticadas nos fornos de grande parte das indústrias locais, principalmente aquelas que não usam o gás natural como combustível. Atualmente, tem-se cerca de 100 cerâmicas na chamada Baixada Campista, das quais apenas 15 contam com o sistema de produção a gás (Gomes, 2004).
- iv) O presente trabalho poderá resultar numa mudança de paradigma, se ficar estabelecido como viável o uso das matérias-primas do estado do Rio de Janeiro para a fabricação de novos produtos cerâmicos, e de alto valor agregado, quando de sua posterior aplicação através da instalação de indústrias de revestimento cerâmico. Pois é verdade que, ao longo dos seus onze anos de tentativas de interferência no segmento cerâmico industrial local, principalmente, a UENF não tem surtido o efeito desejado, uma vez que ainda predomina resistências a uma mudança de cunho tecnológico, o que tem sido comum às sociedades em qualquer época.
- v) Deve-se salientar que, o fato de não existir qualquer indústria de RC no estado do Rio de Janeiro, leva a UENF a situação de vanguarda, a partir do desenvolvimento do citado estudo de viabilidade no item (i). À instituição UENF, através do Centro de Ciência e Tecnologia, pertence o Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, estrutura responsável pela orientação e desenvolvimento da presente proposta de tese de doutorado.

3. REVISÃO SOBRE A LITERATURA

3.1. Estado da Arte

3.1.1. Um Breve Histórico: do uso Primitivo da Argila à atual Cerâmica de Revestimento

A vida humana e a existência de muitos organismos neste planeta estão muito relacionadas com a argila^G (^G – vocábulo em glossário). A maioria das pessoas, no entanto, realmente não perceberam esta relação; eles dão-na por certa da mesma maneira como ar ou água (Konta, 1995).

De modo geral, a evolução da humanidade tem tido uma estreita relação com os minerais. Na fase Pré-Humana, fim da terceira era geológica, mesmo que acidentalmente, faziam parte de seus hábitos as ferramentas feitas de rochas e as cavernas calcárias serviam de abrigo para os *Australopithecus*, marcando uma cultura na utilização da pedra para feitura de instrumentos como atestam os achados da Garganta de Olduvai na Tanzânia, África. Após o *Homo Habilis* (Fase Humana Primitiva), surgiu o *Homo erectus* ou *Pithecanthropus* (Fase Humana Tardia), que fez uso do fogo e de instrumentos de pedra de sílex^G, calcário e quartzito^G como cortante. A seguir, surge o *Homo sapiens* (250.000 anos, provavelmente), que deu forma as peças de ágata^G e calcedônia^G, por exemplo; o *Homo sapiens sapiens* (sucessor dos homens de Neanderthal e de Cro-Magnon) consolida de uma vez a relação do homem com os recursos minerais, tendo melhorado (deu esmero) os seus objetos, acabando-os com curvas e pontas muito mais adequadas aos seus propósitos.

Os minerais foram sendo utilizados pela preeminência das necessidades humanas, assim como pela ocorrência e facilidade de manuseio delas. O homem primitivo usou primeiramente o chert, um tipo de calcedônia, de fratura fácil para fazer seus utensílios. A separação natural dos blocos de granitos^G, basaltos^G, arenitos^G e calcários, passaram a interessar por serem úteis em suas construções. A plasticidade e a propriedade de enrijecimento da argila após receber calor, saltou aos olhos humanos.

A arqueologia mostra o aparecimento de utensílios cerâmicos a partir do período Pré-Neolítico nos anos 25.000 a.C., e os materiais de construção (tijolos,

telhas, e blocos) provavelmente entre 5.000 e 6.000 a.C. A cal^G surge na mesma época e é registrada sua utilização durante a construção de pirâmides nos anos 2.890 e 2.925 a. C. (Resende, 2001).

Somente no período Neolítico foi que surgiu a cerâmica feita de maneira mais sistemática, quando o homem se sedentariza e se dedica à agricultura e ao pastoreio, então, ocorrendo o desenvolvimento e a difusão da cerâmica. Antes disso a argila já fora usada para a modelagem de figurinhas antropomórficas^G ou zoomórficas^G, provavelmente de caráter mágico ou religioso.

O barro (argila crua) era modelado à mão, mediante a técnica de bola ou a de rolos, e colocados em cestos (espécies de moldes primitivos). Essa cerâmica cozida a temperaturas muito baixas, era porosa, e muito frágil, problema este resolvido através de polimento, onde ocorria alisamento e o esfregamento da superfície das peças com uma pedra lisa ou madeiras duras, tornando os vasos impermeáveis.

As peças eram decoradas com desenhos geométricos e pintura, feita com pigmentos de cor vermelha ou bege, produzidos a partir da própria argila com que trabalhavam. E, quanto às formas, comumente eram a caliciforme^G e a campaniforme^G.

Supõe-se que as primeiras cerâmicas eram cozidas na mesma fogueira onde se cozinhavam os alimentos, mas é também possível que existissem fogueiras especialmente preparadas para elas. O sistema atingia temperaturas de aproximadamente 600 °C, o que era suficiente para converter a argila numa cerâmica de cor negra. As fogueiras foram sucedidas por fornos primitivos, que foram aperfeiçoados, o que evoluía para o controle do fogo, e permitia um aumento gradual da temperatura de cozedura (Chavarria, 1997).

A argila é passível de modelagem quando úmida, é impermeável e tem resistência quando queimada, dotando-se de uma durabilidade ímpar, que o diga a arqueologia, além de dar asas à criatividade artística do ser humano.

Além do dote artístico do homem, as conquistas de ordem prática são de fundamental relevância, pois influenciam diretamente na qualidade de vida. A aspiração de abrigar-se em outros sítios que não fosse aqueles determinados pela natureza levou o homem a desenvolver conhecimentos de engenharia e arquitetura. As árvores e a argila eram os seus materiais. O adobe^G, precursor do tijolo, era usado na Antigüidade para a construção de casas, muros e torres; as taipas^G e o pau-a-pique^G, que até hoje são utilizados principalmente em regiões tropicais,

servem de exemplos. Sem dúvida, o barro foi o principal, ou primeiro, veículo de que se serviu o homem para expor o seu senso artístico e prático.

Sempre buscando melhores condições de sobrevivência, o homem não se limitou a habitar em cavernas. A argila já havia dado utensílios, paredes e conseqüentemente haveria de dar uma cobertura mais duradoura e confortável para enfrentar as intempéries. Na esteira da evolução humana, quando se passa do barro cru para o barro cozido ao fogo, surge a telha (Resende, 2001).

Ao produzir tijolo e telha, inicia-se uma área da cerâmica, ou segmento deste setor industrial, posteriormente denominada de cerâmica vermelha ou estrutural. Na China 200 a.C. as telhas já eram esmaltadas para dar um grau hierárquico superior às moradias que as utilizavam. Os demais e atuais segmentos do setor industrial da cerâmica são: materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos (Associação Brasileira de Cerâmica, 2002). Como se pode ver, trata-se de uma área bastante extensa. Considere-se que não foi apresentada aqui a diversidade das sub-áreas ou sub-setores, o que tornaria inviável e bastante complexo descrever toda a história da cerâmica de uma forma breve, e também fugiria aos propósitos do presente trabalho.

A partir deste ponto dar-se-á continuidade à história, mas com enfoque direcionado para os revestimentos cerâmicos (RC), também denominados de placas cerâmicas, pois dentre estes está inserido o presente trabalho.

É razoável afirmar que os RC sempre estiveram relacionados à conjuntura social e econômica de cada povo, retratando suas pretensões, capacidades e preferências.

No Egito por volta do ano 3.000 a.C. surgiu a arte de vidrar. O fragmento mais antigo encontrado de cerâmica vidrada foi feito em policromia^G, trazendo o nome do rei Mens do Egito. Os povos Babilônicos (Era do rei Nabucodonosor) e Assírios (séc. VI a.C.) manifestaram-se de forma importante na história da cerâmica por produzirem ladrilhos^G esmaltados em azul, cinza azulado, e creme, e ainda relevos decorados. Os Persas deram a sua contribuição com a fabricação de objetos em argila cozida com alto brilho, e com cores obtidas misturando óxidos metálicos, processo que permanece até os dias atuais (Gyotoku, 2003). Neste momento a referência é feita aos azulejos, que se tornou

assim chamado na Espanha, embora tenha origem no termo árabe *al azuleija*, que significa pequena placa cintilante. Ao longo dos tempos o azulejo fez história transformando "terra" em obra de arte. No Egito a.C. (época desconhecida), os azulejos foram produzidos em azul e verde. Na China 200 a.C. os azulejos eram esmaltados para o revestimento de tumbas. E, na Era do rei Nabucodonosor, esses foram utilizados na construção da Babilônia (Batistella, 2003). A esmaltação industrial teve início por volta de 1830, na Europa Central (Gyotoku, 2003). Após a 2ª Grande Guerra Mundial, com o desenvolvimento de novas técnicas e conseqüente aumento da produção de RC, ocorreu a redução de seus preços, pois até então os RC eram privilégio apenas de recintos religiosos e palácios. Mesmo passando a ser, nessa época, acessível a todas as classes sociais, após a redução de preços, os RC eram utilizados apenas em banheiros e cozinhas (Flexeventos, 2003). Nessa época surgiu um efeito estético então muito utilizado nos RC, denominado "gotejado" onde se utilizavam cacos de vidro (Tobaldini, 2003).

No que diz respeito aos RC com aplicação para pisos, a Itália historicamente (séc. XI d.C.) começou a exportar grandes quantidades de pisos maiólicas^G, com desenhos geométricos e florais nas cores violeta, azul, verde, marrom e laranja. Na Igreja Superior de São Francisco de Assis (Itália, séc. XIII d.C.) foram encontrados os primeiros registros de pisos maiólicas. No Período da Renascença^G os pisos foram utilizados em larga escala, decorados com emblemas, atos heróicos e figuras místicas. Na época da 2ª Guerra Mundial, década de 40 do século passado, o RC foi usado na reconstrução de toda a Europa, sendo utilizado em todos os ambientes, já não apenas em cozinhas e banheiros (Batistella, 2003). Tal comportamento deveu-se ao grande desenvolvimento nessa década dos RC. Surgiram então novas técnicas de produção, diversificação das matérias-primas, formatos e desenhos. Em verdade, com o crescimento e avanço tecnológico de então, os RC acabaram migrando para além dos portões das residências, passando a ocupar espaço em *shoppings*, aeroportos, hospitais, hotéis, entre outros locais. Atualmente os pisos são apreciados por ser um produto durável, de fácil limpeza, antialérgico, resistente, impermeável, altamente decorativo, não inflamável e acessível a todas as condições financeiras (Gyotoku, 2003).

No Brasil, os índios foram grandes oleiros e deixaram muitas obras. Já no período colonial e imperial, a cerâmica era de baixíssima qualidade. O uso do azulejo difundiu-se com a colonização portuguesa. A verdadeira industrialização difundiu-se no século XIX, principalmente no estado de São Paulo devido à proximidade dos elementos básicos à fabricação, como caulim, argila, feldspato e quartzo (Batistella, 2003).

A indústria nacional de cerâmica de revestimentos tradicionalmente estabelecida a partir da década de 60, e que teve grande desenvolvimento na década de 70 (sempre atuando como seguidor tecnológico quanto a equipamentos, processos e produtos da indústria italiana), produzia em quase sua totalidade através do processo de moagem atomizada. Com a mudança de paradigma tecnológico para a monoqueima rápida sobre rolos cerâmicos, as empresas brasileiras procuraram se adequar rapidamente ao novo processo de queima visando a otimização da qualidade e principalmente da produtividade. Nesse momento se implantava no Brasil as normas ISO^G referentes à metodologia de ensaios e conformidade as especificações (Araújo, 2001). Atualmente, a produção nacional se encontra distribuída nas cinco regiões, porém está concentrada nas regiões Sudeste e Sul. O nível do nosso produto nacional “revestimento cerâmico” é tal que, fatores como alta qualidade, *design* e preços competitivos têm destacado o Brasil no cenário mundial, no que se refere às exportações de produtos cerâmicos para a construção civil. A qualidade resulta do investimento da indústria brasileira ligada à exportação de RC em equipamentos de última geração e com linhas de produção totalmente automatizadas. Outros fatores relevantes na evolução da produção brasileira de RC são: o aumento da certificação de qualidade para empresas e produtos; a diminuição do preço do óleo combustível e a utilização de novas fontes energéticas alternativas como o gás natural, por exemplo, (Oliveira, 2002).

Resgatando a história um pouco mais próxima ao presente; há somente algumas décadas o mundo da cerâmica continuava de certa maneira "pobre", pois havia pouquíssima variedade de cores, formatos e desenhos. Produzia-se através de biqueima^G, e a esmaltação era realizada em fileira. Algumas peças eram decoradas manualmente. Depois surgiram os decalques. A queima era feita em fornos túneis, onde os revestimentos eram colocados em móveis (como se fossem pequenos portas-cds refratários) para serem posicionados sobre

carros que percorriam toda a extensão interior do forno. No final da década de 60 surgiram as prensas de maior capacidade, com tecnologia em punções, sistemas hidráulicos, etc. Essas possibilitaram a produção de formatos maiores e aumentando a qualidade intrínseca dos RC, que começava a ser avaliada devido à necessidade de escolha de um bom produto, já ultrapassando a escolha apenas visual. Continuava o aperfeiçoamento em técnicas de produção, surgiam moinhos de maior capacidade e mais rápidos, além de proporcionarem granulometria cada vez mais variadas; secadores mais compactos e mais eficientes, *lay-outs* de linhas mais arrojados, até o advento da campana^G e do disco de esmaltação dos revestimentos. Houve ainda o surgimento dos fornos a rolo, que veio a aumentar significativamente a produtividade. Então, ocorre o início e desenvolvimento dos RC através da monoqueima^G, processo de fabricação introduzido pela Itália (BNDES, 1999) no início da década de 70 (Vivona, 2000). Esse processo foi inovador e representou um grande salto tecnológico de qualidade e produtividade nos RC em relação à biqueima. Concomitantemente desenvolveu-se o RC monoporoso^G. Também na Itália, na década seguinte surge e passam a ser desenvolvidos os porcelanatos, uma grande inovação em produto. A última inovação radical de produto é o surgimento de *lamina* e o *plac-up* (Seibel *et al.*, 2001).

3.1.2. Panoramas do Revestimento Cerâmico

3.1.2.1. Panorama Econômico Mundial

Neste tópico trataremos sobre a produção e consumo dos revestimentos cerâmicos (RC), enfocando o panorama mundial. Serão comentadas a produção, o consumo, a exportação e a importação.

Atualmente o produto RC tem capacidade de apresentar resultados positivos mesmo em períodos de desaquecimento da economia mundial. Apesar das tendências negativas em algumas áreas do setor cerâmico, houve um aumento na produção de RC de 3%, enquanto o consumo mundial apresentou um incremento de 6% (Sezzi, 2002).

A Figura 3.1 apresenta o incremento percentual em relação à produção do ano anterior.

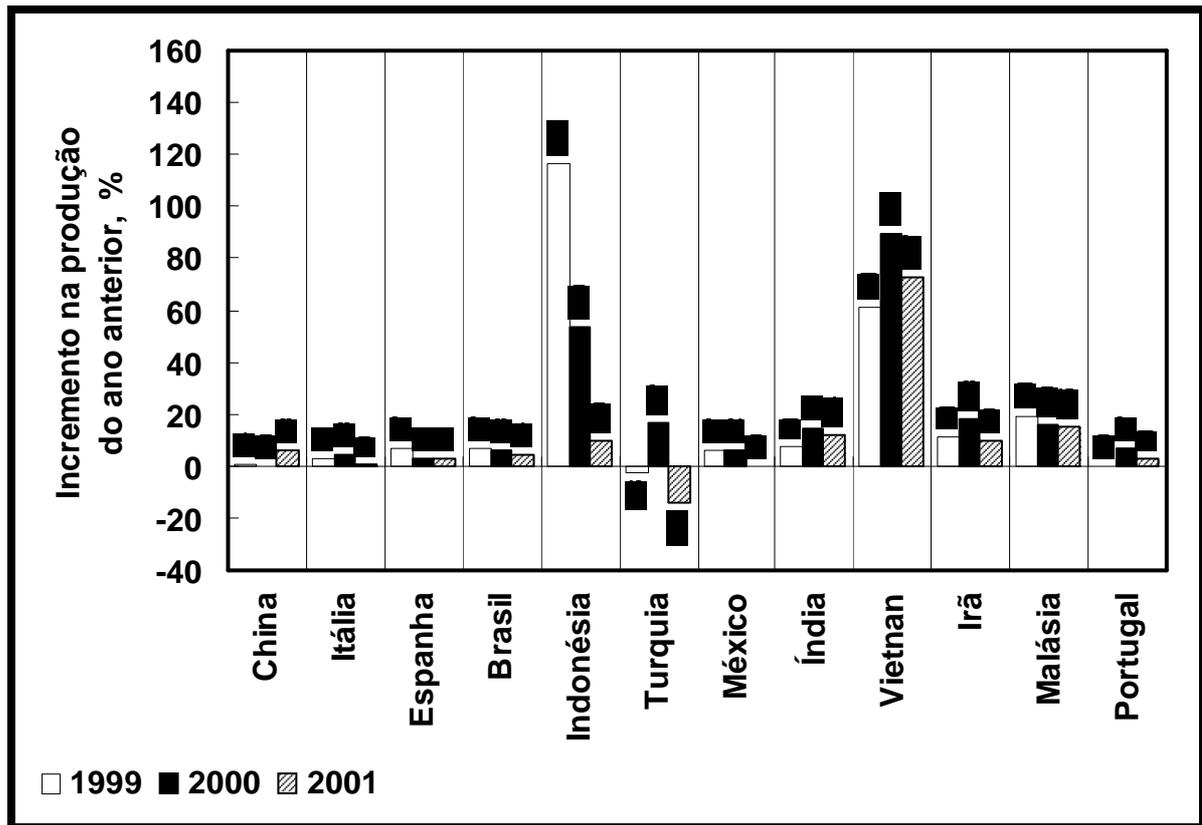


Figura 3.1 – Incremento percentual sobre o ano anterior, da produção de RC para o período de 1999-2001. Os 12 maiores produtores mundiais, decrescendo da China para Portugal (Sezzi, 2002).

Na Figura 3.1 observa-se que, exceto no caso da China, o incremento na produção do ano 2000 (barra cinza) foi menor do que o incremento na produção de 1999 (barra preta). No caso do Brasil, em 1999 (barra branca) houve um incremento de 6,7% sobre a produção de 1998; em 2000 houve um incremento de 5,8% sobre a produção de 1999; e em 2001 houve um incremento de 4,4%. Então, embora haja um incremento de um ano para o outro, esses estão diminuindo, o que indica um desaquecimento da economia mundial. Esses incrementos, ano a ano, mostram claramente que o mercado do produto RC tende sempre a apresentar resultados positivos (Sezzi, 2002).

É importante ressaltar que a Figura 3.1 também evidencia, através de abruptos incrementos, como a Indonésia ocupou a 4ª colocação na produção mundial de RC, e provavelmente permanecerá, quando observado o quadro incremental da Turquia no período 1998-2001.

Na Figura 3.2 apresenta-se a distribuição percentual mundial da produção de RC.

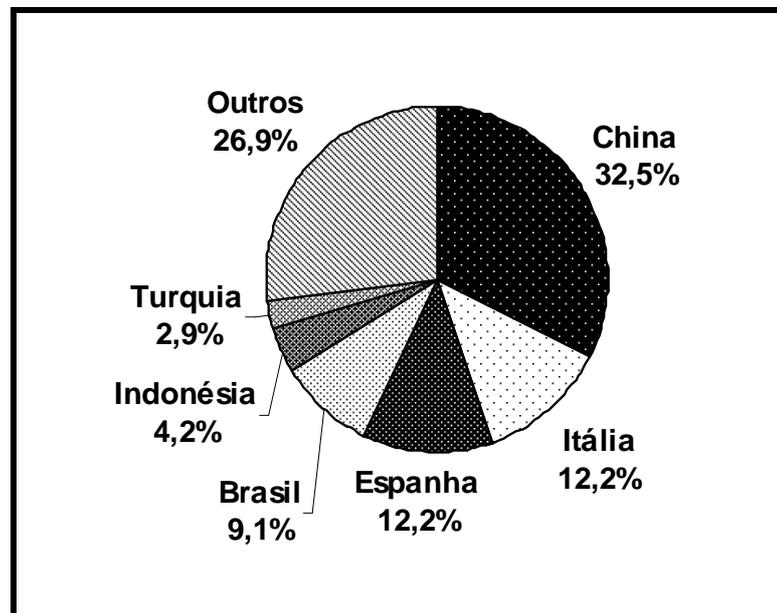


Figura 3.2 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países produtores de RC (Sezzi, 2002).

Na Figura 3.2 vê-se que os seis países principais produtores de RC são responsáveis por 73,1% da produção mundial. Vê-se também que a China é um líder absoluto, embora seus dados devam ser interpretados com cautela, por ser um mercado de produção e consumo essencialmente fechado. A Espanha e a Itália estão empatadas na segunda colocação. Tal comportamento justifica-se pela média acumulada de incremento da produção espanhola no período 1998-2001 de 4,21% contra 2,71% da italiana, resultando numa razão de aproximadamente 1,6 vez a mais em favor da Espanha. Este avanço na produção espanhola está diretamente relacionado, em termos de organização industrial, à cultura de negócios agressiva em relação a preço/qualidade, *design* específico e, principalmente por sua tecnologia ter forte base científica, enquanto a competência tecnológica e o domínio do processo produtivo na Itália estão baseados na experiência e conhecimento tácito profundo. Deve-se considerar ainda que, na Espanha, mais especificamente em *Castellón de la Plana* (localizada na região autônoma de *Valencia*), o governo tem sido mais ativo para remover obstáculos melhorando a eficiência da economia e de sua infra-estrutura. Dessa forma os

governos nacional, regional e local, têm assumido um papel suporte, estabelecendo assim uma vantagem competitiva construída. Na Itália, onde a produção está concentrada especialmente na cidade de *Sassuolo* (província de *Modena*, na região de “*Emilia-Romana*”), o papel do governo é muito limitado (Seibel *et al.*, 2001).

Os fabricantes italianos de máquinas são a força dominante no segmento de porcelanato, enquanto que os produtores espanhóis de coloríficos (esmaltes) são a força dominante de RC convencionais.

O Brasil está na terceira colocação como produtor de RC, e tem como principais regiões produtivas Criciúma (SC) e Santa Gertrudes (SP).

A produção brasileira em 2001 representa um acréscimo de 18% em relação à de 1998. Este percentual corresponde a aproximadamente 1,4 vez o crescimento da produção espanhola no mesmo período. No entanto, a produção espanhola é de aproximadamente 1,3 vez a brasileira. Assim pode-se constatar, a partir desta comparação, tendo sido a Espanha um seguidor veloz até desenvolver-se em RC e alcançar a Itália, que o Brasil, dentre os cinco maiores produtores, é o que apresenta menor variação nos decrementos no período 1998-2001. E, a razão para tais decrementos é a crise de países vizinhos principalmente. Em relação às Américas do Sul e Central, o Brasil representa aproximadamente 82% da produção (Sezzi, 2002).

Mundialmente o Brasil, enquanto produtor de RC, e como todos os outros países que produzem menos, é reconhecidamente um seguidor, uma vez que se limita a reproduzir e adaptar os produtos e processos desenvolvidos na Espanha e na Itália, e dominar os mercados internos e próximos principalmente (Boschi, 2005).

Até o presente momento, nenhum desenvolvimento se deu fora do eixo *Castellón/Sassuolo*. Por enquanto, apenas é possível o acesso às inovações tecnológicas, desde que se pague por elas, uma vez que as indústrias fornecedoras têm presença no Brasil (Seibel *et al.*, 2001).

Na Figura 3.3 apresenta-se o incremento em relação ao consumo do ano anterior no período 1999-2001 para os 12 principais países consumidores de RC. Estes são responsáveis por 74,3% do consumo mundial (Sezzi, 2002). A China também é absoluta na primeira colocação com 32,9 % do consumo mundial.

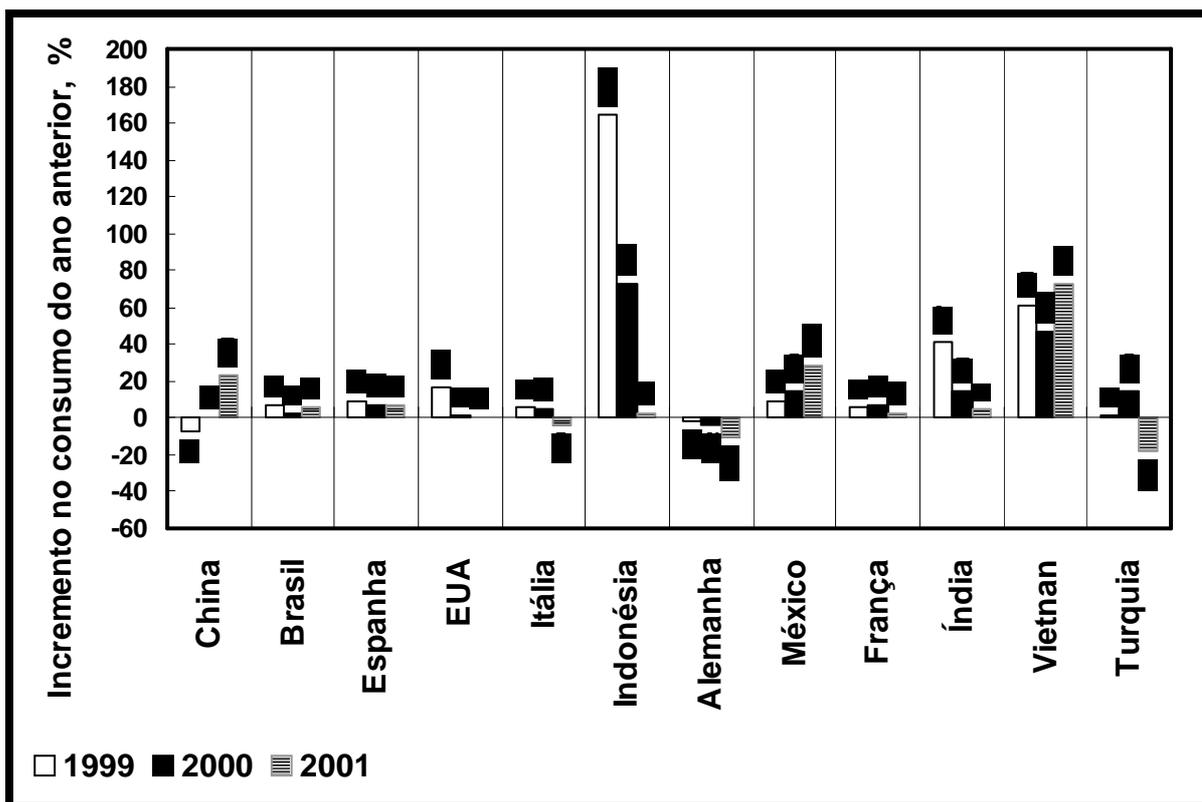


Figura 3.3 – Incremento percentual sobre o ano anterior, do consumo de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores produtores mundiais, decrescendo da China para Turquia (Sezzi, 2002).

No cenário mundial de consumidores o Brasil se destaca na segunda colocação, seguida de Espanha e Itália, intercalado pelos EUA.

Os países com retomada de consumo no biênio 2000-2001 são: Brasil, Espanha, México e Vietnã. Além desses e mais a China, os demais apresentam redução no consumo.

A Figura 3.4 mostra os percentuais dos seis países de maior consumo mundial.

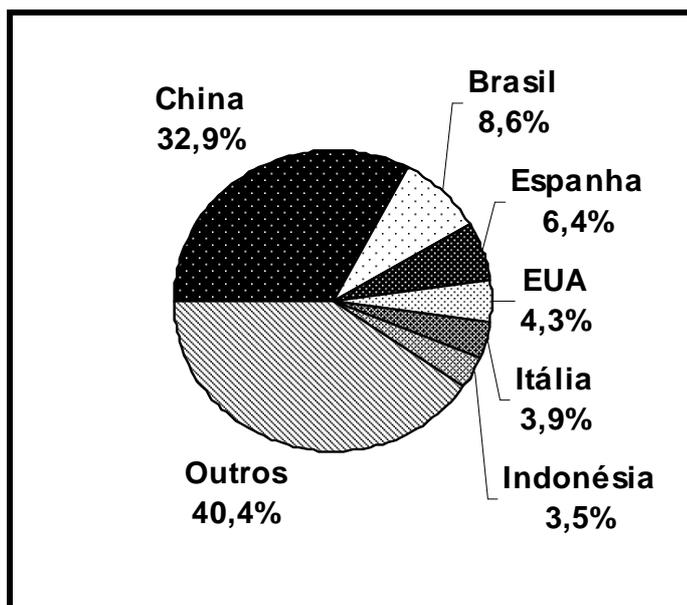


Figura 3.4 – Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países consumidores de RC (Sezzi, 2002).

Comparando as Figuras 3.2 e 3.4, e considerando-se que a China possui um mercado fechado, torna-se fácil de ver que ela supriu o seu mercado interno.

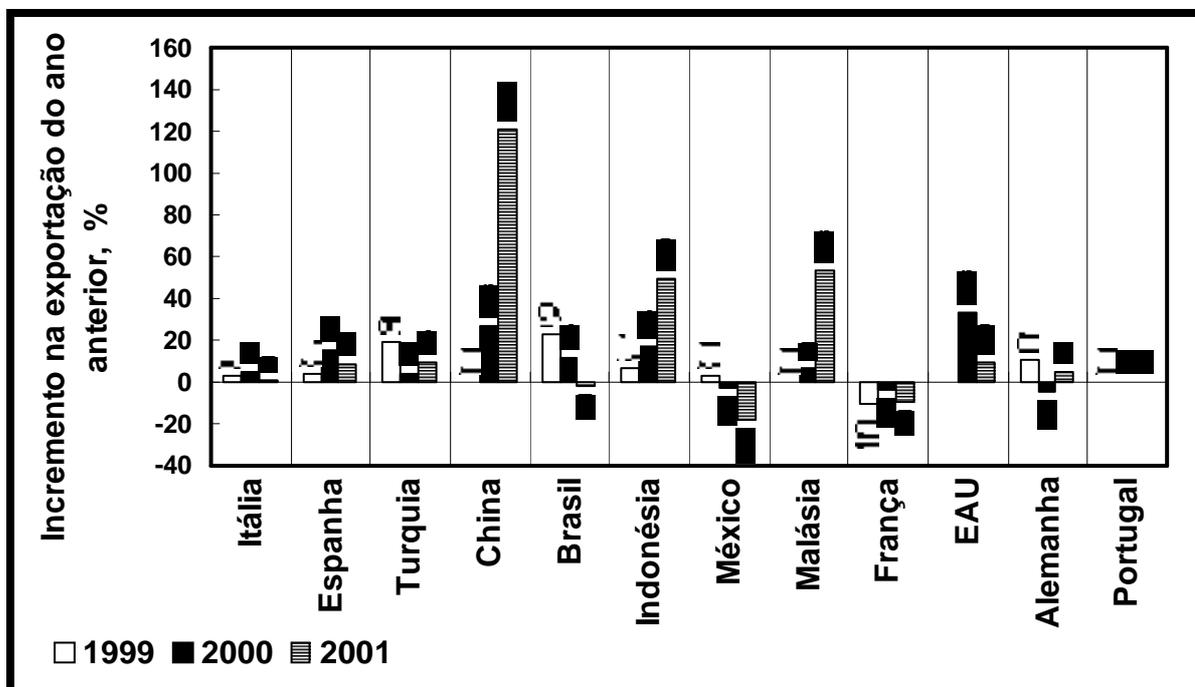


Figura 3.5 – Incremento percentual sobre o ano anterior, na exportação de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores exportadores mundiais, decrescendo da Itália para Portugal (Sezzi, 2002).

Na Figura 3.5 verifica-se que, embora a Turquia tenha sofrido redução na produção, reflexo de seu mercado interno (Sezzi, 2002), apresenta uma retomada nas exportações de 2000 para 2001, com incremento nas exportações de 2000 de 9,6%. Países grandes produtores, como a Espanha e a Itália, apresentam um incremento percentual de 2000 para 2001, inferior ao de 1999 para 2000. No caso do Brasil, o decremento em 2001 significa que o seu volume de exportação foi inferior ao de 2000. Este comportamento está relacionado às dificuldades da América Latina e, em particular à deterioração adicional da situação econômica interna e dos países vizinhos (Sezzi, 2002). Uma atenção especial deve ser dada à China, Indonésia e Malásia que vêm apresentando uma exportação muito crescente. Para esses países, os incrementos percentuais na exportação de 2000 foram de 120,8, 50,0 e 53,3 %, respectivamente. Outro motivo de atenção especial é Portugal que, além de ter reduzido a sua produção, não tem registro de incremento nas exportações no período 1998-2001. As exportações dos 12 maiores exportadores apresentados na Figura 2.5 totalizam 22,9 % do consumo mundial.

A Figura 3.6 apresenta a classificação dos seis países com maior volume de exportação em 2001.

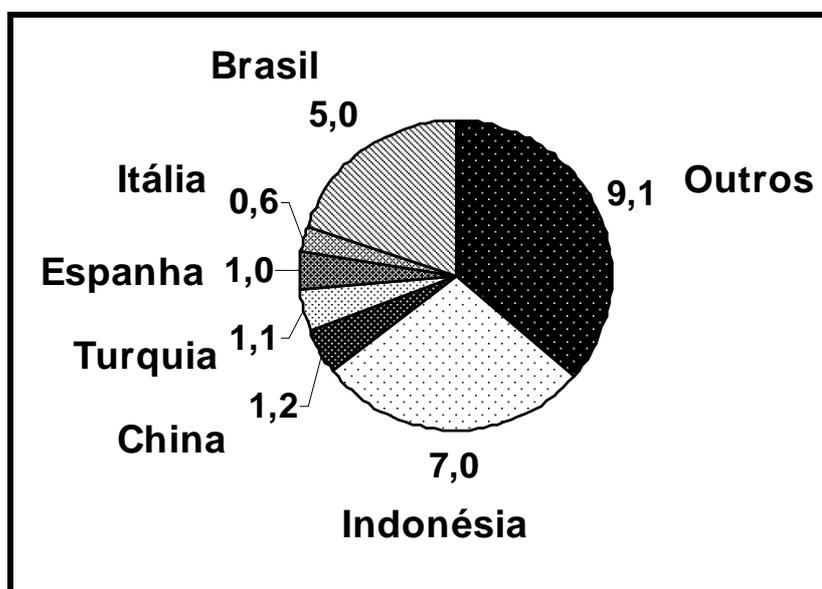


Figura 3.6 - Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países exportadores de RC (Sezzi, 2002).

Os valores percentuais indicados na Figura 3.6 representam o percentual exportado consumido mundialmente, totalizando 25,0 %. A China, em particular, passou da 10ª colocação em 2000 para a 4ª em 2001, atrás da Itália, Espanha e Turquia, ultrapassando países como o Brasil e o México (Sezzi, 2002).

A Figura 3.7 mostra os 12 maiores importadores mundiais de RC e seus respectivos incrementos no período 1999-2001.

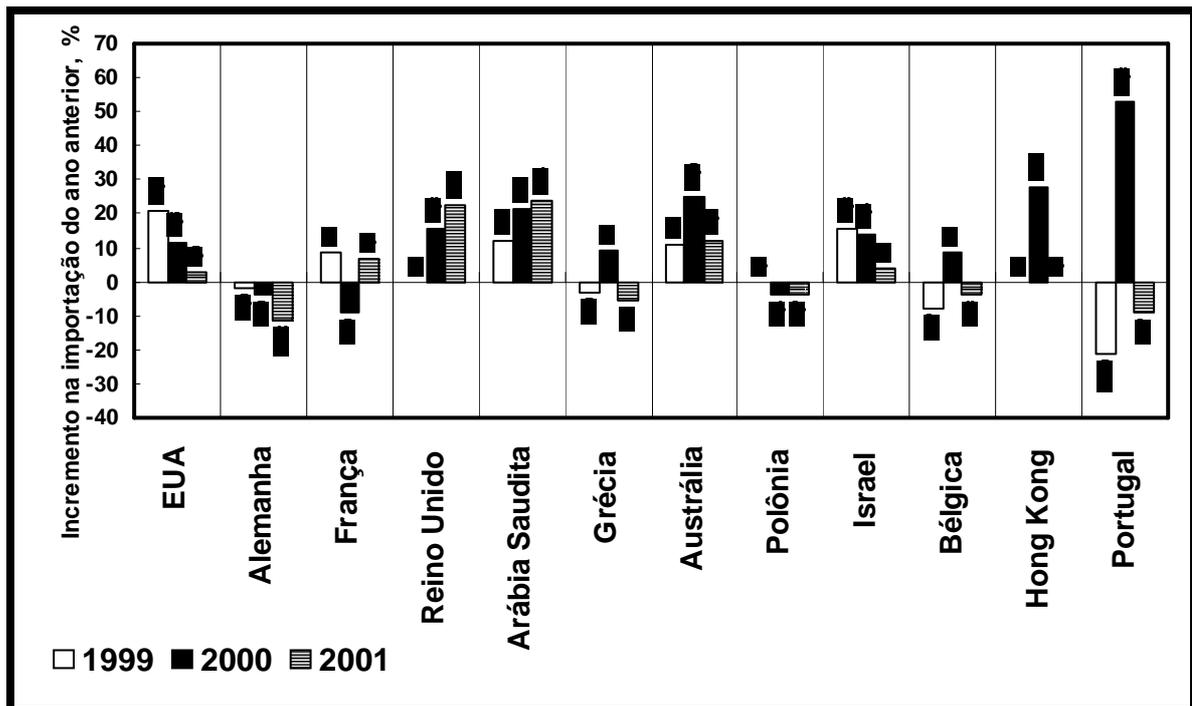


Figura 3.7 – Incremento percentual sobre o ano anterior, na exportação de RC para o período de 1999-2000. Os 12 maiores importadores mundiais, decrescendo dos EUA para Portugal (Sezzi, 2002).

Os EUA, maior importador mundial de RC, tem apresentado um declínio em termos de importação. A Alemanha importa cada vez menos a cada ano. A França apresentou uma retomada de 2000 para 2001. Somente o Reino Unido e a Arábia Saudita têm apresentado constante crescimento em suas importações no período 1998-2001. O Brasil não figura como importador, mesmo se considerarmos um *ranking* com 22 países, enquanto a Itália aparece na 18ª colocação. Se tivéssemos apresentado os 22 maiores importadores, totalizaríamos 67,8 % do mercado mundial e, verificaríamos que os 12 países relacionados na Figura 3.7 totalizariam 55,0 % da importação mundial (Sezzi, 2002).

A Figura 3.8 mostra os seis maiores importadores de RC e seus respectivos percentuais em termos de mercado mundial para o ano de 2001.

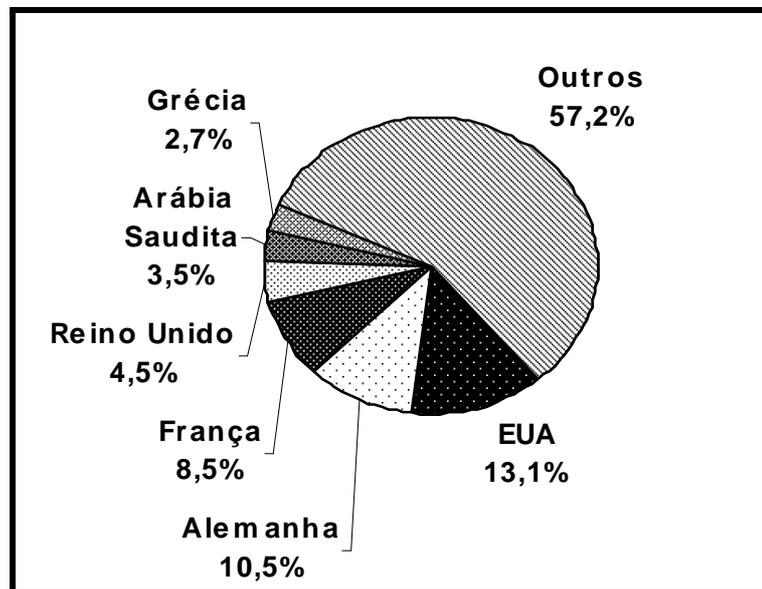


Figura 3.8 - Percentuais mundiais no ano de 2001 dos seis principais países importadores de RC (Sezzi, 2002).

É importante ressaltar que, pelo fato dos EUA ser o maior importador, ele tem uma baixa produção, contribuindo 1 % no mercado mundial, e que vem sofrendo um decréscimo médio de 9 % ao ano no período 1998-2001. O Brasil é atualmente o 4º maior exportador para os EUA.

Através do teor apresentado neste tópico, buscou-se apresentar em linhas gerais, o panorama mais atual do mercado internacional de RC, acerca dos setores de produção, consumo, exportação e importação. Obviamente, não foi nosso objetivo discutir os detalhes das relações de mercado que viessem a estabelecer previsões ou outras discussões do ponto de vista da Economia. Nos entanto, nos é permitido concluir em acordo com o tema discorrido em (Sezzi, 2002) que, mesmo que a economia mundial apresente período de desaquecimento, os RC se mantem com resultados positivos.

Existe o argumento de que produtos especializados tendem a ser mais eficientes e competitivos do que uma ampla linha de produtos (Seibel, 2001). Este pensamento pode levar a tendência de direcionamento para um mercado exclusivo, e a agregar cada vez mais valor aos produtos desse mercado. Os RC têm alto

valor agregado quando comparados com produtos de outros setores cerâmicos, ou mesmo com outros materiais para revestimentos. Dessa forma, através de evoluções de *design*, especificação de produtos, e pesquisa e desenvolvimentos dos RC, se tem procurado agregar mais valor aos seus produtos.

O potencial do setor de RC é tal que, sabendo que competir com outros materiais para revestimento significa que os fabricantes de RC devem estar cientes das tendências nas indústrias de produtos concorrentes, que visam substituí-los, torna-se importante ressaltar que ultimamente são esses produtos concorrentes que vêm perdendo fatias de mercado para os RC (Seibel, 2001).

3.1.2.2. Panorama Econômico Nacional

A indústria de cerâmica para revestimentos no Brasil surgiu a partir de antigas fábricas de tijolos, blocos e telhas de Cerâmica Vermelha, que no início do século 20 começaram a produzir ladrilhos hidráulicos e, mais tarde, azulejos e pastilhas cerâmicas e de vidro.

A partir da segunda metade da década de 60, com a criação do Sistema Financeiro de Habitação, houve um despertar para o crescimento de materiais e componentes para a construção civil (BNDES, 1999).

Atualmente, o segmento de RC da indústria cerâmica brasileira é um dos mais importantes, e tem apresentado crescente desempenho tecnológico (Bustamante e Bressiani, 2000).

Principalmente em termos de RC, o Brasil se caracteriza como seguidor da Espanha e da Itália, uma vez que o primeiro domina o conhecimento científico-tecnológico dos esmaltes (coloríficos) e dos *designs*, com profundo conhecimento via Engenharia de Materiais, e o segundo, domina a indústria de bens de capital (máquinas), além de também serem fortes em *designs*. Mais ainda, ambos, Espanha e Itália têm forte presença na indústria nacional de RC. Entretanto, como seguidor, o que é comum a 93,3 % dos países produtores de RC (Sezzi, 2002), a indústria nacional tem feito adaptações para a sua realidade de matérias-primas e processos, pois inovações não têm ocorrido fora do eixo *Castellón-Sassuolo*.

A produção brasileira de RC se encontra distribuída nas cinco regiões, porém através de quatro pólos está concentrada em apenas duas (sudeste e sul), responsáveis pela maior parte da produção, a saber: (i) a região de Criciúma (SC),

também abrangendo as localidades de Tubarão, Urussanga, Imbituba e Tijucas; (ii) a região da Grande São Paulo, abrangendo Diadema, São Caetano do Sul e Suzano, com extensão até Jundiá; (iii) a região de Mogi-Guaçu e estivas Gerbi; e, (iv) a região de Cordeirópolis e Santa Gertrudes (BNDES, 1999).

Os principais produtores estão em Criciúma e Santa Gertrudes, com destaque para este último por está se estabelecendo como grande concorrente em relação ao primeiro, devido aos custos de produção bem mais baixos e qualidade crescente, em parte já certificados segundo as normas de produto acabado. Em Santa Gertrudes utiliza-se tecnologia atualizada e massa vermelha. (Seibel, 2001).

Apesar do estado de São Paulo dispor de grandes reservas de argilas, as mesmas estão localizadas em zonas de grande ocupação urbana e agrícola, e em áreas de proteção ambiental, dificultando a sua extração e gerando uma grande competição pelo solo (BNDES, 1999).

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tendo participação no PIB — Produto Interno Bruto — da ordem de 1%, o que representa uma cifra de aproximadamente 6,2 bilhões de dólares. Desse montante, 39,7 %, em primeiro lugar, *i. e.*, cerca de 2,5 bilhões de dólares provém do setor de Cerâmica Estrutural (Vermelha), seguindo-se do setor de RC (pisos e azulejos) com 27,0 %, ou seja, 1,7 bilhões de dólares (Bustamante e Bressiani, 2000). Essas cifras são resultados de fatores relevantes na produção brasileira de RC, tais como: o aumento da certificação de qualidade para empresas e produtos, pois para participar do mercado internacional, o produto cerâmico teve que passar por algumas mudanças fundamentais como se adaptar as normas da série ISO 13.006 (especificações técnicas de revestimentos cerâmicos); a modernização dos preços do óleo combustível e a utilização de novas fontes energéticas alternativas (gás natural).

Dentre os principais importadores dos RC brasileiros destacam-se: EUA, Argentina, Canadá e Uruguai. Os dois primeiros correspondem a quase metade do mercado externo do RC nacional (Oliveira, 2002).

As potencialidades do setor brasileiro de RC tornam-se mais evidentes quando se vê que, durante as décadas de 80 e 90, a produção nacional cresceu 249%, e que as exportações desde 1980 até 2001, obtiveram o expressivo incremento de 675% (Oliveira, 2002).

O principal responsável pelo crescimento na produção de RC nas Américas Central e do Sul é o Brasil (Gambuli, 2001).

A seguir apresentamos alguns números (Pólo Cerâmico, 2002) procedentes dos bancos de dados de entidades representativas, associações e sindicatos de cerâmica de revestimento, que refletem o potencial nacional dos RC:

- Números da ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento:
 - Número total de indústria de cerâmica de pisos e revestimentos instaladas no Brasil: 125;
 - Número da produção total de RC no Brasil (todos os tipos): 473,4 milhões de m² (2001);
 - Total de exportação da cerâmica Brasileira: US\$ 96,980 milhões (referente a 1º semestre de 2002);
 - Número de cerâmicas associadas: 45;
 - Consumo energético: 75% do setor consome gás natural.
- Números da ASPACER – Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento: (dados do 1º semestre de 2002, referentes à região de atuação da ASPACER):
 - Número de indústrias instaladas no estado de São Paulo: 79;
 - Capacidade de produção instalada: 182.646.304 m²;
 - Produção do processo “via úmida”^G: 28.326.806 m²;
 - Produção do processo “via seca”^G: 122.373.252 m²;
 - Exportação: 10.948.167 m²;
 - Consumo energético: GLP: 29.338.296 kg / Gás Natural: 152.915.819 m³.
- Números do SINDICERAM – Sindicato da Indústria da Cerâmica para a Construção e de Olaria de Criciúma: (referentes ao 1º semestre de 2002)
 - Número de empresas instaladas na região: 11;
 - Capacidade de produção instalada: 51.621.000 m²;
 - Produção total: 41.321.765 m²;
 - Produção de pisos: 23.861.435 m²;
 - Produção de azulejos: 17.460.330 m²;
 - Vendas de pisos: 24.825.915 m²;
 - Vendas de azulejo: 18.016.809 m²;
 - Total de vendas para o mercado interno: 31.436.386 m²;
 - Total de vendas para o mercado externo: 11.346.937 m².

Podemos verificar, analisando comparativamente os dados acima, que a ampla maioria das razões entre estes números são deveras favoráveis à indústria de RC do estado de São Paulo, a saber: nesse estado há 7,2 vezes mais indústrias de RC do que em Santa Catarina; sua produção é 3,6 vezes maior; e também é 3,5 vezes maior a sua capacidade instalada; no entanto, suas vendas para o mercado externo correspondem a 0,96 (96,0 %) vez as de Santa Catarina. O fato de essa última razão ser desfavorável à produção paulista pode, ser justificada por seu caráter jovem dessa indústria em relação ao pólo industrial catarinense, que surgiu e cresceu acentuadamente, principalmente a partir da década de 90, com a utilização do processo via seca (Araújo *et al.*, 2001). Entretanto, o pólo catarinense tem se estabelecido como grande competidor frente ao mercado externo, por notavelmente pioneiro (Seibel *et al.*, 2001) quando se trata de abordagens criativas dos canais de distribuição e até mesmo logísticas — é importante ressaltar que esse pioneirismo é estabelecido até quando se compara o pólo catarinense com os de *Castellón* e *Sassuolo*.

O processo via seca, amplamente aplicado as massas vermelhas, tem conduzido os RC a apresentar números altamente expressivos, por exemplo, na indústria paulista onde ele é muito empregado, está estabelecida uma proporção superior a 4:1, *i. e.*, para cada quantidade superior a 4 m² de RC produzido pelo via seca, produz-se 1 m² pelo via úmida. É bem verdade que se produz por via seca (base vermelha) com custo menor do que por via úmida (base clara), o que não causa qualquer diferença de qualidade. Mais adiante será apresentada uma análise comparativa entre massas cerâmica vermelha e clara. Mas o produto RC de base vermelha não atinge, no mercado nacional, melhor remuneração do que o de base clara, o que está associado diretamente ao histórico de problemas técnicos ocorrido sistematicamente no Brasil quando do início de sua produção. Assim, a baixa remuneração relativa aos RC de base vermelha tem vertente na cultura de mercado (Araújo *et al.*, 2001).

Com tal aceleração de crescimento, o setor paulista de RC previu para o ano de 2003, estabelecer 13 mil novos empregos diretos e 195 mil indiretos (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003), previsão essa que estava em acordo com o panorama apresentado anteriormente para o mercado mundial de RC.

Algumas indústrias de RC paulistas, principalmente as da região de Santa Gertrudes, tradicional pólo produtor de telhas, deram início a um novo pólo de

produção de RC, inicialmente utilizando-se equipamentos usados e tecnologicamente defasados adquiridos junto a empresas de revestimento estabelecidas, de forma a produzir o então chamado lajotão cerâmico. A inversão dessas empresas para produzir RC, causou inicialmente investimentos de alta monta (Araújo *et al.*, 2001). Mas, é evidente que se buscou uma mudança de paradigma, e o novo representava, e ainda representa, uma vez que a indústria de RC é muito dinâmica em evolução, agregar valor ao produto. Isto tem sido feito através de pesquisa e desenvolvimento em centros de pesquisa e universidades que, por exemplo, ao melhorarem a qualidade técnica dos produtos, têm transformado esses produtos em cerâmicas avançadas produzidas em larga escala. Essa transformação tem sido fundamentada nas ciências química e dos materiais. Sem o domínio adequado desses conhecimentos sobre os materiais, envida-se pelo empirismo, incorrendo numa mistura de sorte, tentativa e erro (Boschi, 2002).

O setor de RC tem sido mais intensamente abordado, frente aos demais setores cerâmicos, por estar em franca expansão e consumir grande quantidade de matérias-primas (Motta, 2001).

O governo brasileiro, através do Projeto Plataforma 4, já tomou iniciativa de cunho diagnosticador e solucionador para o setor cerâmico nacional. Esse projeto foi uma solicitação do Ministério da Ciência e Tecnologia, e foi desenvolvido conjuntamente pelo Centro Cerâmico do Brasil (CCB) e pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com o objetivo de que o governo federal conhecesse os problemas do setor cerâmico do ponto de vista tecnológico, e viesse incentivar as áreas mais atrasadas (BNDES, 1999). Dentre os vários problemas diagnosticados, as matérias-primas foram apontadas como aquele que precisa de maior aporte de ações para garantir a qualidade (Motta, 2001). Dessa forma pode-se citar a inexistência, no Brasil, de cooperativas produtoras de massa cerâmica para atender as várias indústrias cerâmicas, o que reduziria sobremaneira os custos totais dessa etapa (BNDES, 1999). Já seria de bom tamanho se, pelo menos o processamento das matérias-primas procedessem de um setor específico.

O setor cerâmico brasileiro tem os seguintes problemas relativos às matérias-primas: qualidade, preços e prazos. Essas barreiras poderiam ser transpostas se fossem criadas centrais de qualidade de matérias-primas (indústrias processadoras ou unidades de transformação industrial), que não é uma solução inovadora, uma vez que, tendo como principal exemplo à Itália com o maior parque mundial de

cerâmica, suas centrais de qualidade beneficiam até matérias-primas dos mais diversos países.

O setor de minerais industriais no Brasil é caracterizado por condições rudimentares de lavra e beneficiamento mineral. Essas atividades, com pouca ou nenhuma tecnologia agregada na maioria dos casos são desenvolvidas incompativelmente com as exigências ambientais, tecnológicas e de mercado, das indústrias de transformação que dão seqüência a cadeia produtiva. Devido a esse comportamento as indústrias do setor cerâmico têm assumido a atividade de mineração. Assim faz-se necessária e urgente a criação dessas centrais que, levará a agregar tecnologia, e conseqüentemente valor, às matérias-primas e, cujo beneficiamento das mesmas poderá aumentar a vida útil da jazida, garantir a qualidade, e diminuir custos e perdas de produtos finais (Pereira, ____).

Quanto à questão ambiental, sobretudo em áreas de alta competitividade entre a mineração e outras formas de uso e ocupação do solo, também se faz urgente a necessidade do estabelecimento de políticas públicas. Nesse sentido deve-se elaborar planos diretores de mineração, que determinem as áreas e regulamentem a atividade, para garantir o abastecimento de matérias-primas. Padronizar os minérios para a oferta com custos baixos para garantir a competitividade, e atender as exigências ambientais cada vez mais rígidas, é um desafio para a indústria mineral. Constituída basicamente de pequenas e médias empresas, do ponto de vista tecnológico em seus sistemas produtivos de matérias-primas, essa indústria deverá compartilhar com laboratórios e equipes de universidades e outros centros de pesquisa, uma vez que nem sempre dispõem de capital e equipes técnicas suficientes (Motta, 2001).

Em vista do acima exposto, o setor de RC, que é um negócio vantajoso por ser extremamente versátil, de longa duração, fácil manutenção, popular e por ter aumentado a sua penetração no mercado de acabamento (Daniels, 2002), tem muito a ganhar com a melhoria geral do setor produtivo de matérias-primas, principalmente no tocante a agregar valor.

Com relação a outros países produtores o Brasil está entre os que reúnem as maiores possibilidades de vir a desempenhar um papel cada vez mais importante no cenário mundial (Boschi, 20002). Os pontos amplamente favoráveis aqui apresentados são: adaptação de normas, mercado interno, segundo maior depois da China, *design*, e mercado externo, modernização, presença de fornecedores

internacionais de equipamento e insumo, e por último, o preço que é bastante competitivo no mercado internacional.

3.1.2.3. Panorama Econômico da Região Sudeste

A região Sudeste é de fato o maior produtor brasileiro de RC. Porém, deve-se salientar que, nessa região há pouquíssimas indústrias de RC localizadas fora dos pólos do estado de São Paulo. Por exemplo, no estado de Minas Gerais há apenas três empresas de RC (Nogueira *et al.*, 2000). No estado do Rio de Janeiro há quatro pólos de Cerâmica Vermelha/Estrutural, e uma de louça sanitária (Holanda e Vieira, 2002). Exceto a indústria de rochas ornamentais, localizada no município de Santo Antônio de Pádua, nesse estado não há sequer uma indústria de RC. No estado do Espírito Santo há duas indústrias de RC (Motta, 2001). Aqui não foi levada em consideração a indústria de rochas ornamentais, as quais contribuem com sua parcela para revestimentos.

Direcionando o nosso enfoque panorâmico para o município de Campos dos Goytacazes – RJ (Campos), inicialmente deve-se ressaltar que nele somente está presente a indústria de Cerâmica Vermelha, cujo produto mais fabricado é o bloco de vedação (tijolo de oito furos), seguido de telhas. Ambos os produtos são de baixa qualidade e, conseqüente baixo valor agregado.

Sabe-se da existência de extensas reservas de argilas em Campos, que podem, após um estudo científico-tecnológico de viabilidade, ser mais bem aproveitadas para a fabricação de produtos tipo RC, por possuírem maior valor agregado. O que tem faltado é um maior incentivo governamental às indústrias. Também tem faltado iniciativa daqueles que detêm os recursos com poder de aplicação/transformação, as indústrias locais atuais. Neles existe a grande resistência a mudança. Em verdade, tem-se lucro com o quadro atual, então, não é esperada qualquer expectativa de uma mudança, como seria a fabricação de RC.

É verdade que, diante de incentivos de governos estaduais, além do conhecimento sobre novos depósitos (jazidas) de argilas e outras matérias-primas na região Nordeste, algumas das indústrias do Sudeste e Sul têm corrido para essa região, onde há atualmente apenas 6% da capacidade nacional instalada (Motta, 2001) para produção de RC. No entanto, isso não justifica que se permaneça na inércia atual, e já bem prolongada. Deve-se ter competência, e se tem, pois sem o

exclusivo intuito de querer mudar o quadro da tal corrida, é salutar para o mercado consumidor nacional que haja uma distribuição discreta das indústrias de RC e, o mais homogênea possível. Com este pensamento e, usando da competência estabelecida pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), para mostrar que também é viável produzir RC com as matérias-primas do estado do Rio de Janeiro, em particular com as argilas de Campos, onde há extensas reservas. Esse motivo maior do presente trabalho, e que está diretamente relacionado com o fim para o qual foi criada a UENF, a saber, o desenvolvimento regional do Norte e Noroeste Fluminense, principalmente.

O desenvolvimento no setor cerâmico de Campos deve ter como premissa fundamental e necessária, e com máxima brevidade, levar em consideração a realidade do estudo de cubagem, no qual estimou-se um volume total de material *in situ* igual a 853,34 milhões de m³. Esse número resulta de algumas restrições e obrigações ao minerador que, por questões ambientais, determinou-se: (i) preliminarmente considerou-se 2,0 m como espessura mínima de material explorável, para justificar a abertura de uma cava; (ii) no cômputo dessa espessura mínima foi levado em conta a flutuação de aproximadamente 0,5 m de flutuação na cota do lençol freático; e, (iii) a capa de solo orgânico, horizonte A/C, em média de 0,3 m, deve ser retirada para posterior aplicação na reutilização da cava (Ramos, 2000). Então, verifica-se que se deve intensificar a pesquisa no sentido de se estabelecer com precisão o conhecimento das características e propriedades das argilas de Campos, enquanto matérias-primas. Senão, dar-se-á continuidade ao que vem se fazendo há muito, que é a exploração empírica, portanto de forma inadequada, pelos ceramistas da região, ao longo de várias décadas e com escassos conhecimentos, tendo como conseqüências: i) uso de matérias-primas heterogêneas e conseqüentes baixa qualidade do produto final; ii) consumo indevido das matérias-primas argilosas e conseqüente diminuição das reservas (Holanda e Vieira, 2002). Tudo isso resulta de uma falta de cubagem dos depósitos de argilas existentes em Campos, o que vem caracterizar a não racionalidade de sua extração, o que tem trazido malefícios ao meio ambiente, pois neste já há danos causados, pois com a exploração realizada de modo tentativo, já existe uma multiplicidade de cavas inúteis, as quais têm-se tentado recuperar através do plantio para pastos ou eucaliptos, procedimento até agora considerado incipiente e lento (Holanda e Vieira, 2002).

Diante do anteriormente exposto torna-se difícil de se aceitar, além dos malefícios já causados ao meio ambiente, o pensamento arraigado regional norte fluminense sobre as argilas do pólo ceramista de Campos que, de cunho leigo, manifesta-se: “A argila daqui é fraca. Só dá para fazer tijolo, no máximo telha”. A argila a que se referem corresponde a ‘massa cerâmica’^G utilizada em Cerâmica Vermelha / Estrutural. Tal pensamento resulta da falta de conhecimento científico-tecnológico, e conseqüente prática não racional do atual quadro empírico de exploração/extrativismo das argilas de Campos, um bem natural. É mais difícil ainda de se conceber que, aqueles que praticam a ciência, ainda envidem de forma não devidamente fundamentada, em atestar a ineficácia dessas argilas para a produção de RC, de forma contraditória, a depender única e exclusivamente do momento, por exemplo: “... a produção de placas cerâmicas na região é viável não só pela matéria-prima que apesar de não ser a ideal, não apresenta dificuldades técnicas intrinsecamente insuperáveis” (Vieira, 1997); ou, “Para fabricação de revestimentos cerâmicos com utilização de tecnologia atual (monoqueima), deve-se fazer uma caracterização mais específica para responder com segurança se as argilas locais podem ser utilizadas como componentes de massa cerâmica. Isto envolve sondagens sistemáticas dos depósitos, haja vista que desta forma seria possível o conhecimento real das variações das características das argilas encontradas numa mesma jazida” (Vieira *et al.*, 1999); ou ainda, “... recomenda-se a realização de um estudo de viabilidade técnico-econômica para verificar a possibilidade de implantação de indústria de revestimento cerâmico por via seca na região de Campos, utilizando matérias-primas argilosas tipo taguá transportadas de distâncias da ordem de 1.000 km, como é o caso das argilas da região de Santa Gertrudes – SP” (Vieira *et al.*, 2001).

Parafraseando o paradigma “É investindo corretamente que se ganha mais” (Boschi, 2002), podemos escrever: é investindo corretamente o tempo no laboratório que se aprende mais, o que conduzirá à competência de prover os meios científico-tecnológicos para se agregar mais valor, e assim ganhar mais.

Tendo nos deparado com este paradigma, na UENF já lançamos mão dele. É através das universidades, e outros centros de pesquisa e desenvolvimento que, se prove o meio necessário e suficiente, desde que os órgãos fomentadores viabilizem os recursos também necessários e suficientes, para se atingir os objetivos a que se propõem as instituições, como por exemplo, o estudo da viabilidade do uso de matérias-primas cerâmicas do estado do Rio de Janeiro para a fabricação de grês^G

porcelanato^G, que é um produto do tipo RC de alto valor agregado, objetivo principal do presente trabalho.

3.1.3. Revestimento Cerâmico Tipo Grês Porcelanato – Panorama Mundial e Nacional

Logo após o desenvolvimento da tecnologia de pisos em monoqueima, em meados da década de 70, iniciou-se na Espanha o desenvolvimento da tecnologia do Grês Porcelanato (GP) no início da década de 80 (Vivona, 2000). Desde o início o GP foi considerado um produto de alta especificação técnica. Sua característica principal é a aparência natural e mais similar em aparência com rochas e pedras naturais do que com algum outro produto cerâmico (ASCER, 2003).

A introdução da porcelana no continente europeu promoveu uma revolução científica e tecnológica no Século XVIII, associada a intrigas palacianas, espionagem industrial, interesses econômicos, etc.

Em um período inferior a três anos, na região de *Castellón*, saltou-se de um número de três fábricas de GP para cerca de 20, que produzem ou estão a ponto de lançar o seu produto. Existe uma “efervescência” no setor de RC pela produção do GP, por suas características e por suas grandes expectativas de mercado.

Especificamente, o GP seria aquele produto formulado com critérios de composição muito semelhantes aos da porcelana, a saber: mistura de areia de quartzo ou feldspática, feldspatos e argilas com alto teor de caulim, o que podemos denominar de uma composição triaxial (Rincón, 2001). A questão do caulim aqui assinalada está relacionada aos produtos de base clara, mas que também se produz GP de base vermelha, e grandes quantidades como acontece na Espanha.

A evolução do consumo, e da produção, de GP estão vinculados ao crescimento econômico da população (Paganelli, 2003).

O crescimento mundial do porcelanato, assim como de suas vendas, deve-se à sua receptividade pelo mercado. A capacidade produtiva mundial de GP estava estimada para o ano de 2000 em aproximadamente 400 milhões de m²/ano (Menegazzo, 2001). Esse valor corresponde a 88,3% da produção brasileira de todos os tipos de revestimento para esse mesmo ano.

A produção nacional de GP para o ano de 2000 foi prevista atingir 4,9 milhões de m² (Menegazzo, 2001), o que corresponde a 1,2% da capacidade produtiva

mundial. Dessa forma, vê-se que a produção nacional de GP é caracterizadamente incipiente, haja vista que, em 2000, o Brasil só apresentava 2,7 do número de empresas do mundo. O número atual de empresas brasileiras que produzem GP é de 10 (Anuário Brasileiro de Cerâmica, 2003), o que representa um aumento de 150% em relação a 2000. Estes últimos percentuais aqui apresentados vêm mais uma vez justificar o potencial da produção de RC nacional, e em particular a do GP, embora ainda se tratando de uma indústria muito jovem, principalmente quando comparada à indústria de GP italiana com aproximadamente 30 anos, e que tinha previsto para o ano de 2000 uma produção de 165,1 milhões de m² de GP.

Uma tendência atual para o GP, devido à alta competitividade entre as empresas por um mercado cada vez mais exigente, tem-se o “GP modificado”. Dessa forma, o GP se aproximará mais de um material vitrocerâmico^G propriamente dito, no que implicará na substituição do fundente^G feldspático por fritas^G. Estas podendo ser obtidas a partir de misturas de resíduos industriais de composições controladas e conhecidas (Rincón e Romero, 2001). Um “GP modificado” mostra quão rapidamente evolui a composição tradicional do GP, tanto em nível laboratorial como em nível industrial. A composição tradicional a que nos referimos é a triaxial, a saber: argila, fundente e matéria-prima quartzosa.

Um desafio atual para os produtores de GP é produzi-lo esmaltado com o mesmo nível de resistência que o não esmaltado. Os desenvolvimentos mais recentes e promissores estão relacionados a esmaltes à base de bário (Vivona, 2000). Em materiais vitrocerâmicos o óxido de bário, por exemplo, tem a função de agente nucleante, e o seu aumento na mistura fundente propicia um aumento na dureza e densidade dessa (Campos *et al.*, 2002).

O GP é um bem durável, que possui propriedades tecnológicas muito acima dos demais revestimentos, principalmente os cerâmicos; também concorre em termos de propriedades tecnológicas e de estética com as pedras ornamentais, das quais tem conquistado o mercado; e tem alto valor agregado. Com tantas vantagens e qualidades torna-se evidentemente natural justificar uma pesquisa de desenvolvimento de novas formulações de GP, uma vez que no momento não há uma inovação estabelecida, e o Brasil não domina a ciência e a tecnologia acerca deste produto.

3.2. O Grês Porcelanato: Conceitos, Características, Materiais, Sinterização e Fases Formadas

As considerações e comentários a serem feitos acerca do grês porcelanato, neste ponto da revisão sobre a literatura, serão estritamente direcionados para o foco principal do presente trabalho e, para as condições nas quais o mesmo será desenvolvido.

Inicialmente, torna-se conveniente revisar o termo original e suas implicações. O termo espanhol para revestimento porcelânico, “*gres porcelánico*”, é formado pelo substantivo grês (*stoneware*) qualificado pelo adjetivo porcelânico (Sánchez, 2003), que associa esse revestimento às porcelanas, por suas características e propriedades.

O Dicionário de Cerâmicas do reconhecido Instituto de Materiais de Londres (*Institute of Materials of London*) fornece uma boa definição para ambas as palavras, grês e porcelânico. Assim, o grês é definido como qualquer produto esmaltado “o qual, embora denso, impermeável e resistente o suficiente para resistir a arranhões com uma ponta de aço, difere-se da porcelana por ser mais opaco e, geralmente, parcialmente vitrificado. Ele pode ser vítreo ou semivítreo”. Por outro lado, “porcelânico”, referente às qualidades da porcelana, refere-se a um produto cerâmico totalmente vitrificado, sendo impermeável (mesmo sem esmalte), branco ou artificialmente colorido, translúcido (exceto quando é muito espesso) e ressonante. No Reino Unido, o termo é definido com base na composição, indicando que a mistura utilizada é do tipo feldspática (*feldspathic type*) (caulim – quartzo – feldspato). Outras fontes de literatura estão de acordo com as definições anteriores (Sánchez, 2003).

Nesses últimos anos, muitos termos têm surgido rapidamente, como revestimento porcelânico “técnico” para se referir ao revestimento porcelânico não esmaltado (como se o processo para esmaltar não envolvesse dificuldades técnicas), revestimento porcelânico “vermelho”, para indicar que a peça do produto foi feita com argila com alto teor de óxido de ferro e, que por isso possui uma cor vermelho fogo, e, mais recentemente, revestimento porcelânico “semitécnico” para definir, embora de forma não precisa, o produto que, por várias razões não alcança os níveis de performance do revestimento porcelânico “técnico”. Então, conforme foi estabelecida acima, a base da definição desse produto, observa-se que falta ao

termo “revestimento porcelânico técnico” rigor e lógica (e o mesmo para “revestimento porcelânico semitécnico”), uma vez que não há nenhum tipo de relação entre ser “não-técnico” e ser esmaltado. Em qualquer situação, parece ser apropriado identificar se o revestimento porcelânico é esmaltado ou não (como acontece com qualquer tipo de revestimento), uma vez que a definição de “grês” e de “porcelânico” indica que o produto pode ser esmaltado ou não (Sánchez, 2003).

Em relação ao revestimento porcelânico “vermelho” (formulado inteiramente com argilas vermelhas espanholas), sem qualquer crítica à qualidade do produto de ter porosidade muito baixa, pode-se dizer que o termo porcelânico não deveria ser aplicado, já que este não é um produto sinterizado branco, colorido pela adição de pigmentos e, não é feito com a composição básica da porcelana, mencionada previamente. Grês vermelho com baixa ou, muito baixa absorção d’água seria, provavelmente, um termo mais apropriado (Sánchez, 2003).

Um ponto de vista é algo particular e, obviamente é defendido por aquele que o manifesta, principalmente quando baseado em outras fontes da literatura, no que diz respeito à definição de grês porcelânico (GP), como é colocado pelo pesquisador Sánchez. No entanto, um ponto de vista, ainda que geral, não deixa de ser passível de contestação, o que é salutar, principalmente se esta for de cunho construtivo. Assim, uma contestação construtiva e cabível à colocação feita pelo pesquisador Sánchez no final do parágrafo anterior é, num sentido de evolução, determinar, aceitar e estabelecer um novo tipo de GP, ou porcelanato que seja, de base vermelha. Uma definição é imutável, é verdade. Todavia, uma nova definição pode vir a esclarecer o surgimento de um desenvolvimento, enriquecimento ou progresso, que sustentado pelo caráter substancial da evolução, vem suplantando o adjetivo de seguidor que se carrega quando se limita a repetir, principalmente no processo de fabricação de revestimento, como é o caso daqueles que produzem GP fora da Espanha e Itália. Assim sendo, seria razoável que a comunidade científica de pesquisadores em revestimentos cerâmicos, estabelecesse os GP “vermelhos” como similar ao branco, uma vez que esses revestimentos também são de baixíssima absorção d’água, e atendem todas as demais propriedades técnicas exigidas por normas. Isto feito, seria mais razoável ainda a aceitação de uma nova definição para o revestimento grês porcelanato. Não se está levando em consideração neste ponto, é claro, a questão desse “novo” revestimento cerâmico ser esmaltado ou não.

O GP de base vermelha já há algum tempo é objeto de pesquisa, principalmente no tocante ao estudo de suas propriedades, ocorrendo inclusive comparação com o estritamente branco, o que pode ser verificado no trabalho de (Leonelli *et al.*, 2001). Nesse trabalho, como comentado no parágrafo anterior, admite-se a definição de GP, sem levar em consideração a questão da cor da matéria-prima argilosa. Assim sendo, define-se o GP como sendo um produto fundamentalmente composto de argila, feldspato e quartzo, tratado termicamente para formar uma mistura de vidro e fases cristalinas. As variações das composições são desprezíveis e podem ser apresentadas graficamente como uma parte do diagrama de fase $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, apresentado na Figura 3.9.

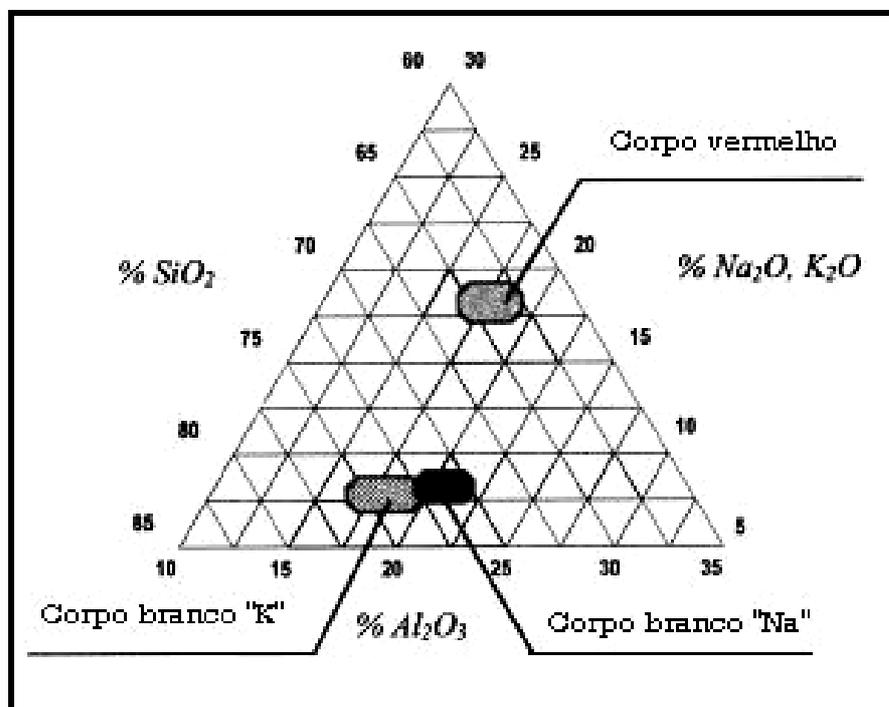


Figura 3.9 – Visualização de composições típicas de GP no diagrama de fase $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Leonelli *et al.*, 2001).

É importante ressaltar que, o grupo de pesquisa do trabalho (Leonelli *et al.*, 2001) pertence a uma universidade italiana, localizada numa importante região, Modena, pólo de fabricação do revestimento GP. Esta informação vem dar sustentação, e fundamentação suficiente, a argumentação no presente trabalho acerca da aceção para uma nova definição sobre GP, o que representa um enriquecimento e progresso no conhecimento.

São apresentadas a seguir, algumas das mais diversas definições breves para o GP, encontradas na literatura, assim como cada autor, ou grupo de autores dessas definições, ressalta no seu entender, uma ou mais propriedades diferentes do GP. Observemo-las:

i) “O GP é um produto de corpo colorido, podendo ser ou não decorado superficialmente, que tem uma absorção d’água muito baixa (tipicamente abaixo de 0,1%). Trata-se de um revestimento cerâmico de excelentes características técnicas, destacando-se sua elevada resistência mecânica, ao risco e ao ataque químico” (Sánchez *et al.*, 2001);

ii) “... O termo GP tem sido utilizado para designar um pavimento não esmaltado e homogêneo; embora, nos últimos anos este termo tem sido aplicado produtos vidrados com muito baixa absorção d’água, os quais levam o qualificativo de esmaltados” (Llorens, 2000);

iii) “Peças de GP são produtos de baixa porosidade com excelente performance técnica, particularmente com respeito às propriedades mecânica e tribológica, tanto quanto a resistência química e ao gelo” (Zanelli, 2005);

iv) “O GP, sem dúvida, é atualmente a cerâmica de revestimento que apresenta as melhores características técnicas e estéticas, em confronto com as demais categorias de cerâmicas tradicionais encontradas no mercado. Tal sucesso se deve a um longo processo de desenvolvimento e amadurecimento tecnológico, o qual permitiu a elaboração de um material constituído por fases cristalinas de elevada dureza e muito denso. Do ponto de vista técnico, o GP é um material polifásico contendo cerca de 40% de fase vítrea e porosidade residual” (Oliveira, 1998);

v) “O GP é, dentre os materiais cerâmicos para pavimentação, àquele que melhor se presta a solicitações de desgaste, em consequência da sua elevada dureza superficial. Além disso, apresenta ótimas propriedades de anticongelamento, de resistência mecânica à flexão e compressão” (Riella *et al.*, 2002); e, por último,

vi) Tenório Cavalcante não define GP, mas estabelece, com especial atenção, a sua resistência à abrasão como um dos requisitos técnicos mais importantes, pelo fato dele, o GP, ser freqüentemente colocado em ambiente sujeito a alto tráfego (Tenório Cavalcante *et al.*, 2003).

Como se pode verificar, não se pratica, o que é bastante razoável, uma definição atrelada ao passado inicial da criação do GP, principalmente enfocando a

sua semelhança com as porcelanas. O que se pensa sobre o produto GP evoluiu e, o que se considera como a sua melhor característica, ou propriedade, depende de quem a ele se refere. No entanto, a propriedade absorção d'água, e seus baixíssimos valores devido ao elevado percentual de fase vítrea (amorfa), quanto mais próximo de zero melhor, é a que melhor caracteriza o GP e, leva a todas as demais, como elevados valores de resistência mecânica, resistência ao gelo, resistência química alta, elevados valores de dureza (resistente ao risco), baixa condutividade elétrica etc.

De acordo com a NBR 13818, em sua classificação de revestimentos cerâmicos (NBR 13818, 1997), o GP pertence ao grupo dos revestimentos gresificados Ia, no seu caso com absorção d'água $AA \leq 0,5\%$ do seu volume (característica física), e é fabricado por prensagem. A este método de conformação atribui-se a letra B. Dessa forma, o GP é classificado como BIa. Além da AA, a NBR 13818 apresenta as seguintes características físicas para o GP: Tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 35 MPa para espessura superior a 7,5 mm, coeficiente de dilatação térmica linear igual ou inferior a $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, e dureza superficial igual ou superior a 5 Mohs, dentre outras.

Os GP resultam de uma combinação de matérias-primas que compõem um sistema triaxial, a saber: argila-fundente-sílica. Eventualmente, a depender do tipo dessas matérias-primas, faz-se necessário a adição ao sistema de pequenos teores de talco ou outro fundente igualmente energético, por exemplo o CaO, que cumpre um papel semelhante, nas devidas proporções quantitativas. No entanto, essas matérias-primas a serem acrescentadas são aplicadas para correção de variações dimensionais durante e após a etapa de sinterização da massa cerâmica composta por esse sistema. Um intervalo de percentuais mais gerais de matérias-primas para a fabricação de GP é apresentado na Tabela 3.1.

De forma geral, existe GP das mais variadas tipologias, uma vez que existe uma grande diversidade de matérias-primas para uma mesma espécie, por exemplo, as argilas caulínicas, os feldspatos etc. Então, sob esta ótica, será dada continuidade às discussões, de forma generalizada, na qual será assumido um caráter típico para o produto final, principalmente sobre as fases formadas após o processo de sinterização.

Tabela 3.1 – Intervalo de variação de matérias-primas típicas utilizadas na fabricação de grês porcelanato (Llorens, 2000).

Matéria-prima	Intervalo de variação (%)
Argilas	30–55
Feldspatos	35–50
Areias feldspáticas	5–20
Caulins	0–20
Talco – Magnesita – Dolomita	0–4
Silicato de zircônio – Alumina	0–5
Pigmentos	0–5

Atualmente o GP é fabricado através ciclo simples de sinterização rápida, principalmente os rústicos, ou seja, sem o vidrado (esmalte). Esses ciclos obedecem a um intervalo de tempo (Δt_{Total}), de frio-a-frio, no máximo de 60 min, com intervalo de temperatura (ΔT) máxima entre 1.190 °C e 1.220 °C, inclusive (Llorens, 2000). Na literatura são encontrados outros valores para essas variáveis de sinterização, a saber: $\Delta t_{\text{Total}} = (50 \text{ a } 70) \text{ min}$ e $\Delta T = (1.200 \text{ a } 1.230) \text{ °C}$ (Oliveira, 1998) — esses dois conjuntos de valores são declarados como usual na indústria; em casos de pesquisa experimenta-se $\Delta t_{\text{Total}} = (40 \text{ a } 50) \text{ min}$ e $\Delta T = (1.200 \text{ a } 1.230) \text{ °C}$ (Abadir *et al.*, 2002), $\Delta t_{\text{Total}} = 5 \text{ min}$ e $\Delta T = (1.100 \text{ a } 1.240) \text{ °C}$ (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002a), dentre outros. Quando se refere à pesquisa, esses intervalos de temperatura máxima representam um dos componentes do diagrama de gresificação, através do qual se estabelece a medida da evolução da microestrutura do material cerâmico durante a sinterização (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002b). Esse procedimento experimental é uma da etapa igualmente importante ao estudo de compactação da massa. Enquanto no estudo da compactação busca-se a densidade ótima, *i. e.*, aquela responsável pelo melhor empacotamento da massa e resulta nas propriedades finais desejadas, a curva de gresificação é uma ferramenta importantíssima no sentido de se estabelecer o comportamento térmico do material. Essa ferramenta determina a mínima temperatura possível na qual ocorre o máximo de estabilidade dimensional (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002b). A Figura 3.10 apresenta dois exemplos de curvas de gresificação.

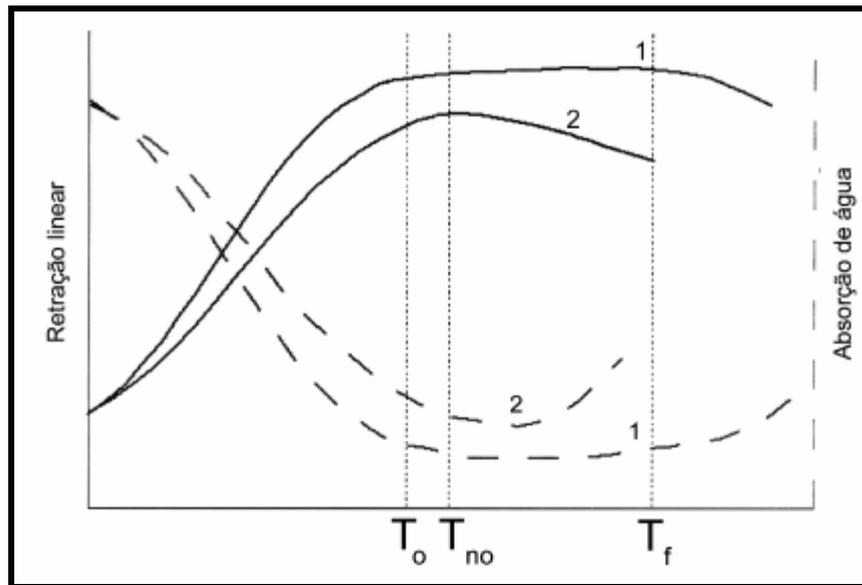


Figura 3.10 – Curvas 1 e 2, exemplos de curvas de gresificação (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002b).

Na curva 1, da Figura 3.10, constata-se que o mínimo de absorção d'água coincide com o máximo de retração linear, que corresponde a temperatura ótima de sinterização T_o . Observa-se também que, para temperaturas superiores a T_o , os valores de retração linear e absorção d'água se mantêm constantes, *i. e.*, ocorre a estabilidade dimensional. Essa característica é essencial nos revestimentos cerâmicos, pois implica em dimensões constantes das peças para variações de temperatura de sinterização do forno (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002b). Todo forno apresenta variação de temperatura de uma região para a outra em um mesmo instante e, ao longo do período de sinterização para uma mesma região. Portanto, é imprescindível que se conheça a sensibilidade térmica de uma massa para as variações do ciclo de sinterização a ser utilizado. A curva 1 está em concordância com o comportamento térmico (curva de gresificação) geral de massas cerâmicas de grês porcelanato (Melchiades *et al.*, 1997).

Na curva 2, da Figura 3.10, verifica-se que, não se atinge as mesmas características da curva 1, porque a temperatura do máximo de retração linear, indicada por T_{no} , não coincide com a temperatura correspondente ao mínimo de absorção d'água. Nesse caso, curva 2, é comum não atingir os valores de absorção d'água próximos a zero. A temperaturas superiores a T_{no} , a curva de retração linear cai porque ocorrem fenômenos de dilatação superior aos de retração, enquanto que

os valores de absorção d'água continuam diminuindo até que seja estabilizado, para depois aumentar de forma muito pronunciada (Sánchez-Muñoz *et al.*, 2002b).

A curva de gresificação é uma ferramenta poderosa, pois sendo útil para avaliar a tolerância de uma massa a variações de temperatura e condições de processamento, o que a torna um instrumento de controle de qualidade, pode ser utilizada como ferramenta para monitorar possíveis variações de composição entre diferentes lotes de uma mesma matéria-prima e/ou por desvios na dosagem, permitindo a tomadas de decisões corretivas necessárias (Melchiades *et al.*, 1996).

Analisando os intervalos de tempo apresentados anteriormente, vê-se que esses são muito menores do que os usuais para os ciclos de sinterização tradicional, que levavam horas, e até dias, para se consolidar o formato definido pela operação de conformação. Atualmente, se pode fazer uso desses ciclos rápidos de sinterização por se ter conseguido combinações de matérias-primas e tecnologia de fornos que os favorecem. Isso representa a evolução do conhecimento fundamentado na pesquisa em ciência dos materiais. No entanto, como ao longo da história da civilização, essa evolução se deu pela necessidade. Esta estava relacionada à busca pela solução de problemas como, novas obrigações sociais e conseqüente redução de custos. Assim resolveu-se revisar as técnicas convencionais de sinterização e, chegou-se aos ciclos rápidos que apresentaram vantagens em relação aos ciclos convencionais, tais como, considerável economia de espaço industrial, menor consumo de energia e, uma redução na mão-de-obra ou um aumento na produtividade (Ghorra, 1993).

Os ciclos rápidos sinterização ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico (Sánchez *et al.*, 2001). Assim sendo, não há tempo suficiente para que as reações químicas se completem, e ocorram certas transformações de fase. Esses comportamentos da sinterização rápida justificam o fato de não ser possível quantificar as fases do produto cerâmico final. Para se utilizar ciclos rápidos de sinterização, devem ser tomadas precauções no sentido de proporcionar a não deformação de peças, que pode ocorrer por formação de grande quantidade de fase líquida devida a altos teores de fundentes energéticos (causando a piroplasticidade), trincas por variação volumétrica devido às transformações de fase, acompanhadas de altas taxas de aquecimento e, principalmente de resfriamento. O grês porcelanato é altamente suscetível a alterações de calibre^G e 'falta de esquadro'^G. Evita-se esse

problemas tomando os devidos cuidados nas etapas de formulação, preparação das massas cerâmicas (homogeneidade) e prensagem.

A Tabela 3.2 resume os prováveis eventos (reações) durante a evolução da sinterização (incremento da temperatura) de um corpo cerâmico formulado com massa triaxial.

Tabela 3.2 – Histórico provável das reações que ocorrem com a temperatura no processo de sinterização de um corpo cerâmico formulado com massa triaxial (Ghorra, 1993).

Temperatura (°C)	Reações
Acima de 100	Perda da umidade.
100–200	Remoção da água adsorvida
450	Desidroxilação.
573	Inversão do quartzo (quartzo α \rightarrow quartzo β), pequena mudança global de volume.
980	Formação de espnélio da argila, início da retração.
1.000	Formação de mulita primária.
1.050–1.100	Formação de vidro do feldspato, crescimento de mulita, continuação da retração.
1.200	Mais vidro, crescimento de mulita, fechamento de poros, alguma solução do quartzo.
1.250	60% de vidro, 21% de mulita, 19% de quartzo, porosidade mínima.

A Tabela 3.2 apresenta as temperaturas e respectivas reações de forma generalizada, uma vez que, qualquer que fosse a alteração das características de uma das matérias-primas, ou nos percentuais dessas na composição triaxial, necessariamente provocaria mudanças nas reações e/ou temperaturas previstas. Os sistemas de massas cerâmicas são policristalinos e complexos. A massa triaxial, na qual baseia-se a Tabela 3.2, é composta de aproximadamente 50% de argila, 25% de quartzo e 25% de feldspato.

De forma mais precisa, por resultar de análises e ensaios mais atuais, ou seja, obtidos através de equipamentos mais sofisticados, Zanelli e seus

colaboradores, trabalharam com massas para grês porcelanato, nos seguintes intervalos de composição de matérias-primas: (40 – 50)% de feldspatos alcalinos, (30 – 40)% de argilas tipo *ball*, e (10 – 15)% de areia quartzosa. Das combinações dessas matérias-primas resultou a Tabela 3.3, com as composições das massas de grês porcelanatos. As massas são: AT, ATP, NaB, Na, NaK, K e KB. Estas correspondem a massas fabricadas industrialmente e experimentais, predominantemente sódica ou potássica e mistura sódico-potássica.

**Tabela 3.3 – Composição química das peças de grês porcelanato
(Zanelli *et al.*, 2003).**

% em peso	AT	ATP	NaB	Na	NaK	K	KB
SiO₂	72,73	73,89	71,04	70,00	69,66	69,31	65,18
TiO₂	0,60	0,54	0,22	0,72	0,67	0,63	0,23
Al₂O₃	18,76	17,50	20,98	21,27	20,96	20,65	24,98
Fe₂O₃	0,62	0,58	0,56	0,46	0,45	0,44	0,55
MgO	0,24	0,49	0,41	0,30	0,28	0,27	0,48
CaO	0,79	0,58	0,77	0,38	0,34	0,30	0,28
Na₂O	4,51	4,16	4,76	5,66	3,67	1,69	0,69
K₂O	1,74	2,27	1,25	1,21	3,96	6,71	7,62

Após a etapa de sinterização das massas listadas na Tabela 3.3, pode-se inferir acerca da ocorrência das transformações de fases, a saber: i) decomposição de argilominerais, ii) fusão parcial da composição eutética de feldspatos-quartzo, iii) formação e solução/precipitação de mulita, iv) progressiva dissolução de quartzo na fase líquida em ausência de feldspatos. Em particular, a quebra do argilomineral ocasiona a formação de fases amorfas (por exemplo, a metacaulinita) que, em torno de 1.000 °C foi convertida em mulita + sílica (da metacaulinita) ou mulita + fase líquida rica em potássio (da ilita). Um esboço simplificado dessas transformações está representado na Figura 3.11 (Zanelli *et al.*, 2003).

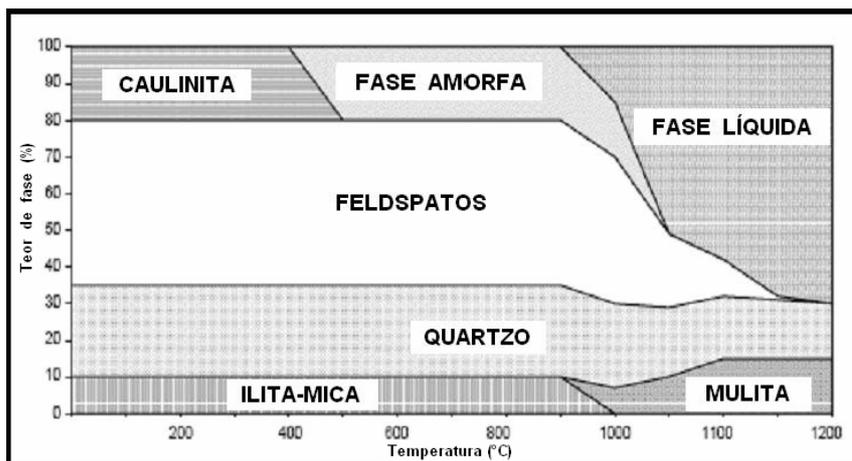


Figura 3.11 – Esboço de transformações de fase que ocorrem durante a sinterização do produto grês porcelanato (Zanelli *et al.*, 2003).

Diferentes mecanismos são ativos durante a sinterização do produto grês porcelanato. Os mais importantes são (Dondi *et al.*, 2003):

- i) Difusão superficial, responsável pela forte redução de área específica com retração desprezível no estágio inicial;
- ii) Fluxos viscosos, responsáveis pela ocorrência de densificação, principalmente no intervalo 1.050-1.200 °C;
- iii) Crescimento de poro, contrastando a diminuição da taxa de sinterização no estágio final (> 1.175 °C) e, resultando em inflação/inchamento por prolongada sinterização.

A máxima densificação alcançável aumenta progressivamente no intervalo 1.050-1.200 °C, enquanto a fusão de eutéticos de feldspato-quartzo ocorre já a 900 °C e, uma grande massa da fase viscosa é presente em 1.000 °C. No entanto, a retração de sinterização não é proporcional a quantidade de fase líquida. Esse quadro sugere que a densificação depende essencialmente da viscosidade da fase líquida, que manifestando mudanças limitadas em composição com o tempo, parece ser principalmente afetada pela temperatura. A taxa de sinterização é muito rápida, acima de 70-80% de remoção de poro, responsável por 2-5% de retração volumétrica por minuto a 1.200 °C. A energia de ativação aparente por fluxo viscoso é mais alta em corpos sódicos (157-226 kcal·mol⁻¹) do que em potássicos (71-94 kcal·mol⁻¹) (Dondi *et al.*, 2003).

O enchimento dos poros fechados, por crescimento e solubilidade de gases, são os mecanismos predominantes que afetam a microestrutura da peça. Os corpos de grês porcelanato tendem a expandir-se no estágio final de sinterização, embora

esse fenômeno ocorra em diferentes corpos com uma taxa variável. Em algumas composições, notadamente um crescimento de poro aparece exatamente após o máximo de densificação ter sido alcançado. Nesse passo crítico, a quantidade de porosidade residual parece depender dos efeitos de competição de diminuição da taxa de densificação contra o aumento da taxa de seu crescimento (Dondi *et al.*, 2003). A Figura 3.12 ilustra o fenômeno do crescimento de poro de um corpo sódico de grês porcelanato durante sinterização isotérmica a 1.200 °C.

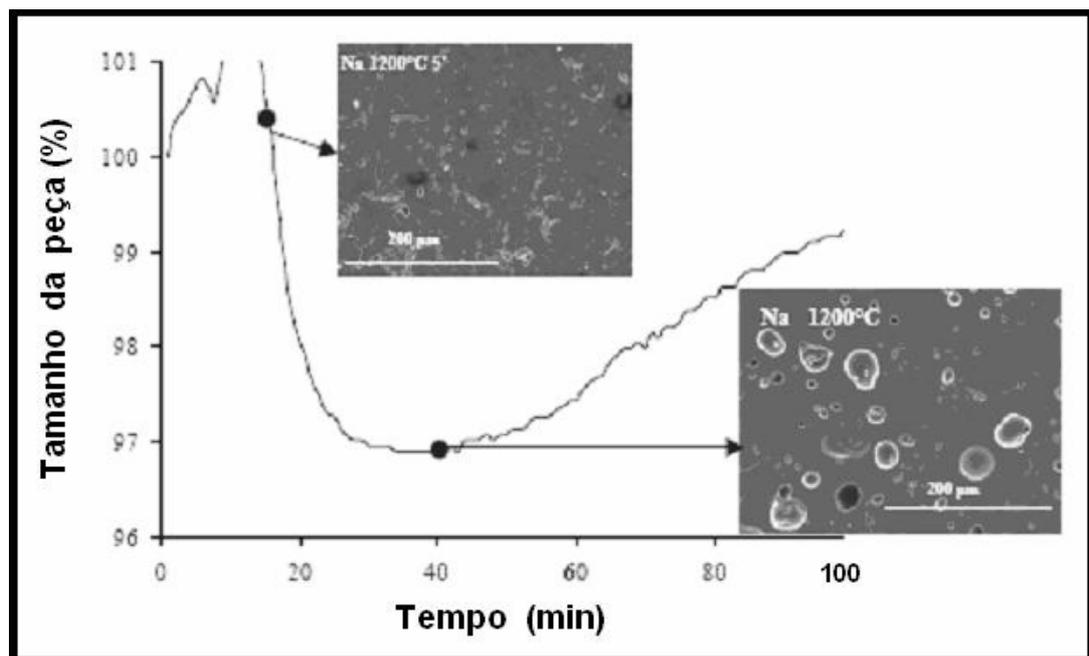


Figura 3.12 – Ilustração da evolução do crescimento de poros durante a sinterização isotérmica a 1.200 °C de grês porcelanato (Corpo sódico) (Dondi *et al.*, 2003).

No intento de conceituar, da forma mais ampla possível, o grês porcelanato, pode-se afirmar que, ele é um produto que é fundamentalmente composto de argila, feldspato e quartzo, tratado termicamente para formar uma mistura de vidro e fases cristalinas. A maioria das reações que ocorrem durante a sinterização são processos cineticamente governados que não atingem o equilíbrio termodinâmico, desde que os ciclos industriais são menores do que 1 h. Portanto, é muito comum encontrar na estrutura final do produto, cristais de quartzo e feldspato que não tenham sido transformados inteiramente. Os componentes plásticos de argila, necessariamente para alcançar altas densidades a verde em ciclo simples de sinterização rápida, desaparecem para dar origem a mulita (Leonelli *et al.*, 2001).

3.3. Matérias-Primas e seu Papel no Revestimento Cerâmico

As matérias-primas utilizadas na preparação de massas cerâmicas raras vezes são substâncias puras. Assim torna-se obrigatório caracterizá-las, o que possibilitará o conhecimento de sua composição química e mineralógica, seu comportamento no processo de fabricação e as propriedades que conferem ao produto acabado (Chiari e Boschi, 2000). A qualidade da matéria-prima é um dos pilares de sustentação da indústria cerâmica (Cruz, 2002). Aqui procurar-se-á enfatizar o papel da matéria-prima, em análise, nas massas para grês porcelanato (GP), objeto do presente trabalho.

Sendo a massa cerâmica composta de matérias-primas plásticas e não plásticas, as primeiras, por exemplo, argilas e caulins, são fundamentalmente misturas de minerais argilosos (argilominerais^G) e, as últimas são os feldspatos e feldspatóides, sílica, carbonatos e talcos (Barba *et al.*, 2002a).

3.3.1. Matérias-Primas Plásticas

As matérias-primas plásticas são aquelas que conferem importantes características na fase de 'conformação mecânica'^G das peças cerâmicas, tais como plasticidade^G (trabalhabilidade^G), resistência mecânica a cru, e no tratamento térmico (sinterização), como estrutura e cor (Motta *et al.*, 2002). As matérias-primas plásticas utilizadas na fabricação de revestimento cerâmico (RC) são argilas que, de forma geral, apresentam colorações branca ou vermelha, após sinterização e, caulim, que apresenta cor branca, mesmo quando trás consigo desde a jazida, pequenos teores de impurezas cromóforas.

A plasticidade das argilas resulta essencialmente das forças de atração entre as partículas de argilominerais e da ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas e lamelares. Admite-se que a plasticidade é proporcional a quantidade de água adsorvida pela superfície específica dos argilominerais. Tal água tem efeito lubrificante no sentido de facilitar o deslizamento entre as partículas quando a argila sofre a ação de uma força externa, e, pode se apresentar sob duas formas: coordenada (orientada) ou ligada, e livre. Essa duas águas, expressas percentualmente em relação à massa da argila seca, representam o limite de plasticidade de Atterberg. As moléculas de água coordenadas, portanto, presas aos

argilominerais por forças de Van der Waals (ponte de hidrogênio), também estabelecem as ligações entre esses.

Para que um sistema apresente maior plasticidade, faz-se necessário que: (i) Nos minerais finamente moídos, as partículas devem possuir filmes estáveis de água adsorvida; e, (ii) Os minerais devem possuir clivagem e, mais ainda, argilominerais de estrutura lamelar.

Os argilominerais mais representativos nas argilas são os do grupo da caulinita (caulinita e haloisita), grupo da illita (illita), grupo das esmectitas (montmorilonita e saponita), grupo da clorita, grupo da vermiculita e, o grupo dos interstratificados, que compreendem modelos estruturais variados os quais são intermediários ou mistos dos grupos citados anteriormente (Gomes, 1986).

A caulinita, cuja fórmula estrutural é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta uma estrutura dioctaédrica, composta de uma camada tetraédrica ligada à outra octaédrica; tem origem em rochas do tipo ígneas básicas e ácidas com ausência de cálcio e, é formada a partir da prevalente lixiviação e eliminação rápida de potássio e magnésio.

A caulinita só apresenta plasticidade quando sua área específica torna-se superior a $1,80 \text{ m}^2/\text{g}$ de argila. Dessa forma, a plasticidade está diretamente relacionada a granulometria das partículas (Santos, 1989).

Granulometricamente as argilas têm elevado teor de partículas com diâmetro equivalente inferior a $2 \mu\text{m}$ e, são essencialmente constituídas de argilominerais, os quais ditam as suas propriedades.

A estrutura da caulinita é apresentada tridimensionalmente na Figura 3.13.

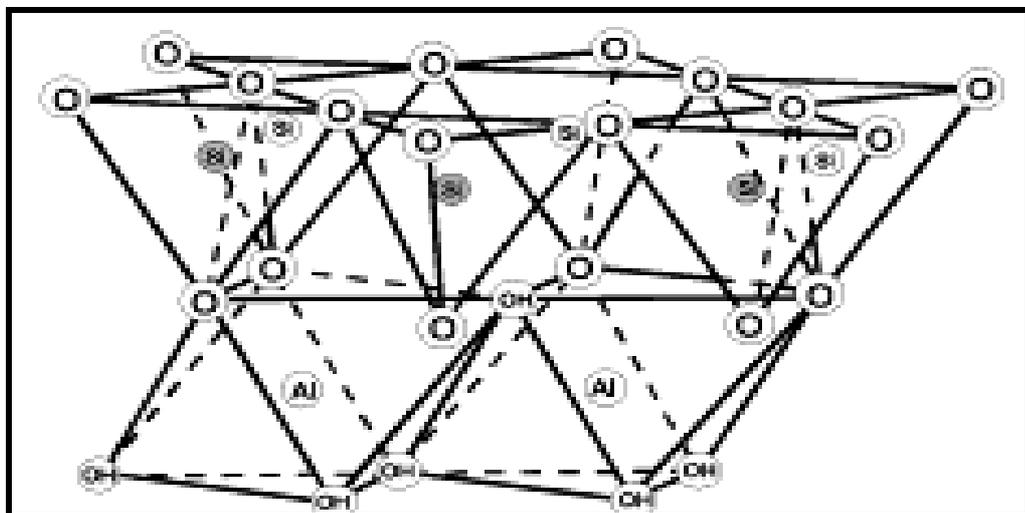
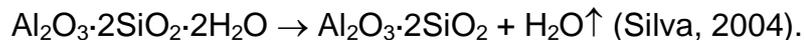


Figura 3.13 – Estrutura da caulinita (Lemes *et al.* 2003).

O argilomineral caulinita possui uma estrutura formada pelo empilhamento de camadas compostas por tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Nesta estrutura pode ocorrer 'substituições isomórficas'^G de Si^{4+} por Al^{3+} no tetraedro e de Al^{3+} por Fe^{2+} e/ou Mg^{2+} no octaedro. Essas substituições, no entanto, não alteram significativamente as propriedades físicas do argilomineral (Santos *et al.*, 1999, e, Lemes *et al.* 2003). Caso ocorram substituições isomórficas na rede cristalina, resultará em cargas superficiais e na adsorção de cátions nas extremidades das partículas onde há ligações partidas, o que estabelece uma capacidade de troca catiônica (CTC). No entanto, as argilas do grupo da caulinita são eletricamente neutras (praticamente não ocorrem substituições na sua estrutura cristalina) (Christofolletti *et al.*, 1999).

No processo de sinterização, a partir de 600 °C a caulinita se transforma em metacaulinita. Essa transformação é acompanhada de perda de água estrutural e, conseqüente retração do corpo cerâmico (Marino e Boschi, 1998). Segundo (Carty e Senapati, 1998), a estrutura cristalina da caulinita contém hidroxilas que são liberadas formando metacaulinita a 550 °C (temperatura inferior à citada acima), segundo a equação:



Deve-se levar em consideração que a caulinita pode sofrer pequenas variações de uma região para a outra, o que pode levar a diferentes temperaturas de transformação.

Uma grande quantidade de caulinita é fundamental na formação da mulita (Abadir *et al.*, 2002), fase responsável por conferir resistência mecânica ao produto cerâmico. A mulita reforça a matriz vítrea do revestimento porcelânico. O aumento do teor do caulim (ou de argilas cauliniticas) na composição de inicial de uma massa cerâmica proporciona o aumento da proporção de mulita nas peças sinterizadas, o que resulta em um aumento importante (quase 40%) da resistência mecânica. Esses 40% representam um valor máximo, pois além dele ocorre diminuição da resistência mecânica, o que está associado a dois efeitos simultâneos, a saber: aumento da tenacidade (K_{IC}) com o aumento do teor de mulita e, com este, também ocorre o aumento da população e tamanho de trincas microestruturais, associada à presença da fase cristalina na matriz vítrea (Sánchez, 2003). A mulita responsável pelo reforço da matriz e, por conseqüente da peça cerâmica, é a secundária, que ocorre na forma acicular ou de agulhas, da mesma forma que as fibras reforçam um compósito.

Esses cristais de mulita reforçam a matriz vítrea por crescerem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional (Silva, 2004).

Os argilominerais podem ser identificados por difração de raios-X quando da caracterização da argila da qual é constituinte. Percorrendo a região de $2\theta = 2^\circ$ a $2\theta = 15^\circ$, é possível detectar em 15 minutos as reflexões basais dos principais argilominerais; percorrendo a região de $2\theta = 2^\circ$ a $2\theta = 30^\circ$, detectam-se também as reflexões [002] dos argilominerais, além das reflexões mais intensas dos óxidos de silício e de hidróxido de alumínio; percorrendo a região de $2\theta = 2^\circ$ a $2\theta = 65^\circ$, detecta-se a maior parte das reflexões, inclusive a reflexão 060, que permite a diferenciação entre argilominerais di e trioctaédricos.

Na caracterização de argilas, em geral, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases. Dessa forma, submetem-se as argilas a procedimentos específicos objetivando aumentar ou diminuir a distância interplanar, o que conduz a deslocamentos de picos, tornando possível a distinção de argilominerais etc. Tais procedimentos correspondem a solvatação com etilenoglicol (ou glicerol) — também denominado de glicolagem, e aquecimento da amostra (Santos, 1989).

Os argilominerais encontram quase inumeráveis aplicações e, a diversidade de usos ainda está crescendo. A razão é a grande variedade de argilas e argilominerais e, a facilidade com que esses materiais são modificados. O comportamento de inchamento, propriedades de adsorção, fenômenos coloidais e reológicos podem ser otimizados e ajustados para os usos desejados. Apesar das aplicações bem conhecidas há muito tempo, novas aplicações são encontradas e novos tipos de materiais são criados. Partículas de caulinita, por exemplo, há muito são usadas como preenchimento ativo de polímeros. De qualquer modo, somente uma pequena reação é disponível para modificar a caulinita. A adsorção de polifosfatos aumenta o número de sítios carregados negativamente por adsorção de caulinita e alumina, e pode aumentar a adsorção de íons de metais pesados. A ciência dos materiais tem envidado esforços em estudos de compósitos orgânico-inorgânico a partir da necessidade de remover compostos tóxicos do meio ambiente e reduzir a dispersão de poluentes no solo, na água e no ar (Bergaya e Lagaly, 2001).

3.3.2. Matérias-Primas Não Plásticas

Os materiais não plásticos atuam nas peças cerâmicas e favorecem a secagem após a conformação mecânica e, durante a sinterização, controlam as transformações físico-químicas, garante a estabilidade dimensional (calibre) e a densificação. Devido ao seu papel importantíssimo de agente controlador no processo de sinterização, os materiais não plásticos são qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes (Motta et al., 2002).

A seguir detalham-se os materiais não plásticos citados:

i) Feldspatos e feldspatóides

Os feldspatos são aluminossilicatos de Na, Ca, e K e Ba, com diferentes tipos de soluções sólidas e diversos graus de ordenamento. Estes correspondem as seguintes fórmulas estruturais: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ortoclásio (KAlSi_3O_8) e celsiano ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Sua estrutura cristalina é tridimensional em armação, na qual os grupos tetraédricos de AlO_4 e SiO_4 se unem compartilhando todos os vértices e formando anéis de quatro e oito membros. Esses estados estruturais da distribuição de Al e Si nas posições tetraédricas é função da temperatura de cristalização e subsequente história térmica do feldspato durante a sua formação. Os feldspatos são os principais constituintes dos pegmatitos^G. Aparecem em menores quantidades em rochas argilosas e carbonácea. Devido ao seu baixo custo e ao fato de ser uma das poucas fontes de compostos alcalinos insolúveis em água, são os fundentes mais empregados em massas cerâmicas. Os feldspatos sódicos (JCPDS 41-1480) e sódico-potássicos são os de maior interesse para a fabricação de RC.

Os feldspatóides são minerais de composição similar a dos feldspatos, se bem que com uma menor proporção de sílica. Assim, os feldspatóides contêm aproximadamente um terço a menos de sílica que os feldspatos alcalinos. Os principais feldspatóides são a leucita (KAlSi_2O_6) e a nefelina ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$).

Comercialmente se designa feldspato potássico (JCPDS 22-687) aquele que contém 10% ou mais de K_2O , em massa; como sódico aquele que contém 5% ou mais de Na_2O ; e, como feldspato sódico-potássico aquele em que a soma de K_2O e Na_2O é maior que 7%. A Tabela 3.4 apresenta uma comparação de composições

químicas média de alguns feldspatos e feldspatóides comerciais (provavelmente espanhóis) com sua fórmula teórica.

Tabela 3.4 – Composição química de feldspatos e feldspatóides comerciais (% em massa). Comparação com sua fórmula teórica (Barba et al., 2002c).

	Ref.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Feldspato potássico	A	64,8	18,4	-	-	-	-	16,9
	B	65,5	18,8	0,20	0,43	-	3,20	11,8
Feldspato sódico	C	68,7	19,5	-	-	-	11,82	-
	D	66,3	19,8	0,16	2,43	-	7,80	3,65
Nefelina	E	41,3	34,9	-	-	-	15,91	8,06
	F	43,0	34,0	0,14	0,36	0,04	15,42	6,15

A: Ortoclásio (KAlSi₃O₈); C: Albita pura (NaAlSi₃O₈); E: Nefelina (Na₃KAl₄Si₄O₁₆); B, D e F: Feldspatos e feldspatóides comerciais.

Os feldspatos desempenham um papel importante nas massas para pavimentos cerâmicos, o de fundente, promovendo as primeiras fases líquidas que aparecem durante a sinterização, levando a importantes fenômenos de dissolução e precipitação.

A formação de fase líquida está associada à diminuição da temperatura durante o processo de sinterização. Este é o caráter importante principal do material fundente adicionado às massas cerâmicas. O líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade. Os elementos (óxidos) mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O) e os alcalino-terrosos (CaO e MgO). A Viscosidade dessa fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO₂ e Al₂O₃), e óxidos modificadores (Na₂O e K₂O), sendo influenciada também pela proporção entre Na₂O e K₂O. Enquanto o K₂O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na₂O é responsável por valores de viscosidade menores. Durante o resfriamento do corpo cerâmico, a fase líquida não consegue cristalizar, em função das altas taxas de resfriamento, e forma um esqueleto vítreo ao redor das partículas de outras fases cristalinas que praticamente não se alteram durante o processo térmico, como a SiO₂ (Riella *et al.*, 2002).

A Figura 3.14, curva de gresificação, mostra o efeito que a adição de feldspato produz em massas empregadas para a fabricação de pavimentos cerâmicos durante a sinterização. Um é sódico e o outro é potássico e, foram adicionados a uma mistura de argilas cauliniticas. A ação dos feldspatos sódicos é mais efetiva que a dos potássicos, o que pode ser visto pela pendência mais acentuada nas curvas de retração linear *versus* absorção d'água *versus* temperatura, com a obtenção de baixas absorções de água e inchamento das peças cerâmicas a temperaturas inferiores.

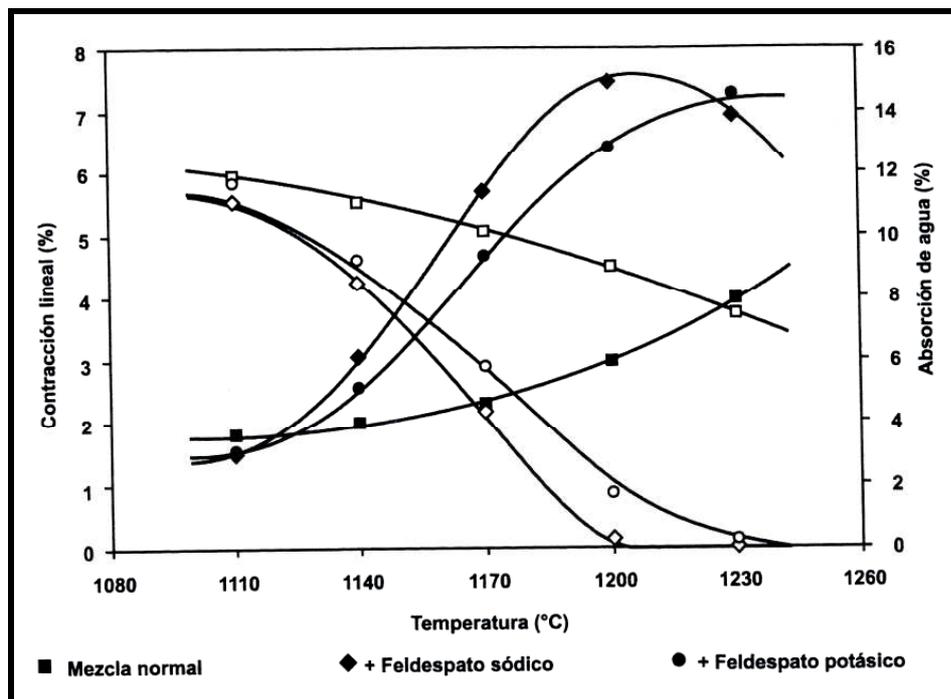


Figura 3.14 – Curva de gresificação para revestimento cerâmico (Barba *et al.*, 2002d).

Observa-se na Figura 3.14 que, utilizando o feldspato sódico atinge-se absorção d'água nula por volta de 1200 °C, com a retração linear entre 7 e 8%, o que representa o melhor resultado e, que não existe um intervalo de temperatura de sinterização que ofereça margem operacional. De qualquer modo, com o feldspato potássico obteve-se a menor temperatura de sinterização, o que significa que este favorece a redução do consumo de energia.

Os pavimentos gresificados são fabricados preferentemente com feldspatos sódicos e sódicos-potássicos. É interessante que a proporção de alcalinos nesses feldspatos seja elevada. Assim será possível promover uma quantidade maior de

fase líquida. Por outro lado, é muito indesejável na composição dos feldspatos, a presença de substâncias que proporcionem coloração no produto final. Dessa forma, limita-se a 0,5% em massa, tradicionalmente, o teor de óxido de ferro. A presença de titânio também é bastante indesejável como impureza nos feldspatos.

Na fabricação de grês porcelanato (GP), se empregam indistintamente feldspatos sódicos, potássicos e sódico-potássico e, com um teor de impurezas inferior ao citado anteriormente, principalmente no caso de revestimentos e/ou pavimentos de base banca. Nesse caso, recomenda-se um teor de Fe_2O_3 inferior a 0,25% em massa. Pelo fato deste produto sofrer polimento, a depender do fabricante, o mesmo deve apresentar uma porosidade interna mínima que assegure uma elevada resistência às manchas e, por conseqüente, não deve conter impurezas que possam sofrer decomposição ou degasificação em elevadas temperaturas.

Um dos problemas que o feldspato pode causar é a formação de bolhas no produto cerâmico, cujas causas podem ser várias, a saber: os argilominerais e as micas, que podem se apresentar como produtos de alteração de dentro das partículas de alguns feldspatos, contribuem para criar bolhas devido a decomposição dos grupos $[\text{OH}]^-$ que contêm. As bolhas também podem se formar a partir de água e dos compostos de nitrogênio que normalmente acompanham os feldspatos. Pode ocorrer a formação de bolhas preferentemente quando o teor de alumina é alto no feldspato, o que leva a uma baixa solubilidade dos gases. Deve-se observar que há uma grande contribuição das matérias-primas para a aumentar a quantidade de alumina (Barba *et al.*, 2002f).

O crescimento do consumo mundial de feldspato está sendo comandado pelos segmentos de RC e de coloríficos, tendo em vista que a indústria de vidro, principalmente o segmento de embalagens, vem apresentando um baixo crescimento, devido aos substitutos — PET e latas metálicas — e ao crescente aumento da reciclagem. O principal fato que acarretou o incremento no consumo de feldspato foi o desenvolvimento nas formulações dos porcelanatos, que pode atingir até 50%, em massa, e que reduziu o ciclo de sinterização de 30-50 horas (ciclo de sinterização lenta) para 60-70 minutos (Coelho *et al.*, 1999). Atualmente, já se produz porcelanatos em intervalos de tempo inferior a 60 minutos. A região sudeste concentra dois terços das concessões de lavra de feldspato. Nela estão instaladas as principais usinas de beneficiamento — basicamente moagem e classificação —

que normalmente adquirem o feldspato bruto de terceiros, produtores formais e informais (Coelho *et al.*, 1999). Em alguns casos, a depender das características da massa cerâmica para piso a ser formulada, o feldspato pode ser adicionado em até 60% em massa, sendo necessário para obter a fase vítrea desejada (Abadir *et al.*, 2002).

ii) Sílica

Os minerais cuja composição química contém unicamente silício como cátion, SiO_2 , se denominam genericamente de sílica. Apresenta-se na natureza sob múltiplas formas mineralógicas entre as quais se destaca o quartzo, que é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Ocasionalmente tem-se sílica com porcentagem de feldspato potássico, em geral inferior a 15%. Essa composição é denominada areia feldspática.

Os materiais que contém quartzo são utilizados fundamentalmente para diminuir a plasticidade em misturas de matérias-primas, assim como aumentar a permeabilidade da peça cerâmica crua e o coeficiente de dilatação da peça sinterizada, evitando que a mesma sofra variação dimensional (calibre) após a etapa de sinterização.

Na sinterização faz-se necessária a presença do quartzo a fim de diminuir a retração do corpo cerâmico, além reduzir a tendência do corpo cerâmico sofrer empenamento e deformação (Abadir *et al.*, 2002).

É muito importante o conhecimento das relações que existem entre as diferentes variedades cristalinas da sílica a pressão atmosférica, para posterior utilização ou síntese. Os intervalos de temperatura e as diferentes variedades cristalinas estáveis da sílica, à pressão atmosférica e, cujas espécies químicas são quartzo, tridimita e cristobalita, estão apresentados na Figura 3.15.

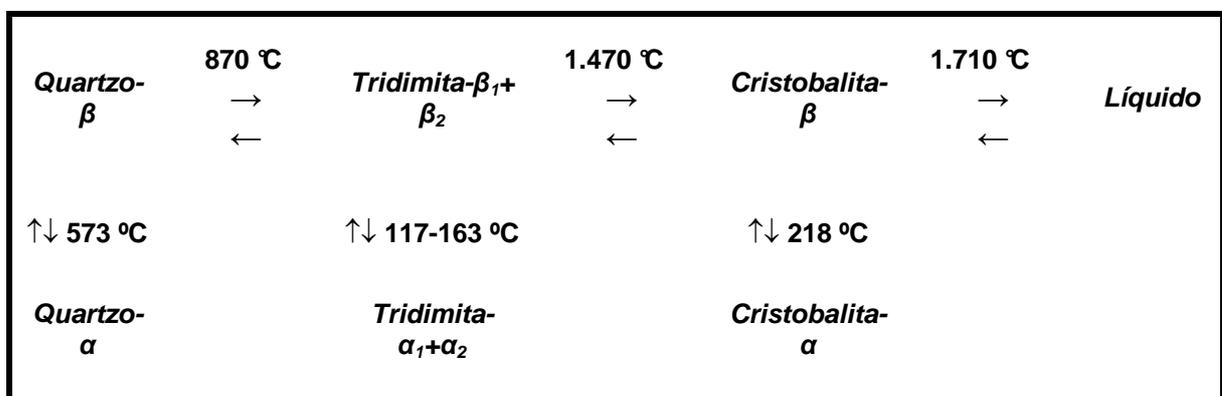


Figura 3.15 – intervalos de temperatura e as diferentes variedades cristalinas estáveis da sílica, à pressão atmosférica (Barba *et al.*, 2002b).

As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão. Estas correspondem a uma reordenação estrutural importante, com ruptura das ligações Si-O-Si e reorganização dos tetraedros de SiO₂ que conformam a estrutura. Todas estas reações reversíveis ocorrem à velocidade muito lenta. Por exemplo, o quartzo-β pode chegar a fundir sem que se produza a conversão a tridimita e cristobalita (Barba *et al.*, 2002b). Tal fenômeno provavelmente ocorrerá em ciclos de sinterização rápida, como os utilizados atualmente na fabricação de RC via seca.

Por outro lado, se denominam reações de inversão as de transformação entre as variedades cristalinas α e β que, correspondem, respectivamente, as formas estáveis a baixa e alta temperatura. Estas reações implicam unicamente em pequenas variações estruturais, sem ruptura nem formação de novas ligações. Assim mesmo, tais reações, também reversíveis, ocorrem a uma velocidade praticamente instantânea, o que é uma consequência de que a distorção estrutural que produzem é muito pequena.

Entre esses minerais, o quartzo é o mais próximo de um composto químico puro, apresentando propriedades físicas constantes. A 573 °C e a pressão atmosférica, o quartzo-α se transforma instantaneamente em quartzo-β, proporcionando um apreciável aumento simultâneo de volume. Nessa mesma temperatura deve-se tomar um cuidado especial na etapa de resfriamento, pois o quartzo livre existente sofrerá a transformação da fase para β a α, o que não deve ocorrer de forma brusca. Caso ocorra, a matriz cerâmica estará submetida à tração e as propriedades mecânicas do corpo poderão ficar comprometidas (Santos *et al.*, 1999).

A tridimita é, termodinamicamente, a forma mais estável de SiO₂ no intervalo de temperaturas 870-1.470 °C, a pressão atmosférica. A maiores temperaturas se transforma em cristobalita-β e, a baixas temperaturas, em quartzo-β. A cristobalita-β é estável a pressão atmosférica desde 1.470 °C até a temperatura de fusão a 1728 °C, então, produzindo-se a transformação reversível em tridimita a 1.470 °C. A transformação de α → β na cristobalita ocorre com um aumento de volume de 3%. Este aumento de volume, em peças cerâmicas que contêm esta espécie mineralógica, causa rupturas (trincas) durante o processo de sinterização, preferentemente na etapa final de resfriamento (Barba *et al.*, 2002b).

O tamanho de partícula do quartzo é de fundamental importância na resistência mecânica da porcelana, no caso do presente trabalho, do porcelanato, pois as menores partículas de quartzo correspondem aos maiores valores de resistência à flexão (Chatterjee *et al.*, 2001).

iii) Carbonatos

O carbonato de cálcio, principalmente em forma de calcita, e o cálcico-magnésico (dolomita), são os principais constituintes das rochas sedimentares e carbonatadas.

Os grupos aniônicos CO_3^{2-} dos carbonatos são unidades fortemente ligadas e não compartilham oxigênio entre si.

Dentre os minerais carbonáticos, estão os anidros, que pertencem a três grupos isoestruturais, a saber: o grupo da calcita, o da aragonita e o da dolomita. Desses os mais empregados na indústria cerâmica são a calcita e a dolomita.

As calcitas, CaCO_3 , em sua grande maioria têm uma composição relativamente próxima do CaCO_3 puro, com 56% (em massa) de CaO e 44% de CO_2 . Algumas calcitas podem conter de 0 a 2% em massa de MgO .

A magnesita, MgCO_3 , é igual à calcita, pois cristaliza em sistema hexagonal e contém 47,8% (em massa) de MgO e 52,2% de CO_2 .

A dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, também cristaliza no sistema hexagonal, contendo 30,4% (em Massa) de CaO , 21,7% de MgO e 47,9% de CO_2 (Barba *et al.*, 2002e).

A adição de carbonatos alcalino-terrosos a uma mistura de matérias-primas argilosas, por exemplo, altera o curso das reações esperadas a altas temperaturas, pois levarão a formação de fases que não ocorrem na ausência dessa adição e, afetam intensamente as propriedades da peça sinterizada. No entanto, pode-se citar uma vantagem da adição de carbonatos alcalino-terrosos, que é a de favorecer a brancura dos produtos sinterizados, diminuindo ao mesmo tempo sua expansão por umidade.

A Figura 3.16 mostra o efeito da adição de carbonato a uma mistura de argilas. Como se pode verificar, um aumento no teor de carbonato de cálcio a mistura leva a um aumento na absorção d'água e redução na retração linear por formação de fase líquida. Deve-se ressaltar que, essa formação de fase líquida ocorre de forma muito rápida. Isto se dá por que no intervalo de temperaturas 800-

900 °C ocorre a decomposição da calcita (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2). Então, o CaO reage com a sílica e com a alumina, que resultou da desidroxilação dos argilominerais, e com o quartzo e feldspato de pequeno tamanho de partícula para formar as fases cristalinas cálcicas (silicatos sílico-aluminato de cálcio).

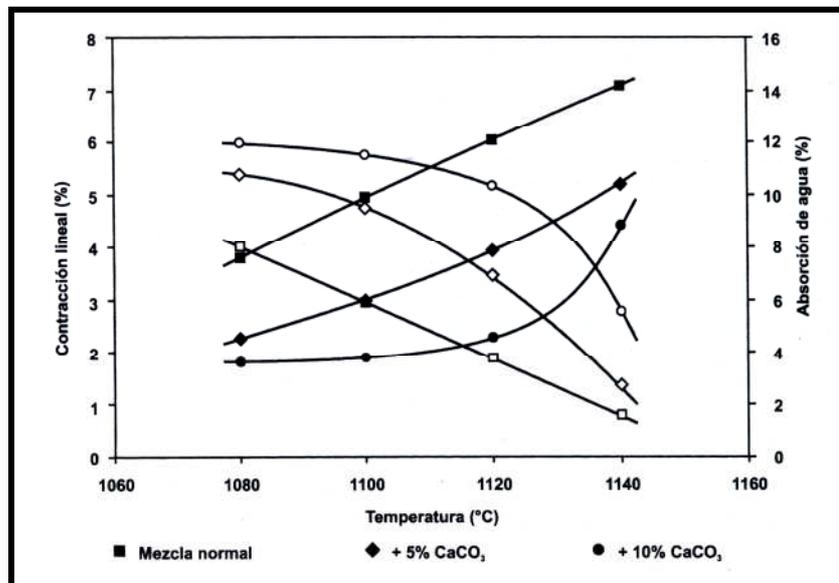


Figura 3.16 – Efeito da adição de carbonatos na sinterização de uma mistura de argilas (Barba *et al.*, 2002e)

O elevado percentual de fases cristalinas (quartzo residual e fases cálcicas) e a escassez de fases vítreas formadas durante a sinterização conferem, por volta de 1.100 °C, porosidade e coeficiente de dilatação elevados, ao produto final a partir dessa massa. Em temperaturas superiores a essa ocorre desenvolvimento de fase vítrea de baixa viscosidade que leva a deformação instantânea da peça.

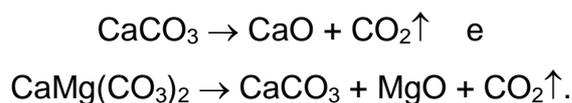
De forma geral, utiliza-se os carbonatos ou argilas calcárias em revestimento poroso, tipo azulejo, o que se justifica pela dupla função que as fases cálcicas desempenham, regulando a porosidade ao proporcionar um amplo intervalo de temperatura de sinterização e redução da expansão por umidade. A presença dessas fases é inaceitável na fabricação de produtos gresificados, como é o caso do GP, quando existentes em altos percentuais. Nesses, tais fases prejudicariam intensamente as propriedades físico-mecânicas, uma vez que diminuiriam o intervalo de vitrificação, além de favorecer a deformação das peças durante a sinterização. Todavia, baixo teor de CaO , resultante da adição máxima de 3% em massa de

CaCO_3 (Sánchez *et al.*, 1996), podem agir como fundente energético, desenvolvendo um papel semelhante ao do MgO , proveniente do Talco.

Com a diminuição de tamanho de partícula tem-se a diminuição da temperatura de decomposição dos carbonatos e aumento de sua reatividade, o que favorece a formação de fases cristalinas cálcicas e diminui o risco de surgimento do efeito denominado de pontos na superfície das cerâmicas vitrificadas (Barba *et al.*, 2002e).

Os óxidos originados da decomposição dos carbonatos são capazes de reagir com a sílica e com a alumina, provenientes da desidroxilação dos argilominerais para formar fases cristalinas estáveis (Ferrari *et al.*, 2000).

Piga e seus colaboradores (Piga *et al.*, 1992) apresentaram as reações de decomposição para a calcita (CaCO_3) e para a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) no intervalo de temperatura de 790 a 940 °C. Estas reações são:



iv) Talco

O talco é um filosilicato de fórmula teórica $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ e composição química ideal em massa de $\text{SiO}_2 = 69,36\%$, $\text{MgO} = 31,89\%$ e $\text{H}_2\text{O} = 4,75\%$. Em geral, os talcos naturais não correspondem a essa fórmula estequiométrica devido a ocorrência de substituições isomórficas de Si por Al e de Mg por Fe, ou menos freqüentemente, por elementos de maior número atômico como Cr, Co, Ni, Zn ou Mn. Ocasionalmente, o flúor pode substituir o grupo dos hidroxílicos em pequenas proporções.

Os talcos comerciais trazem consigo impurezas minerais que o acompanham desde a jazida. O teor de metais pesados (traço) e impurezas, incluindo-se aqui a matéria orgânica são os responsáveis por sua diversidade de coloração.

Industrialmente, o talco é empregado quando se deseja um produto com a seguinte combinação de propriedades: pequeno tamanho de partícula, esta de forma laminar, que seja inerte diante dos agentes químicos, alto ponto de fusão, baixa capacidade de absorção, alta resistência mecânica, baixa condutividade térmica e elétrica e fácil moagem. Na cerâmica está uma de suas principais aplicações.

Nas massas cerâmicas para revestimentos usa-se o talco com o objetivo de aumentar a quantidade de fase líquida em proporções de até 8%. Explica-se seu comportamento como fundente por sua formação de misturas eutéticas com os feldspatos alcalinos. No caso dos RC porosos, a adição de talco às massas cerâmicas, leva-as ao aumento do coeficiente de dilatação e simultânea diminuição da expansão por umidade do produto sinterizado.

A Figura 3.17 mostra o efeito da adição de talco a uma mistura de argilas e feldspatos. Observa-se que, acima de 1.140 °C tem-se um aumento na inclinação da curva de retração linear *versus* temperatura, o que leva ao risco de perda de ortogonalidade (falta de esquadro) e calibre no produto final.

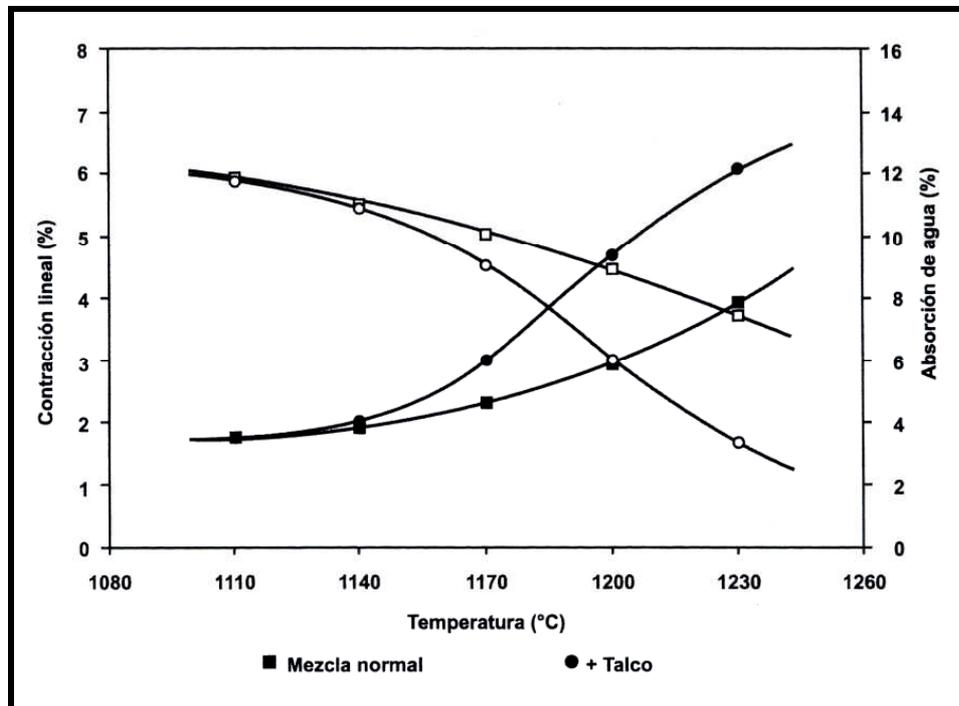


Figura 3.17 – Efeito da adição de talco a uma mistura de argilas e feldspato (Barba et al., 2002e).

Similarmente ao que ocorria com os carbonatos, a formação de fase vítrea pode causar deformações nas peças durante a sinterização e defeitos no vidro (pontos) (Barba *et al.*, 2002e). Essa figura corresponde ao denominado diagrama de gresificação, uma ferramenta bastante útil para se determinar o intervalo desejado de temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos.

Apesar de Barba e colaboradores (Barba *et al.*, 2002e) recomendar um percentual de 8% de talco em massas cerâmicas para revestimentos, para o caso do

piso GP ou ladrilhos porcelânicos (revestimento para paredes) recomenda-se um máximo percentual em massa de até 4%, segundo (Llorens, 2000). Outro trabalho (Mukhopadhyay *et al.*, 2003), um sistema triaxial argila-quartzo-feldspato, com composições em massa de 65% de argila (45% ilítica e 20% caulinítica), 25% de areia, 10% de feldspato potássico e, teores de talco num intervalo de 2 a 6%, recomenda-se o percentual de 3%, num intervalo de temperatura de 1.050 a 1.250 °C, como aquele que: aumenta a resistência mecânica do produto sinterizado significativamente, diminui a absorção d'água, aumenta a densidade e diminui a expansão térmica. Além disso, foi estabelecido que percentuais de talco superiores a esse produzem o efeito oposto. Embora essas composições não sejam as usuais para um GP, por exemplo, verifica-se quão reativo é o talco, mesmo associado ao baixo teor de feldspato nas citadas massas cerâmicas. Mesmo não correspondendo a uma massa para GP, com 3% de talco e temperatura de 1.200 °C, obtiveram-se os seguintes resultados: retração linear após sinterização inferior a 10%, tensão de ruptura à flexão de 69,7 MPa, absorção d'água inferior a 0,5%, densidade superior a 2,4 g.cm⁻³. Tais resultados são atribuídos ao efeito do MgO do talco, que efetua uma densificação do corpo cerâmico, formando vidro mais cedo, em temperaturas mais baixas do que a máxima, ao aumentar a mobilidade de átomos nos contornos de grão, além de facilitar o movimento dos poros para a superfície. Uma vez dissolvido, o talco torna a fase vítrea rica em íons Mg⁺², Ca⁺² e Fe⁺³, atacando os grãos de quartzo, dissolvendo-os mais intensivamente. Isso resultará na redução do número de falhas de Griffith na matriz, nisso causando um efeito favorável na resistência mecânica do corpo cerâmico. A fusão torna-se mais viscosa por ficar enriquecida em sílica, no que inibe a cristalização da mulita. O talco contribui fortemente para a formação da fase vítrea. Em um terceiro trabalho (Abadir *et al.*, 2002), esse referente a preparação de ladrilhos porcelânicos, afirma-se que a adição de 3,2% de talco nesses ladrilhos, proporciona um expressivo aumento na resistência à flexão e, em pisos age como um agente auxiliar de fluxo. Além disso, o eutético da adição desse ao feldspato sódico, reduz a temperatura de vitrificação em ciclos rápidos de sinterização para pisos cerâmicos. Por último, em um trabalho que trata dos aspectos tecnológicos do GP (Oliveira, 1998), apresenta-se uma composição de massa cerâmica típica para ciclos rápido de sinterização utilizada em produção, na qual se determina um teor de talco de até 3% em massa.

O talco se decompõe no intervalo de temperatura de 900 a 1.000 °C segundo a seguinte reação (Piga *et al.*, 1992):



3.3.3. Caracterização das Matérias-Primas

A caracterização das matérias-primas, uma vez que essas já foram selecionadas, é a etapa prévia de grande importância para a formulação da massa cerâmica e, determina antecipadamente as características do produto final desejado. Nessa etapa busca-se determinar as características físico-químicas das diferentes espécies mineralógicas. Então, físico-quimicamente serão determinadas a granulometria através da distribuição de tamanho de partículas (DTP), proporções iniciais das quantidades de óxidos ligados (Análise Química), fases estruturais presentes (Difração de raios-X), morfologia (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV) e, variações de massas e transformações de fases estruturais (Análises Térmicas).

Dentre as técnicas de caracterização usa-se:

i) Análise Química

A análise química pode ser útil para controlar as variações possíveis da composição de uma matéria-prima. Sem dúvida, essa análise não é útil para caracterizar um material sem o conhecimento de alguns dados físicos ou se não são conhecidas as espécies mineralógicas que a matéria-prima contém.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X é a mais usual na determinação da composição química dos materiais cerâmicos. Essa técnica se baseia em determinar o comprimento de onda e a intensidade das radiações fluorescentes, ou secundárias, que os elétrons mais internos emitem quando esses são submetidos a um feixe de raios-X de alta energia (primárias). As radiações fluorescentes emitidas são características de cada elemento e resulta das permutas eletrônicas de níveis mais internos. Através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X determinam-se os seguintes elementos, a saber: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn e P, qualitativa e quantitativamente (Barba *et al.*, 2002h). Em verdade, quantificam-se óxidos desses elementos a partir de materiais como, por exemplo, feldspato, areia, talco, fonolito, calcário etc (www.ctc.org.br, 2005). A

seguir, discriminam-se os óxidos possíveis, resultado qualitativo da análise química e, descreve-se a função de cada um deles (Menegazzo, 2001; Barba *et al.*, 2002h):

- **SiO₂**: tem origem mineralógica de duas fontes totalmente diferentes, tanto do argilomineral como do quartzo livre. Quanto menor for o percentual desse óxido, menor será a quantidade de quartzo livre, por exemplo, numa argila, maior será a sua plasticidade. Deve-se ressaltar que, quanto maior o valor da sílica, maior será a viscosidade da fase líquida, o que dificultará a formação de mulita, e maior também será a estabilidade dimensional do produto final.
- **Al₂O₃**: normalmente seu valor está intimamente relacionado com a proporção de argilomineral e de feldspato. Assim, quanto maior for o teor caulinita na hipotética argila do óxido anterior, menor será a sua plasticidade.
- **Fe₂O₃ e TiO₂**: ambos os compostos são considerados impurezas colorantes. Para o caso da cerâmica de base branca, tais percentuais devem ser mantidos o mais baixos possível.
- **K₂O e Na₂O**: São fundentes ou geradores de fase vítrea de baixa viscosidade. O K₂O indica a presença de ilita, mica e feldspato potássico. O Na₂O indica a presença de feldspato sódico.
- **CaO**: O cálcio se encontra normalmente em forma de carbonatos alcalino-terrosos (calcita (CaCO₃) e dolomita).
- **MgO**: Este óxido se associa a presença de dolomita e clorita ((Mg,Al,Fe)₁₂(Si, Al)₈O₂₀(OH)₁₆, (www.rc.unesp.br, 2005)).

Compõe a caracterização química a determinação percentual da perda ao fogo (PF), que é geralmente indicada ao final da tabela referente à composição química.

Normalmente, esta se deve a decomposição dos argilominerais, dos carbonatos e, em menor intensidade, a combustão da matéria orgânica, a depender dos tipos de matérias-primas utilizadas. A perda ao fogo corresponde a um processo de calcinação e é determinada analiticamente por (Gomes, 1988)

$$PF = \left| \frac{M_c - M_s}{M_s} \right| \cdot 100 \quad (\text{Gomes, 1986}), \quad (1)$$

onde M_c é a massa (g) da amostra calcinada a 1.000,0 °C e M_s é a massa (g) da amostra seca a 110 °C.

A matéria orgânica é tida como uma impureza nas argilas, principalmente as vermelhas. A matéria orgânica pode dar origem a defeitos durante o processo de fabricação, sobretudo quando se emprega ciclo de sinterização rápida. Por se um redutor energético, não permite a oxidação dos óxidos de ferro presentes, chegando a produzir deformações nas peças sinterizadas e, em alguns casos deterioram as características da superfície vidrada, se for o caso (Sánchez *et al.*, 1996). Um exemplo de deterioração do vidrado, típico dos revestimentos produzidos por via seca (aplicado geralmente a massas cerâmicas que contêm argilas vermelhas), é o conhecido no ambiente industrial como “turfa” (ou “verruga”), que aflora na superfície esmaltada. A origem desse defeito deve-se a presença de resíduos de carbonos formados por decomposição térmica da matéria orgânica contida nas argilas, e a cor escura do centro desse defeito é devida ao ferro ou compostos de ferro, que está presente em estado reduzido. A principal fonte de redução do tetraóxido de triferro (Fe_3O_4 , que tem origem no mineral magnetita) para óxido ferroso (FeO), é a presença de resíduo carbonáceo resultante da carbonização de impurezas orgânicas (Cava *et al.*, 2000).

A Tabela 3.4 apresenta a composição química das matérias-primas para um GP de base branca.

Tabela 3.4 – Composição química das matérias-primas (% em massa) para GP de base branca (Sánchez *et al.*, 2001).

Óxidos	Caulim	Quartzo	Feldspato Sódico	Feldspato Potássico
SiO_2	47	99	72	66
Al_2O_3	38	0,70	17	18
Fe_2O_3	0,39	0,04	0,05	0,04
TiO_2	0,03	-	0,08	0,04
CaO	0,10	0,05	0,02	0,03
MgO	0,22	0,05	0,10	0,02
Na_2O	0,81	-	9,5	0,08
K_2O	0,15	-	0,30	14,7
PF	13,0	0,21	0,20	0,09

Observando os percentuais em massa dos óxidos da Tabela 2.1, pode-se concluir o seguinte:

- i) O caulim é bastante plástico, uma vez que os teores de sílica e alumina têm valores próximos. Também com respeito à plasticidade do caulim e, igualmente importante à relação sílica/alumina, é importante notar o

valor da perda ao fogo. Pois, quanto maior esse valor, mais plástico é o material. A perda ao fogo está mais diretamente relacionada, além do que já foi citado anteriormente, à liberação das águas de constituição e adsorvidas nos argilominerais. Quanto maior a perda ao fogo, maior é o teor de argilominerais no caulim, nesse caso. Por isso é considerado o agente de conformação. Essa informação leva a afirmar que, uma massa cerâmica com esse caulim conduz a uma boa conformação, atingindo um limite médio de representação percentual em torno de 40%, também em massa, na composição de partida;

- ii) Todas as matérias-primas implicarão num produto final de elevada brancura, pois os óxidos cromóforos, óxido férrico e dióxido de titânio, têm valores consideravelmente baixos, *i. e.*, inferiores a 3,00%, principalmente para o óxido férrico;
- iii) No caulim os óxidos compostos de alcalinos terrosos têm baixíssimos valores, quando comparados aos óxidos majoritários. Dessa forma, a ação desses é irrelevante, tanto na formulação da massa cerâmica, como no produto final. Mesmo que os óxidos compostos de alcalinos terrosos cumpram seus papéis como modificadores, ou seja, não contribuem para a formação materiais vítreos, mas entram nas estruturas dos materiais vítreos, enfraquecendo suas ligações e contribuindo para a diminuição da temperatura de fusão desses. Por isso, esses também são denominados de fundentes. Os óxidos cromóforos cumprem um papel semelhante aos dos óxidos compostos de alcalinos terrosos;
- iv) Os óxidos de metais alcalinos agem igualmente aos terrosos e, seus valores também são irrelevantes no caso do caulim. Esses assumem seus papéis como modificadores e, por conseqüente, fundentes, devido aos seus expressivos valores na composição química dos feldspatos, e, quando é levada em consideração a representação percentual das matérias-primas que os contêm, também em massa, na composição de partida da massa cerâmica.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados de composição química de porcelanatos nacionais, espanhóis e italianos.

Algumas das conclusões que podem ser tiradas a partir de uma breve análise das composições químicas apresentadas na Tabela 3.5 são:

- i) Os porcelanatos espanhóis e italianos apresentaram teores de Na_2O superiores e teores de K_2O inferiores aos porcelanatos nacionais. Este fato pode indicar que os produtos espanhóis e italianos foram produzidos com maior quantidade de fundentes à base de Na_2O , e os produtos nacionais com conteúdo fundente sódico-potássico (Menegazzo, 2001);
- ii) De forma geral, tendo sido detectados os óxidos Na_2O e K_2O na composição química dos produtos sinterizados, isto indica que não houve contribuição de todo o feldspato, de cada formulação de massa, para a formação de fase líquida. Ou, que o intervalo de tempo da etapa de aquecimento, mais a permanência na temperatura máxima, não foram suficientes para levar o conteúdo de feldspato, de cada formulação, a formação de fase líquida;

Os porcelanatos italianos apresentaram os maiores teores de CaO . Esses teores podem estar relacionados a resíduos de matéria-orgânica, que não participou da fase líquida por se somar aos teores de feldspatos.

Tabela 3.5 – Composição química de porcelanatos nacionais, espanhóis e italianos (Adaptada de Menegazzo, 2001).

Óxidos	% em massa							
	Nacionais				Espanhóis	Italianos		
	Fabricante 1		Fabricante 2					
SiO_2	71,44	69,34	68,48	69,87	69,46	67,74	71,55	72,96
Al_2O_3	17,99	18,44	20,71	21,35	19,43	21,10	17,27	17,32
Fe_2O_3	1,27	0,68	0,51	1,44	0,77	0,44	0,37	0,50
CaO	0,25	0,20	0,45	0,64	0,37	0,74	0,55	0,77
Na_2O	3,29	2,30	2,73	2,53	4,95	5,63	5,10	4,09
K_2O	3,16	3,53	2,80	1,85	1,33	0,64	1,87	2,37
MnO	<0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	<0,01	0,02	0,01
TiO_2	0,50	0,43	0,34	0,66	0,69	0,48	0,13	0,35
MgO	0,78	0,32	0,44	1,29	0,23	0,10	0,27	0,35
P_2O_5	0,20	0,19	0,17	0,12	0,31	0,21	0,33	0,19
Cr_2O_3	0,37	0,01	-	-	0,16	0,01	0,03	0,09
ZrO_2	0,51	4,24	3,01	-	2,02	2,66	2,20	0,68
SrO	0,02	0,02	-	-	0,02	0,02	0,02	0,03
Perda ao Fogo	6,45	0,28	0,35	0,23	0,26	0,22	0,30	0,29

Deve-se ressaltar que, a composição química não é útil para caracterizar um material sem o conhecimento prévio de alguns dados físicos, ou se não são conhecidas algumas espécies mineralógicas que as matérias-primas contêm, o que se obtém através da caracterização por difração de raios-X.

A composição química e a difração de raios-X são igualmente importantes e imprescindíveis para a caracterização do processamento de materiais cerâmicos, das matérias-primas a obtenção do produto final.

ii) Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

Essa é uma caracterização física e, objetiva controlar a granulometria das matérias-primas. Para o caso do revestimento grês porcelanato é usual que o tamanho de partícula seja inferior a 74 μm ($\# < 200$ mesh) (Abadir *et al.*, 2002; Mukhopadhyay *et al.*, 1999; Sánchez, 2003). No processo via úmida atinge-se os menores tamanhos de partículas, inferior a 43 μm ($\# < 325$ mesh) (Oliveira, 1998; Moreno *et al.*, 2000; Bragança e Bergmann, 2003; Restrepo e Dinger, 2003). Nesse processo a moagem é mais efetiva e o resíduo na peneira $\# 325$ mesh deve estar contido no intervalo 0,5 a 2% em massa (Menegazzo, 2001). O menor tamanho de partícula está relacionado à plasticidade, a sua reatividade na etapa de sinterização, assim como a uma melhor característica superficial (brilho) final do produto. A determinação da DTP (classificação granulométrica) é realizada através de peneiras para tamanhos de partículas até a medida de 50 μm . Para tamanhos inferiores a esse, a classificação granulométrica é realizada através de sedimentação gravimétrica (Santos, 2002).

iii) Difração de Raios-X

Essa técnica implica na caracterização físico-mineralógica, determinando qualitativamente os minerais argilosos e não-argilosos presentes nas matérias-primas. Dessa forma, auxilia fortemente no planejamento da formulação da massa cerâmica.

iv) Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A MEV auxilia inicialmente na análise qualitativa da morfologia das partículas das matérias-primas. Posteriormente, torna-se útil para verificar a morfologia das matérias-primas misturadas e granuladas. Assim sendo, a MEV sinaliza se foram atingidos a forma e tamanhos aproximados para a subsequente etapa de prensagem.

v) Comportamento sob Evolução Térmica

v.1) Curvas Térmica Diferencial e Térmica Gravimétrica (TD/TG)

O método de análise da curva Térmica Diferencial, associado ao da curva térmica gravimétrica, consiste no aquecimento com taxa constante, da amostra,

juntamente com uma substância termicamente inerte (Al_2O_3) registrando as diferenças de temperatura e de massa, entre amostra em análise e o padrão inerte. Quando ocorrem transformações, endo ou exotérmicas, que são identificadas através de picos ou vales na curva térmica diferencial ou termograma (Ferrari *et al.*, 2000b). A convenção do analista é que determina entre o tipo de transformação e picos ou vales.

Geralmente tem-se adotado a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura máxima a ser utilizada na sinterização dos corpos cerâmicos. No entanto, por limitações técnicas de equipamento, tem-se utilizado $T_{\text{máx.}} = 1.200\text{ }^\circ\text{C}$. A atmosfera é de nitrogênio super seco.

A temperatura e intensidade de reação estão diretamente relacionadas, por exemplo, ao tamanho das partículas e a cristalinidade dos argilominerais. Os picos de um termograma serão $20\text{ }^\circ\text{C}$ ou $30\text{ }^\circ\text{C}$ menores na caulinita mal cristalizada (ou com defeitos) do que nas bem cristalizadas (Ferrari *et al.*, 2000b).

No caso dos materiais cerâmicos, a curva térmica gravimétrica é especificamente usada para determinar a decomposição térmica das substâncias, de umidade, teor de voláteis e de cinzas (o mesmo que perda ao fogo na análise química) e, estudo cinético de reações (Lucas *et al.*, 2001a).

v.II) Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas obtidas por meio de DSC são similares às da TD, mas representam realmente a quantidade de energia elétrica fornecida pelo sistema, e não apenas a variação de temperatura. Assim, as áreas sob os picos serão proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação (Lucas *et al.*, 2001b). Dentre as diversas aplicações da DSC, podem ser citadas, especificamente para os materiais cerâmicos, as seguintes: determinação da transição vítrea (uma transição de segunda ordem, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina, o que implica em alteração de linha base da curva referente ao registro da caracterização), da temperatura de cristalização e de fusão, e da medida do calor específico (Lucas *et al.*, 2001c). Uma diferença entre o TD e o DSC está no intervalo de temperatura de operação que, de modo geral, é de -170 a $1.600\text{ }^\circ\text{C}$ para o DTA e de -170 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para o DSC (Lucas *et al.*, 2001d).

v.III) Curva Dilatométrica - Dilatometria

Dilatometria é uma técnica onde as variações dimensionais de uma amostra são medidas em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra se encontra submetida a um programa de temperatura controlada

(www.paralab.pt). Estas variações dimensionais são devidas às transformações físico-químicas que ocorrem durante o aquecimento (mudanças de estruturas, desprendimento de gases etc.) (Barba *et al.*, 2002).

A dilatométrica permite a avaliação das transformações de fase dentro do estado sólido, que são caracterizadas pelo acompanhamento das mudanças nas propriedades físicas (www.eesc.usp.br). E, no caso dos materiais cerâmicos, esta técnica permite avaliar a influência das características iniciais dos pós e das composições com as temperaturas de início das reações.

É importante ressaltar que no ensaio dilatométrico a amostra não é submetida a qualquer tipo de solicitação mecânica.

Dentre as aplicações da técnica de dilatométrica pode-se destacar as seguintes caracterizações (www.paralab.pt):

- Expansão térmica linear;
- Coeficiente de expansão térmica;
- Alteração de densidade;
- Temperatura e etapas de sinterização;
- Temperatura de transição vítrea;
- Ponto de amolecimento;
- Transições de fase; e,
- Influência de aditivos, dentre outras características.

De forma geral, as amostras são corpos cerâmicos conformados e secados. Essas amostras são fixadas em um porta-amostra (tubo de alumina), entre um suporte fixo e uma vareta de alumina. Sobre a amostra é fixado um termopar que acompanhará a evolução da temperatura. As variações de comprimento da amostra serão detectadas pela vareta, e enviadas para um banco de dados. Após a colocação da amostra, um forno tubular é deslizado sobre trilhos até envolver a amostra. Este ensaio pode ser assistido por atmosfera controlada e não redutora das espécies químicas presentes na amostra, se for o caso.

A curva dilatométrica de uma matéria-prima ou de uma mistura delas proporciona uma valiosa informação sobre seu possível comportamento térmico. Com efeito, as mudanças de comprimento da amostra, que se refletem na curva dilatométrica ao variar a temperatura, são o resultado das reações que podem desenvolver-se em qualquer dos minerais presentes e/ou

entre eles mesmos. Estas reações podem ser de vários tipos e, normalmente, obedecem a seguinte ordem (Barba *et al.*, 2002):

- i) Desidroxilação do argilomineral. Os argilominerais, durante a sua decomposição (perda de água estrutural), apresentam uma diminuição de volume que podem ser ocasionalmente apreciáveis;
- ii) Mudanças alotrópicas ou de inversão. O quartzo é o mineral em que melhor se pode verificar-se uma reação deste tipo, apresentando uma mudança de inversão muito brusca a 573 °C. Quando se observa na curva dilatométrica uma inclinação maior que a habitual nesse valor, costuma dever-se a presença do quartzo;
- iii) Cristalização. As reações de cristalização dos produtos resultantes da desidroxilação apresentam, na maioria dos casos, uma ligeira expansão;
- iv) Formação de fase líquida e sinterização. A formação de fase líquida e subsequente sinterização em presença desta fase trás consigo a contração brusca do material.
- v) Desprendimento de gases. A liberação de gases a alta temperatura pode provocar o inchamento do produto.

A Figura 3.18 apresenta uma curva de sinterização de uma amostra industrial de porcelanato, obtida por dilatometria, na qual podem ser observados os três estágios principais do comportamento do comprimento da amostra com o incremento da temperatura.

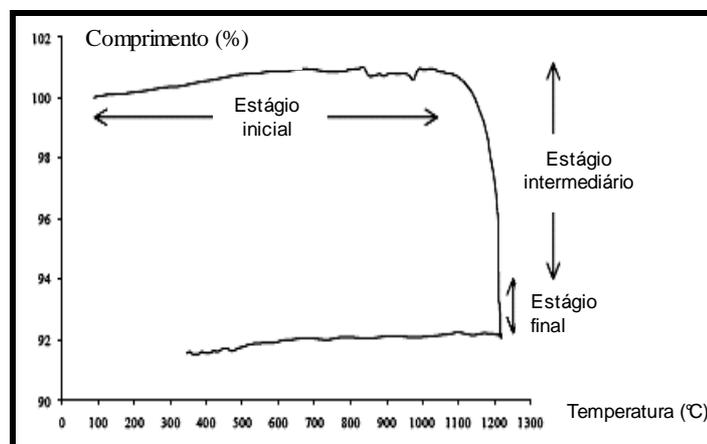


Figura 3.18 – Exemplo de curva dilatométrica da sinterização a taxa constante de uma amostra industrial de porcelanato (Dondi *et al.*, 2003).

Os estágios indicados na Figura 3.18 são (Dondi *et al.*, 2003):

- i) Inicial, que corresponde a pequenas variações de comprimento, as quais se estendem geralmente até 1.050-1.100 °C;
- ii) Intermediário, responsável pela maior parte da densificação, geralmente no intervalo 1.100-1.200 °C;
- iii) Final, no qual ocorre uma expansão pouco pronunciada, devido ao efeito do crescimento dos poros internos (inchamento).

Os três estágios identificados acima resultam de um estudo dilatométrico acompanhado de análises qualitativa e quantitativa de fases, de viscosidade da fase líquida. Com esse conjunto de informações pode-se inferir acerca dos mecanismos mais importantes que agem na sinterização do porcelanato em estudo, a saber:

- i) difusão superficial, responsável pela intensa redução de superfície específica com expansão desprezível no primeiro estágio (abaixo de 1.000 °C);
- ii) fluxo viscoso, responsável pela densificação que ocorre principalmente no intervalo 1.100-1.200 °C;
- iii) crescimento de poro, contrastando com a redução da taxa de sinterização no estágio final (> 1.175 °C) e resultando em inchar/inflar por prolongada sinterização.

O crescimento dos poros e a solubilidade de gases que preenchem esses poros são os mecanismos que prevalecem ao afetar a microestrutura. E uma quantidade de porosidade residual parece depender dos efeitos de competição da redução da taxa de densificação contra a taxa de aumento do crescimento dos poros (Dondi *et al.*, 2003).

Torna-se fácil de ver que, uma análise dilatométrica, acompanhada de outras ferramentas, conduz a importantíssimas conclusões acerca da evolução da microestrutura com a temperatura.

3.4. Formulação de Massa

A formulação de massa cerâmica é uma etapa complexa que demanda cautela por envolver os conhecimentos das matérias-primas de interesse, as condições de processamento a serem utilizadas e, principalmente, as propriedades finais desejadas para o produto, como as fases requeridas (Morelli, 2000). De forma geral, é através da formulação que se busca estabelecer uma relação de proporção entre as matérias-primas que comporão o sistema pretendido (corpo cerâmico) em função das fases finais desejadas.

Para se formular uma massa (ou pasta) deve-se inicialmente atender a alguns critérios gerais, a saber, (ITC, 2003):

- i) Produto a fabricar:
 - Pavimento gresificado (massa vermelha ou branca).
 - Revestimento poroso (massa vermelha ou branca).
 - Grês porcelanato.

Deve ser observado que, no último critério acima, não foi apresentada a opção de cor para a massa de grês porcelanato. Isto está relacionado a questão de definição tratada anteriormente, na qual grês porcelanato (GP) implica necessariamente em um produto final de base (biscoito) branca, o que não será considerado como verdade absoluta no presente trabalho.

- ii) Formulação da composição: este critério é apresentado na Figura 3.19.

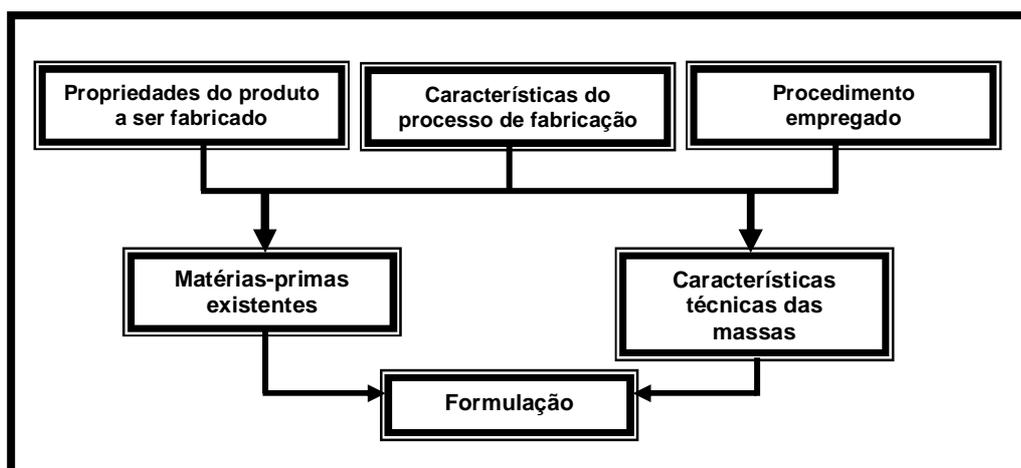


Figura 3.19 – Critérios gerais de formulação de composição (ITC, 2003).

Na Figura 3.19 verifica-se que, após estabelecer as propriedades do produto a fabricar, as características do processo de fabricação, e o processo empregado,

analisa-se as matérias-primas à disposição, faz-se um estudo das características das massas (análise química, difração de raios-X etc) e, formula-se. No entanto, ao se optar pelo produto grês porcelanato, que também é um produto gresificado (baixa porosidade), deve-se ter em mente alguns critérios específicos para se formular sua massa. Tais critérios são (adaptado da literatura (ITC, 2003)).

- i) Moderada densidade aparente a seco: $> 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$.
- ii) Baixa expansão após a prensagem da massa e baixa retração após secagem:
 - Expansão após prensagem: $< 1,0 \%$.
 - Retração após secagem: $< 0,3 \%$.
- iii) Moderada resistência mecânica a seco: $> 20 \text{ MPa}$.
- iv) Ausência de impurezas.
- v) Fusibilidade (Fundência) adequada nas temperaturas de trabalho.
 - Temperatura: $1.180\text{-}1.230 \text{ }^\circ\text{C}$.
- vi) Moderada viscosidade da fase vítrea.

Estando o presente trabalho, direcionado para um ciclo térmico de sinterização rápida (Da Silva e Alves Júnior, 1998), ao se tratar da consolidação da forma obtida por prensagem, deve-se manter em mente que, através desses ciclos as reações não se completam, portanto, não se atinge os percentuais de fases previstos na isoterma do diagrama de fase associado a composição que se formula. Entretanto, em formulação de materiais cerâmicos assume-se que as reações ocorrem completamente (Morelli, 2000) e, que é atingido o equilíbrio termodinâmico.

Ao se buscar as proporções das matérias-primas que comporão a massa cerâmica, também se assume um caráter bastante simplista, pois no momento do cálculo, propriamente dito, limita-se ao uso de duas ferramentas imprescindíveis: i) análises químicas das matérias-primas, e ii) diagrama de equilíbrio de fases.

Partindo-se de que o sistema de massa cerâmica é uma composição triaxial e, o diagrama de fases, ternário (melhor aproximação da composição de fases), admite-se que os óxidos majoritários (% em massa dos óxidos na composição química) são os responsáveis pela contribuição química que determinará as propriedades finais do produto cerâmico sinterizado. Assim, para uma composição triaxial argila caulínica – feldspato sódico – quartzo, os três óxidos majoritários serão: SiO_2 , Al_2O_3 , e Na_2O , para cada uma dessas matérias-primas. Eventuais

substituições de parte do feldspato por pequenos teores de outros fundentes mais energéticos, por exemplo, talco e CaO (calcita calcinada) não levam a considerar outro diagrama de equilíbrio de fases. Em verdade, se investiga a influência desses pequenos teores no produto final, *i. e.*, após a sinterização. No entanto, não há qualquer impedimento para que se formule com mais de três componentes, desde que se disponha da respectiva análise química e dos diagramas de equilíbrio de fases correspondentes. Então, com base nos óxidos acima o diagrama ternário de equilíbrio de fases será o de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, apresentado na Figura 3.20.

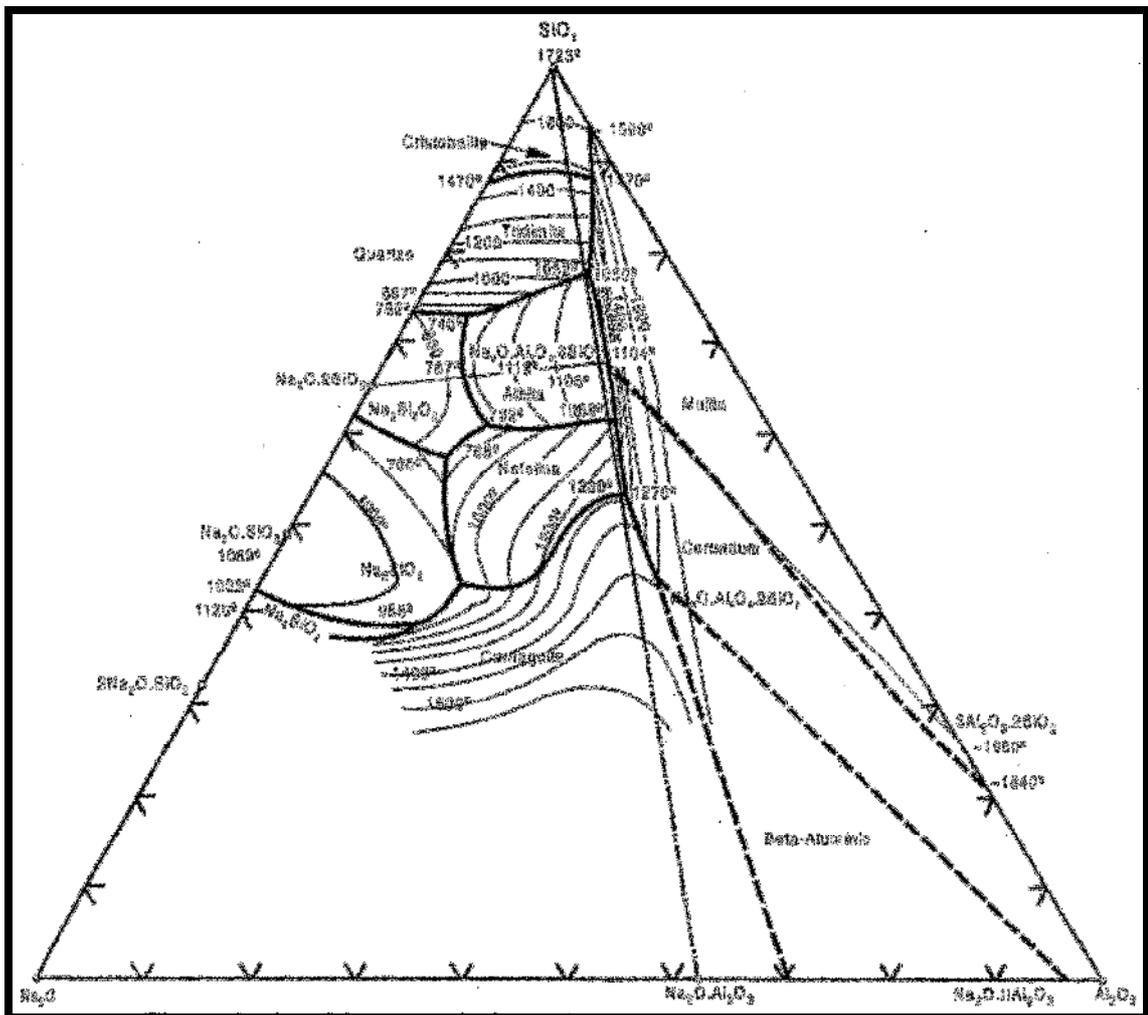


Figura 3.20 – Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Alper, 1995).

A Figura 3.21 mostra o diagrama geral do sistema argila – feldspato – sílica no qual estão marcadas as regiões correspondentes as composições de diversos produtos de cerâmica.

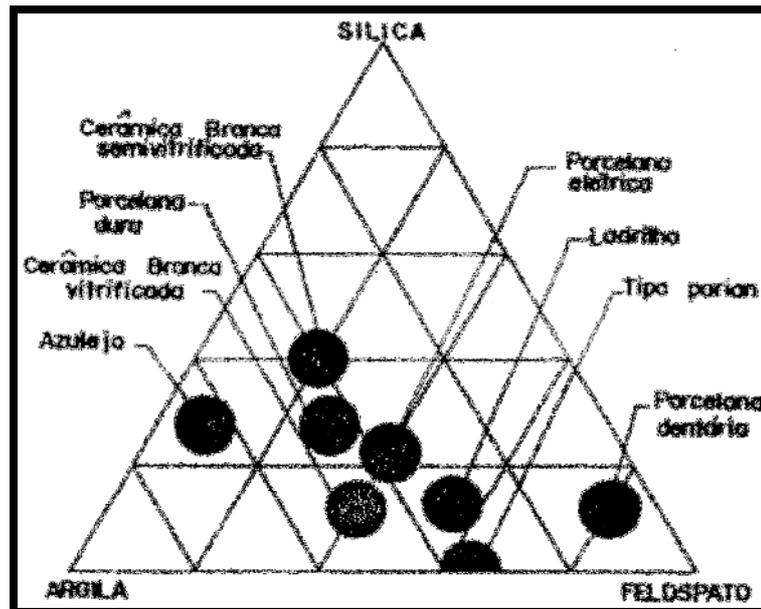


Figura 3.21 – Diagrama geral de composições para produtos cerâmicos resultantes do sistema argila – feldspato – sílica (Norton, 1973).

O GP corresponde, na Figura 3.21, a cerâmica branca vitrificada, o que representa uma composição de aproximadamente 45% de argila, 40% de feldspato e 15% de sílica. Na prática, esses valores sofrem flutuações que dependem das características das matérias-primas e do processamento da cerâmica como um todo. Embora a literatura não comente, os produtos situados no diagrama acima são todos de base branca, ou seja, a argila é necessariamente de cor branca. É importante ressaltar que, os porcelanatos de base vermelha têm composições percentuais em massa muito próximas das especificadas para os de base branca.

Os métodos de formulação não representam uma ferramenta muito precisa, haja visto o número de variáveis que cercam o processamento de um material cerâmico, principalmente os revestimentos cerâmicos, pela quantidade de matérias-primas que podem compô-lo. No entanto, sempre se pretere esse ou aquele método, uma escolha que depende apenas do ponto de vista de quem formula. No presente trabalho, o método a ser utilizado é o sugerido pela referência (Morelli, 2000). Nessa referência, o método geral apresentado é composto de dois métodos que se complementam. Os métodos são: o matemático e o geométrico. O primeiro consiste em adequar equações que satisfaçam a estequiometria da composição química da fase desejada, em porcentagens em massa dos óxidos que a constituem, ou do ponto de interesse localizado no diagrama de fases correspondente ao sistema que compõe a massa cerâmica pretendida (Morelli, 2000).

Devido ao fato de que um sistema de equações pode não possuir solução (se uma ou mais matérias-primas não forem apropriadas para a composição pretendida), ou ter infinitas soluções, recomenda-se que, se utilize primeiramente o método geométrico. O método geométrico tem como objetivo principal servir como recurso visual. Então, através da visualização geométrica, pode-se verificar a possibilidade de solução antes de exaustivos cálculos (Morelli, 2000).

i) Método Geométrico

A Figura 3.22 apresenta o quadrilátero ABCD (área hachurada) inscrito no diagrama de equilíbrio de fases ternário do sistema X – Z – Y. X, Z e Y são os óxidos considerados majoritários de acordo com as composições químicas das matérias-primas A, B, C e D.

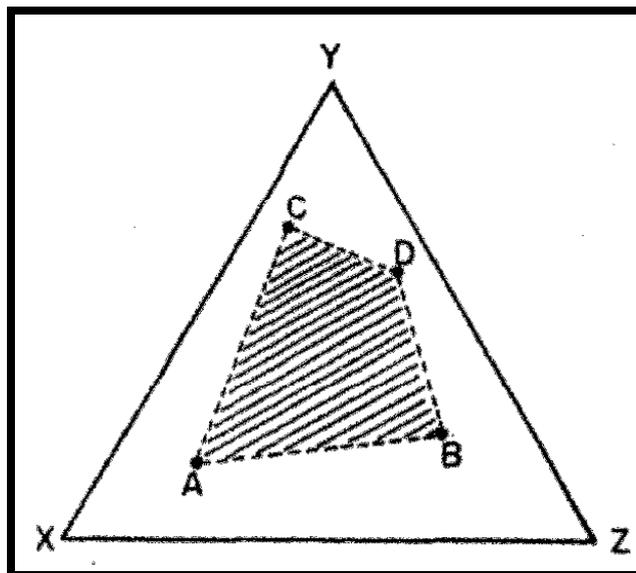


Figura 3.22 – Quadrilátero ABCD delimitador da região que contém as possíveis composições de partida com as matérias-primas A, B, C e D (Morelli, 2000).

Um ponto fora do quadrilátero ABCD, mesmo que seja constituído dos óxidos X, Z e Y (como as matérias-primas também são), significa que não existe uma combinação que fornecerá exatamente a quantidade X, Z e Y necessária para o ponto da composição desejada. Essa situação significaria um sistema de equações sem solução. É importante ressaltar que o ponto A do quadrilátero significa:

$$M_{XA}\% \text{ de X} + N_{ZA}\% \text{ de Z} + F_{YA}\% \text{ de Y,}$$

onde $M_{XA}\% + N_{ZA}\% + F_{YA}\% = 100\%$. $M_A\%$, $N_A\%$ e $F_A\%$ são os valores corrigidos dos óxidos majoritários de interesse na matéria-prima A, ou seja, aproximados proporcionalmente para que sua soma resulte em 100%. Isso representa o descarte dos percentuais dos demais óxidos que constituem a composição química de uma matéria-prima.

ii) Método Matemático

Os passos para a aplicação deste método são os seguintes:

i) Aproxima-se para 100% todos óxidos majoritários de interesse para a formulação da massa. Esses óxidos correspondem àqueles dos vértices do diagrama de fase ternário.

A Tabela 3.5, com valores dos óxidos aproximados para 100%, representa a composição química das matérias-primas A, B, C e D em função dos óxidos majoritários X, Z e Y.

Tabela 3.5 – Composições químicas, aproximadas para 100%, para cada matéria-prima (MP).

% em massa dos óxidos X, Z e Y, por MP				
Óxidos	MP-A	MP-B	MP-C	MP-D
X	M_{XA}	M_{XB}	M_{XC}	M_{XD}
Z	N_{ZA}	N_{ZB}	N_{ZC}	N_{ZD}
Y	F_{YA}	F_{YB}	F_{YC}	F_{YD}

ii) Faz-se o cálculo das porcentagens de X, Z e Y

Da Tabela 3.5 escreve-se o sistema de equações lineares requerido pelo método matemático. Logo, para uma massa cerâmica com a% de MP-A, b% de MP-B, c% de MP-C e d% de MP-D, é:

$$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{ de X} = a\% \text{ de } M_{XA} + b\% \text{ de } M_{XB} + c\% \text{ de } M_{XC} + d\% \text{ de } M_{XD} = M \quad (2) \\ \% \text{ de Z} = a\% \text{ de } N_{ZA} + b\% \text{ de } N_{ZB} + c\% \text{ de } N_{ZC} + d\% \text{ de } N_{ZD} = N \quad (3) \\ \% \text{ de Y} = a\% \text{ de } F_{YA} + b\% \text{ de } F_{YB} + c\% \text{ de } F_{YC} + d\% \text{ de } F_{YD} = F \quad (4) \end{array} \right.$$

Nesse sistema, M, N e F, são os percentuais totais dos óxidos X, Z e Y, respectivamente, que compõem o produto cerâmico final esperado, via diagrama de

equilíbrio de fases para a isoterma correspondente a temperatura máxima de sinterização. Para o caso do produto GP inicia-se a formulação com os valores de a%, b%, c% e d% fixados, uma vez que esses valores estão contidos em determinados intervalos pré-fixados para as matérias-primas para a fabricação desse revestimento cerâmico.

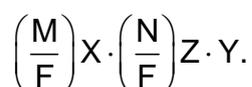
As limitações desse método de formulação são: a necessidade de considerar apenas os óxidos majoritários da composição química das matérias-primas e, a possibilidade do sistema de equações lineares não ter solução ou, ter infinitas soluções. Uma ou ambas as limitações podem desviar a estequiometria determinada do campo de existência das fases de interesse no diagrama de equilíbrio de fases a ser considerado. No caso específico do revestimento GP, para o qual a formulação reside em uma escala dos valores a%, b%, c% e d% em intervalos pré-fixados, não se tem que resolver o sistema de equações, mas apenas determinar os valores de M% de X, N% de Z e F% de Y que, resultam de uma combinação linear apresentadas pelas Equações 2, 3 e 4.

De posse dos valores M% de X, N% de Z e F% de Y, marca-se um ponto no diagrama de fases adotado inicialmente, para verificar se o mesmo está no interior da área hachurada da Figura 3.22. Caso não esteja, deverão ser alterados pelo menos um, ou até todos os valores de a, b, c e d.

Para se determinar a fórmula estequiométrica do produto cerâmico formulado (ponto marcado no diagrama de fases), basta estabelecer uma relação de proporção entre os óxidos, que é procedida da seguinte forma, supondo-se $M\% > N\% > F\%$:

$$\frac{M\%deX}{F\%deY} : \frac{N\%deZ}{F\%deY} : \left(\frac{F\%deY}{F\%deY} = 1 \right).$$

Então, se expressa a fórmula estequiométrica como segue:



Concluindo a etapa de formulação, determina-se a composição química real da formulação obtida (composição final da massa cerâmica), a partir das análises químicas reais das matérias-primas da mistura (massa) formulada, e certifica-se da igualdade com a composição desejada. Para isso utilizam-se as análises químicas reais das matérias-primas e aplicam-se as porcentagens (a%, b%, c% e d%) das matérias-primas para obtenção da massa cerâmica. Despreza-se a perda ao fogo

(P.F.) na análise química da massa cerâmica, pois esta não estará presente no produto final (Morelli, 2000).

3.5. Processo de Fabricação do Revestimento Grês Porcelanato pelo Processo Via Seca

O processo de fabricação de revestimento cerâmico (placas cerâmicas) por via seca, é apresentado através de um fluxograma, pelo Anuário Brasileiro de Cerâmica (Associação Brasileira de Cerâmica, 2003) como um exemplo, pode apresentar variações em função do tipo da peça, da produção e do estágio tecnológico da empresa. Portanto, esse fluxograma, apresentado na Figura 3.23, expressa uma idéia geral para o citado processo de fabricação.

O presente trabalho foi desenvolvido em escala laboratorial, o que significa que algumas das etapas desse fluxograma não fizeram parte das discussões em revisão, aqui apresentadas, a saber: estocagem (Não tratamos de uma linha de produção. Então, preparamos quantidades suficientes de massas para os estudos em desenvolvimento), setor de vidrado e aplicação do vidrado (O produto em estudo trata-se do GP natural, *i. e.*, sem qualquer acabamento superficial, seja polimento ou esmalte – vidrado) e, seleção e expedição (etapa anterior à comercialização).

As matérias-primas e suas contribuições a uma massa cerâmica, *i. e.*, seus papéis desenvolvidos já foram discutidos anteriormente. A partir deste ponto será discutida a sua preparação para compor a massa cerâmica do GP, o que ocorrerá ao se tecer considerações sobre a preparação da massa cerâmica por via seca.

3.5.1. Processo Via Seca

Tecnicamente, vários tipos de revestimentos cerâmicos podem ser produzidos, através de distintas combinações de matérias-primas e processos de produção (Motta, *et al.*, 2001). Esta afirmação vem, parcialmente, lançar por terra o conceito refutável daquele que, por motivo latente e também por ater-se a não tentar mudar na prática, afirma que uma ou outra argila, por conseqüente, uma matéria-prima, não pode ser utilizada para compor uma massa cerâmica para fabricar determinado produto. Um conceito inequívoco, em quase todas as áreas do conhecimento, emerge da fundamentada ciência da experimentação.

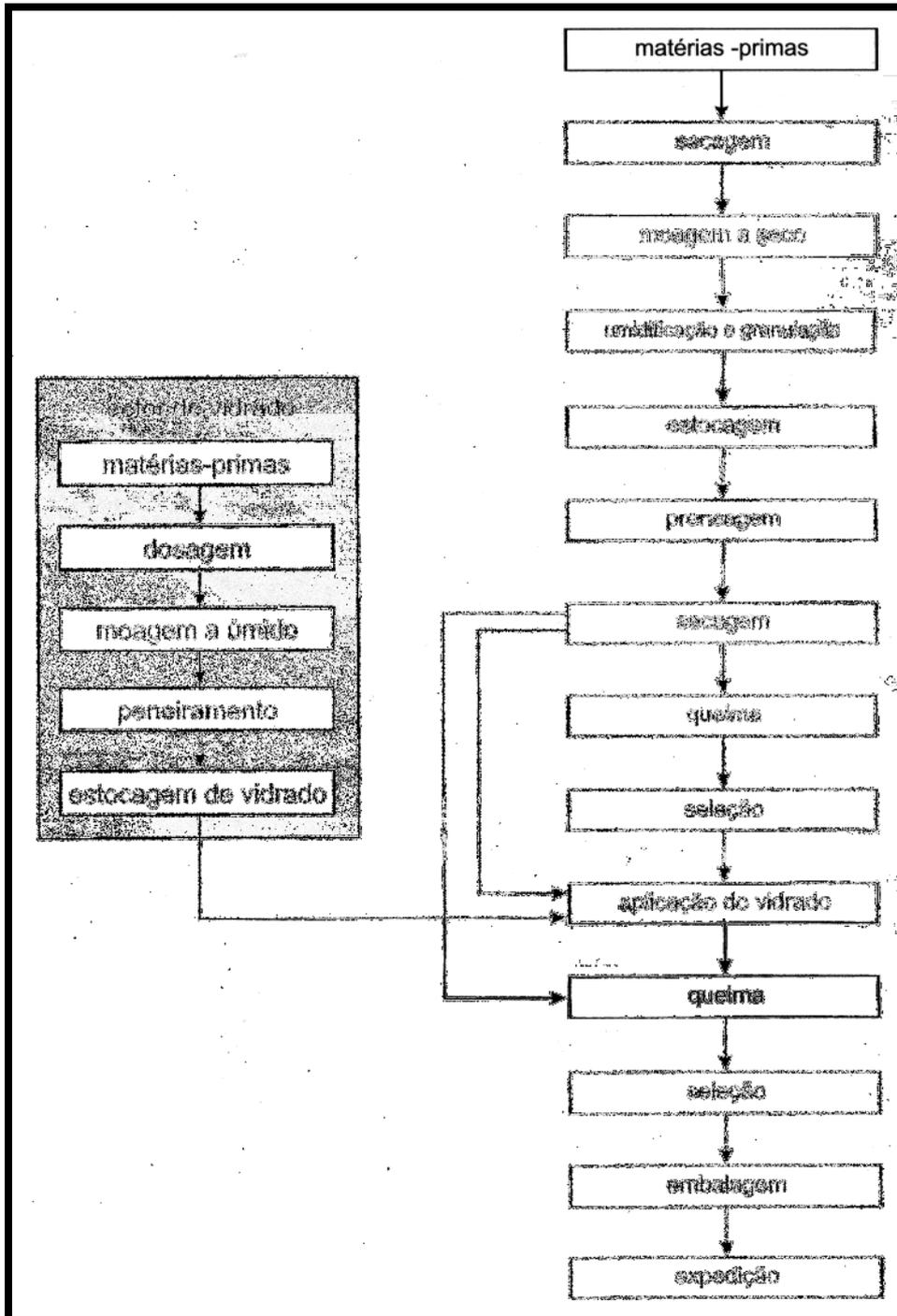


Figura 3.23 – Fluxograma do processo de fabricação de revestimento cerâmico (ABC, 2003).

Do desenvolvimento prático e científico se estabeleceram os dois principais processos de preparação de massas para revestimento cerâmico, o via seca e o via úmida. No presente trabalho, será focado o processo via seca, por estar diretamente relacionado à fabricação de revestimentos de base vermelha em maior proporção em relação aos de base branca, principalmente em nosso país. No

entanto, não será deixada de lado a devida comparação entre esses processos. Tratando especificamente da realidade brasileira, o maior produtor de revestimento cerâmico de base vermelha por via seca é o Pólo de Santa Gertrudes, no estado de São Paulo.

O processo via seca compreende as etapas de moagem fina das matérias-primas e a granulação do pó obtido (Nasseti e Palmonari, 1997).

As vantagens gerais do processo via seca em relação ao via úmida são (Lolli *et al.*, 2000):

- i) Menores custos energéticos, sobretudo de energia térmica;
- ii) Eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos;
- iii) Menores custos de manutenção; e,
- iv) Menor impacto ambiental (Redução de emissões quentes dos processos de secagem dos pós, reduzindo o insumo energético e as conseqüentes emissões de gás carbônico na atmosfera).

Essas vantagens têm como conseqüência uma vantagem geral de produção, que é a elevada produtividade em relação ao processo via úmida (Lolli *et al.*, 2000).

Embora o processo via úmida não tenha qualquer relação com o presente trabalho, torna-se bastante razoável apresentar uma tabela comparativa com o processo via seca. A Tabela 3.6 é o resultado comparativo de um estudo desenvolvido por (Nasseti e Palmonari, 1997), por solicitação de uma companhia que produz pisos vidrados de base vermelha por monoqueima. As comparações feitas na Tabela 3.6 podem sofrer algumas variações se forem consideradas outras massas, mas não chega a ponto de causar uma inversão de valores. Esse estudo foi submetido ao Centro Cerâmico Italiano (Bologna – Itália) para determinar se o processo de moagem a seco e granulação leva a uma redução nos custos energéticos, podendo ser adequado para o uso em seu contexto particular de produção (Nasseti e Palmonari, 1997). Deve-se ressaltar que, nesse trabalho, as composições iniciais das massas cerâmicas foram as mesmas para os dois processos e, verificou-se que quando todas as condições são iguais para a moagem fina à seco e granulação *versus* moagem à úmido e atomização de massas vermelhas, os pós preparados por via úmida têm melhores características tecnológicas. No entanto, a conclusão fundamental foi sugerir a diminuição do resíduo de moagem e a fração grossa no pó granulado que, segundo eles, parece

ser o meio mais adequado para se obter melhorias nas características tecnológicas do pó via seca.

Tabela 3.6 – Comparação entre os parâmetros tecnológicos dos pós preparados pelos processos via seca e via úmida e, sua influência nas características dos corpos sinterizados (Elaborada com base no trabalho de (Nassetti e Palmonari, 1997)).

Parâmetro tecnológico	Processo Via Seca	Processo Via Úmida
Densidade do pó	Maior (~14,6% a mais)	Menor
Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)	Concentrada na fração grossa (500 a 1.000 μm)	A maior fração encontra-se no intervalo intermediário de tamanho de grão (250 a 500 μm)
Retração linear após sinterização	Menor (~1,5% a menos)	Maior
Absorção d'água após Sinterização	Maior (~1,0% a mais)	Menor
Módulo de ruptura após Sinterização	Menor (~18,6% a menos)	Maior

Diminuir o resíduo de moagem implica em atingir uma distribuição de partículas finas na moagem a seco do material antes da granulação, o que é desejável para se obter uma boa vitrificação. A vitrificação está fundamentalmente relacionada à reatividade do pó, pelo aumento da superfície específica das partículas (Nassetti e Palmonari, 1997).

A Tabela 3.7 apresenta os parâmetros de moagem das matérias-primas e granulação/umidificação da massa cerâmica para um revestimento gresificado tipo grês porcelanato.

Tabela 3.7 – Parâmetros do processo via seca de preparação para prensagem, aplicados tanto para monoporosa como para monoqueima gresificada de massas vermelhas e claras (Elaborada com base no trabalho de (Lolli *et al.*, 2000)).

Parâmetros	Valores
Umificação na granulação (por nebulização)	12 a 15%, segundo a natureza da massa
Redução da umidade do pó granulado em Secador a leito fluidizado, para prensagem, através da emissão de ar quente a 150 °C	5 a 6%
Redução da temperatura da massa, através de sistema de resfriamento, com objetivo de evitar a condensação durante as etapas subseqüentes ao resfriamento (transporte, peneiramento e depósito em silos)	Até a temperatura próxima a ambiente

A estrutura dos poros de um compacto cerâmico começa a ser definida, no caso de uma massa cerâmica para prensagem, a partir das características dos grânulos que a compões. Então, quando os grânulos preenchem a cavidade da matriz, inevitavelmente ocorre formação de vazios (porosidade intergranular) entre eles, por mais eficaz que seja o empacotamento. A porosidade intergranular, principalmente o seu volume total, depende da distribuição de tamanho de grânulos, do formato destes, e também de sua textura superficial, além da fluidez^G da massa. A condição de máximo empacotamento é obtida com grânulos de formato esférico, isentos de crateras ou oco (porosidade intragranular), de superfícies lisas e com uma distribuição de tamanho adequada. Para o grês porcelanato essa distribuição de tamanho adequada significa uma composição granulométrica no intervalo de 212 μm (# < 60 mesh) a aproximadamente 420 μm (# 35 mesh). É indesejável a presença de grânulos de tamanho inferior a 212 μm (< # 65 mesh), pois estes aumentam consideravelmente o volume final de poros presentes no corpo cerâmico (Arantes *et al.*, 2001a).

A granulação dos pós, moídos a seco, proporciona a obtenção de aglomerados de forma granulométrica semelhantes às obtidas com a moagem a úmido e atomização.

Os grânulos resultantes da aglomeração levam as seguintes vantagens: a densidade do suporte prensado a verde e uma menor retração de queima, em relação aos produtos conformados com pós atomizados. Essa última característica é muito importante, sobretudo na produção da monoqueima gresificada.

As vantagens do sistema de granulação a seco em comparação com a atomização implicam numa maior rentabilidade do primeiro. A rentabilidade é maior ainda quando o sistema é aplicado às massas vermelhas (Lolli *et al.*, 2000), o que está diretamente relacionado ao presente trabalho.

Por fim, foi calculada que a economia anual de uma planta industrial com produção de 14-15 ton.h⁻¹ de pó é subdividida da seguinte forma: 25% devido a economia de defloculantes e aditivos; 52% pela redução de energia térmica; 7% pela redução de energia elétrica; e, 15% devido aos menores custos de manutenção (Lolli *et al.*, 2000).

Dando seqüência ao fluxograma (Figura 3.22), a próxima etapa é a estocagem, uma etapa puramente industrial, pois está relacionada a grandes quantidades de massa a ser colocada em silo e destinada posteriormente a produção de peças. Em termos de prática laboratorial, a estocagem corresponde a armazenar as massas em sacos e colocá-los no interior de dessecadores para homogeneização da umidade. Esse procedimento leva 24 horas e, em seguida encaminha-se a massa para a etapa de prensagem.

A prensagem inicia-se com o preenchimento da matriz (molde), que depende primordialmente da fluidez da massa. Uma baixa fluidez da massa resulta em um preenchimento irregular do molde. A baixa fluidez é uma característica dos granulados via seca, e representa uma das maiores dificuldades de se obter grês porcelanato por esse processo. O preenchimento irregular da matriz também leva a um acúmulo de tensões, que afetam as dimensões do corpo cerâmico, provocando a sua quebra, inclusive (Arantes *et al.*, 2001a). Todavia, o aumento da fluidez tende a segregação. Além disso, alta fluidez implica em mistura e separação com grande facilidade, problema este que se resolve diminuindo a movimentação da massa.

A queda do pó durante o armazenamento é um processo altamente segregativo (Sánchez, 2003).

A operação de prensagem de uma massa resulta na variação experimentada pela sua compacidade e pela sua estrutura porosa. Da mesma forma, a microestrutura final da peça depende fundamentalmente, por um lado, do comportamento mecânico dos grânulos, que é função de suas características, e por outro lado, das características estruturais das partículas (forma, tamanho e distribuição) que formam os grânulos. A velocidade com que é aplicada, bem como o tempo de permanência na carga máxima, exercem um grande efeito na recuperação elástica e na saída de gases durante a compactação, praticamente não exercendo influência, entretanto, sobre a compacidade e sobre a microestrutura final da peça (corpo cerâmico sinterizado) (Albaro, 2001a).

As características das partículas acima mencionadas influem diretamente sobre a compacidade dos empacotamentos que formam os grânulos, o que é levado a evolução da compacidade e a estrutura porosa em função da carga aplicada, como a microestrutura da peça final (Albaro, 2001a).

Uma vez definida e preparada a massa cerâmica, um estudo prévio de sua compactação como passo prévio para a operação prensagem, é de grande importância. Sendo a compactação uma etapa intermediária do processamento de materiais cerâmicos, o conhecimento da relação entre a massa específica a verde e a pressão de compactação é de alto interesse tecnológico. Neste estudo, através do comportamento da compactação por meio de diagramas de resposta de compactação e taxa de compactação, pode-se inferir sobre os prováveis mecanismos que governam a compactação num dado intervalo de pressões (Freire *et al.*, 2004). Sob esta ótica, o parâmetro mais utilizado para caracterizar o comportamento dos grânulos de uma massa cerâmica é a pressão aparente de fluência (ou ponto de escoamento), que é definida como sendo o valor da pressão em que os aglomerados começam a se romperem ou se deformarem plasticamente, durante a compactação. Esse parâmetro é determinado a partir da curva de variação da compacidade da massa em função da pressão de compactação — é o ponto de inflexão dessa curva. Ao se representar a compacidade

(densidade aparente ρ) em função do logaritmo da pressão, obtém-se duas regiões lineares distintas e, a interseção do prolongamento dos segmentos de retas correspondentes a essas duas regiões, determina a pressão aparente de fluência (Albaro, 2001a), conforme é apresentado na Figura 3.23.

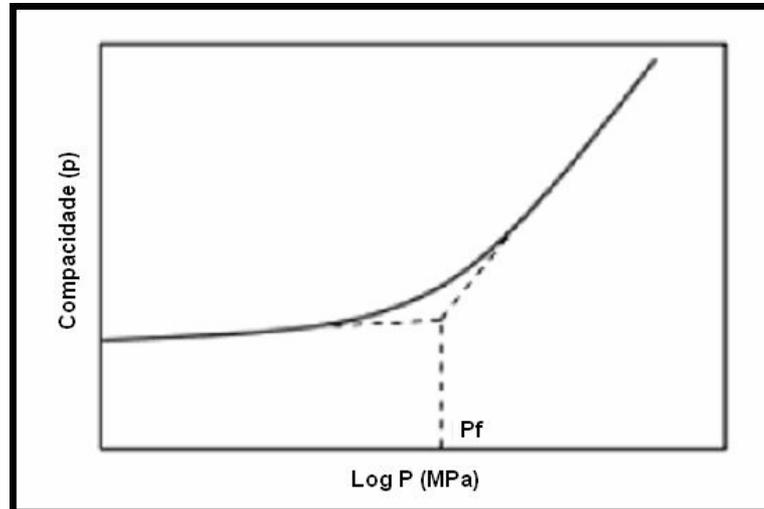


Figura 3.23 – Determinação da pressão aparente de fluência (P_f) de uma massa cerâmica (Albaro, 2001a).

Associada a curva apresentada na Figura 3.23, que representa a evolução contínua da compactação, está a redução de volume, tanto da porosidade intergranular como da porosidade intragranular. Esta redução de volume se dá através de três mecanismos, a saber: i) Do deslocamento e reordenação dos grânulos; ii) Da deformação plástica dos grânulos; e, iii) Da deformação e reordenamento das partículas primárias, que constituem os grânulos, buscando um maior empacotamento. Os dois primeiros mecanismos correspondem à redução de porosidade intergranular, enquanto que o terceiro refere-se à redução da porosidade intragranular. O segundo mecanismo, *i. e.*, a deformação plástica dos grânulos, é o que realmente mais contribui para a compactação (Arantes *et al.*, 2001).

A duração do ciclo de compactação, assim como a seqüência com que se aplica a pressão à massa, está condicionada, primordialmente, a necessidade da expulsão da máxima quantidade de ar possível do interior da massa após o preenchimento da matriz. Não ocorrendo a devida desaeração, implicará numa excessiva expansão da peça durante e após a fase de sua extração, podendo acarretar defeito, como trincas na peça, antes ou depois da sinterização. A saída de ar através dos poros do corpo se dá através de um mecanismo de fluxo viscoso, devido aos gradientes de pressão que se estabelecem entre o interior do corpo e a

atmosfera. A saída do ar está relacionada a permeabilidade do corpo cerâmico e, também depende, no processo de compactação, das características da matriz (dimensões e formato da cavidade a ser preenchida, folga entre os punções e a matriz etc) (Albaro, 2001a).

A permeabilidade do corpo cerâmico diminui drasticamente conforme avança o processo de compactação. À medida que se reduz a pressão de fluência dos grânulos, reduz-se o tamanho dos poros e aumenta-se a compacidade da massa.

Massas argilosas com teores de umidade elevados resultam em baixíssima permeabilidade, uma vez que, a pressões elevadas, parte do sistema capilar está preenchido pela água, o que dificulta o fluxo de ar (Albaro, 2001a).

Conforme foi discutido anteriormente, o fato de ser indesejável a presença de grânulos de tamanho inferior a $212\ \mu\text{m}$ ($\# < 60$ mesh), estes levam a um aumento da porosidade final do corpo cerâmico por também diminuírem a permeabilidade.

Atualmente, a prensagem uniaxial de ação simples é a técnica de conformação de peças mais empregada no processamento de materiais cerâmicos. Nessa técnica, ou na de dupla ação (movimento uniaxial dos punções inferior e superior), o conjunto de ações sincronizadas nas distintas etapas de prensagem é denominado de ciclo de prensagem ou programa de compactação. O ciclo normalmente empregado na conformação de revestimentos cerâmicos, corresponde as seguintes etapas (Albaro, 2001b):

- i) Preenchimento da matriz;
- ii) Primeira prensagem;
- iii) Período de desaeração;
- iv) Segunda prensagem; e
- v) Extração da peça (corpo cerâmico).

Embora seja a técnica mais empregada no processamento de materiais cerâmicos, a prensagem uniaxial, quando da inadequada realização da operação, conduz aos seguintes problemas e defeitos mais freqüentes (Albaro, 2001b):

- i) Compacidade inadequada da peça, pois está intimamente relacionada à falta de controle na preparação da massa, principalmente no tocante ao teor de umidade;
- ii) Desgaste da matriz por abrasão, o que leva a mudança progressiva nas dimensões da peça e conseqüente deterioramento de sua textura superficial;

- iii) Formação de trinca, que resulta de desenho inadequado da matriz, excesso de ar aprisionado, excessiva expansão da peça e elevada fricção entre a peça e a parede da matriz, ambas durante a extração.

À operação de prensagem incorretamente realizada, assim como a de sinterização, a ser discutida mais a diante, atribui-se à causa dos defeitos mais comuns associados à falta de estabilidade dimensional dos revestimentos cerâmicos. Esses defeitos são calibre^G e a ‘falta de esquadro’^G, que levam a perda da qualidade do produto final (Amorós *et al.*, 2004).

No caso específico de peças de grês porcelanato, principalmente os de grande formato (60x60cm²), em relação aos outros tipos de pavimento, a existência de maiores problemas de estabilidade dimensional (principalmente de calibre) deve-se, aos fatos da porosidade final deste produto ser menor e sua compacidade mais baixa. Na prática, se o produto final é retificado e polido, os problemas de estabilidade dimensional podem ser sanados.

Estudos indicam existir um certo tamanho crítico de poro do produto final, da ordem de 30-60 μm , para grês porcelanato polido. Acima deste intervalo torna-se acentuada a susceptibilidade do produto ao manchamento^G. Este intervalo de tamanho crítico de poro é obtido para corpos cerâmicos com densidade a verde próxima da industrial, 1,89 g.cm⁻³ (Arantes *et al.*, 2001b). Relata-se valores de densidade a verde de 1,95-2,00 g.cm⁻³ para pressão de compactação normalmente utilizada de 35-45 MPa — nesse caso a massa foi preparada por via úmida (Oliveira, 1998).

Obviamente, é devidamente recomendável um estudo da compactação da massa cerâmica preparada, conforme citado anteriormente. Pois, através desse estudo, necessariamente seguido de um estudo analítico de sinterização, é que serão estabelecidas as condições para se obter o produto final com as características desejadas. No entanto, deve-se ter sempre em mente que a grandeza a ser fixada no procedimento de compactação é a densidade a verde do corpo cerâmico, pois esta se correlaciona intrinsecamente com as características do produto final, como porosidade volumétrica final e retração linear após sinterização.

A secagem de um material consiste na remoção de um líquido, freqüentemente água. Durante esse processo, as moléculas ligadas ao material, em equilíbrio com a atmosfera circundante, também podem ser eliminadas. Em secagem térmica, fluxo de calor e gás aceleram a separação da água do material.

No caso de tecnologia cerâmica, numerosos fenômenos físicos e químicos ligados a saída da água levam a variações dimensionais que podem induzir a trinca (Khalfi e Blanchart, 1999). Após a etapa de secagem ficam estabelecidas as condições iniciais da peça para a sinterização.

A sinterização é um processo termodinâmico que, objetiva consolidar física e quimicamente o corpo cerâmico após o cumprimento de um ciclo térmico. Tratando especificamente dos ciclos rápidos, os mais empregados na sinterização de revestimentos cerâmicos, deve-se salientar que, a maioria das reações ocorre através de processos governados cineticamente que não alcançam o equilíbrio termodinâmico, uma vez que, os períodos da sinterização são muito breves, geralmente inferior a 1 h. Os ciclos rápidos de sinterização correspondem a altas taxas de aquecimento e resfriamento, e, no patamar da temperatura máxima, não excede os 7 min. Para os grês porcelanatos a temperatura máxima de operação do forno varia no intervalo de 1.190 a 1.240 °C (Oliveira, 1998).

4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO GRÊS PORCELANATO

As propriedades mais características dos porcelanatos são aquelas que podem facilmente ser comparadas às rochas ornamentais. Em geral, é feita esta comparação uma vez que o produto tipo grês porcelanato têm como concorrente, em termo de propriedades mecânicas, o granito, por exemplo. A caracterização mecânica dar-se-á através de: tensão de ruptura à flexão, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade flexural.

i) Ensaio de flexão

O ensaio de flexão é muito utilizado na indústria de cerâmicos e metais duros, como ferro fundido, aço ferramenta e aço rápido, pois fornece dados quantitativos desses materiais, quando sujeitos à sollicitação mecânica. Este ensaio fornece como resposta direta uma curva da carga aplica *versus* o deslocamento do ponto central do corpo-de-prova. Opta-se pelo ensaio de flexão para determinar a tensão de ruptura em materiais frágeis, pelo baixo custo do ensaio e execução rápida (Berezowski *et al.*, 2003). Também se deve levar em consideração que o fato da baixa ductilidade não permite ou dificulta a utilização de outros tipos de ensaios

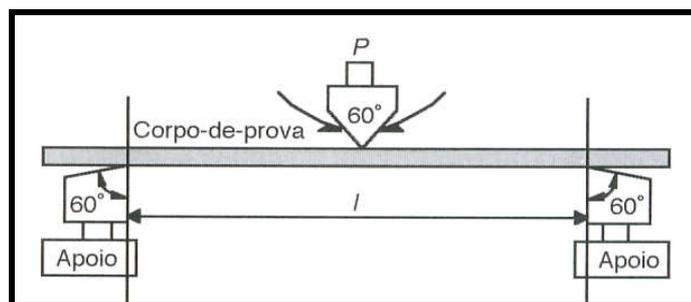
mecânicos, como por exemplo, a tração.

A maioria das grandezas determinadas a partir desses ensaios é função da temperatura, da velocidade da aplicação da carga, dos defeitos superficiais, das características microscópicas e, principalmente, da geometria da seção transversal do corpo-de-prova (Garcia *et al.*, 2000).

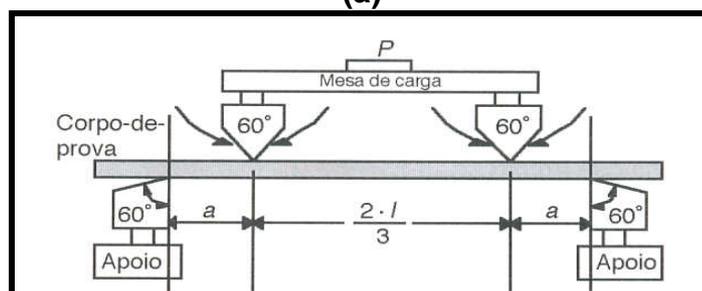
Existem dois tipos principais desse ensaio, a saber: flexão em três e quatro pontos. Em qualquer desses ensaios estabelece-se, durante a aplicação da carga, um complicado estado de tensões. No entanto, faz-se algumas hipóteses na tentativa de simplificar o problema, quais sejam:

- i) corpo-de-prova inicialmente retilíneo;
- ii) material homogêneo e isotrópico;
- iii) material elástico \Rightarrow validade da lei de Hooke;
- iv) as seções planas devem permanecer planas \Rightarrow consideração de Bernoulli;
- v) existência de uma linha neutra no interior do corpo-de-prova que não sofre tensão normal ($\sigma = 0$), que contém o centro de gravidade, e que não se desloca durante a flexão;
- vi) distribuição linear da tensão normal na seção transversal.

A Figura 3.24 (a e b nesta página e, c na página seguinte) mostra configurações típicas dos ensaios de flexão em três e quatro pontos, e uma curva resposta característica do ensaio de flexão.



(a)



(b)

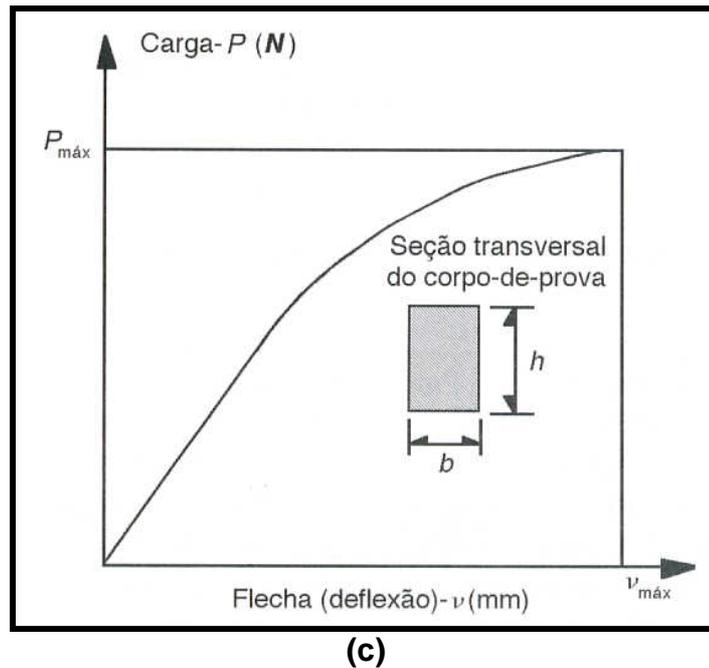


Figura 3.24 – Configuração típica para o ensaio de flexão em (a) três pontos ou flexão simples; (b) quatro pontos; e, (c) curva resposta típica para ensaios de flexão (Garcia *et al.*, 2000).

Comparando os ensaios de flexão durante o carregamento verifica-se que, em três pontos ocorre flexão acompanhada de cisalhamento transversal do corpo-de-prova. Neste ensaio há uma concentração pontual da carga, que praticamente leva o corpo-de-prova a romper, ou falhar, no plano que contém o ponto de ação — ponto médio da dimensão longitudinal, no qual ocorre o momento fletor máximo. O que está aqui sendo denominado de ponto é, na verdade, um segmento de reta correspondente a uma geratriz do rolete, que corresponde a um cilindro, acessório componente da máquina de ensaio. Esta geratriz é paralela ao plano horizontal superior do corpo-de-prova. Caso o corpo-de-prova venha a sofrer cisalhamento fora da direção perpendicular à superfície horizontal do corpo-de-prova, e do plano que contém o citado ponto médio, significa que a maior falha estará fora desse plano e é intrínseca do material. Se o cisalhamento ocorre no plano que contém o ponto médio, pode-se afirmar que o material é considerado muito próximo de homogêneo e isotrópico. No ensaio de flexão em quatro pontos estabelece-se uma maior extensão longitudinal do corpo-de-prova sujeito ao momento fletor máximo. Neste ensaio tem-se flexão pura. Além dos contatos entre os roletes e as superfícies, em ambos os ensaios de flexão desprezam-se outras contribuições às tensões que podem ocorrer ou não quando o corpo-de-prova sofre a ação do carregamento. Essas contribuições poderiam ser torção e cisalhamento por atrito. Tais contribuições, se existirem, estarão relacionadas a geometria e ao travamento dos roletes, respectivamente. A geometria, como função da seção transversal reta do corpo-de-prova, também influencia na

forma da curva resposta (Figura 3.24c). Pretere-se o ensaio de flexão em três ao em quatro pontos por minimizar essas outras contribuições.

ii) Determinação do Módulo de Elasticidade Flexural (E)

A Figura 3.25 mostra algumas variáveis do ensaio de flexão em três pontos que levam ao cálculo do módulo de elasticidade.

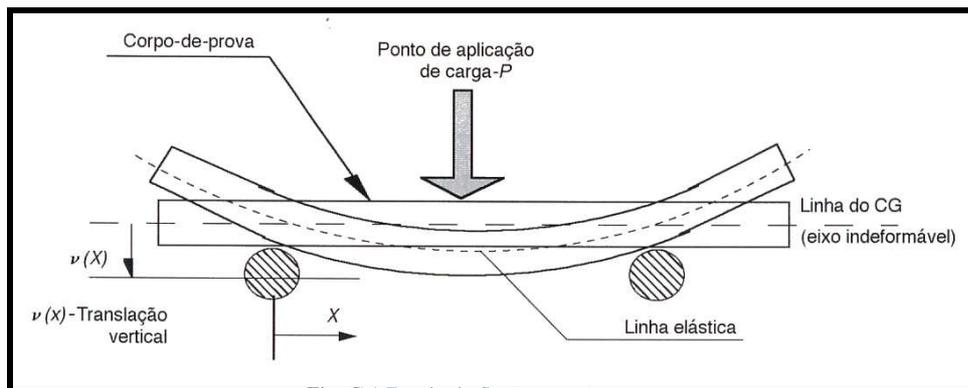


Figura 3.25 – Algumas variáveis do ensaio de flexão em três pontos; CG \equiv centro de gravidade (Garcia *et al.*, 2000).

A Figura 3.26 mostra um elemento do ensaio de flexão em três pontos.

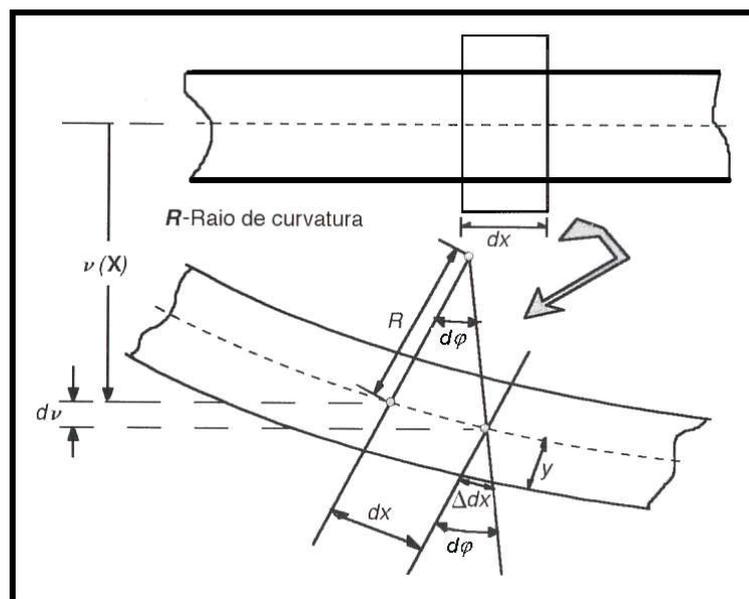


Figura 3.26 – Elementos para o cálculo da deflexão ou flecha no ensaio de flexão em três pontos (Garcia *et al.*, 2000).

Analisando a Figura 3.26, conclui-se que a equação fundamental para o cálculo do deslocamento dos pontos de uma barra (corpo-de-prova com superfícies planas e paralelas) submetida à flexão em três pontos, segundo Garcia e colaboradores (Garcia *et al.*, 2000), é dada por

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{M_f(x)}{E \cdot I_z}, \quad (5)$$

onde v é a translação vertical devida à curvatura pela ação da carga P , x corresponde à direção perpendicular à ação da carga, e paralela à direção longitudinal do corpo de prova, $M_f(x)$ ($= P \cdot x / 2$) é o momento fletor, E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (este será posteriormente tratado analiticamente), e I_z é o momento de inércia (z é a direção perpendicular ao plano que contém o eixo x , com sentido entrando nesta página). Esta é a equação diferencial da linha elástica.

Sendo l a distância entre os roletes inferiores de apoio no ensaio de flexão, o momento fletor ($M_f^{\text{máx.}}(x)$) máximo ocorre para $x = x^{\text{máx.}} = l / 2$. Logo

$$M_f^{\text{máx.}}(x) = \frac{P \cdot l}{4}. \quad (6)$$

Sendo os corpos-de-prova prismas retos com seção transversal reta retangular, o momento de inércia em relação à direção z é dado por

$$I_z = \frac{b \cdot h^3}{12}, \quad (7)$$

onde b é a largura e h é a altura do corpo-de-prova.

Substituindo as Equações 6 e 7 na Equação 5, integrando e aplicando as devidas condições de contorno, o deslocamento em qualquer ponto da barra, quando de sua solicitação mecânica sob ensaio de flexão simples (em três pontos) será dado por

$$v(x) = \frac{3 \cdot P}{E \cdot b \cdot h^3} \cdot \left(\frac{l^2 \cdot x}{4} - \frac{x^3}{3} \right). \quad (8)$$

Sendo $x_{\text{máx.}} = l / 2$, o que implica em $v_{\text{máx.}}(x) = v$, vem que

$$v = \frac{1}{4} \cdot \frac{P \cdot l^3}{E \cdot b \cdot h^3}. \quad (9)$$

A Equação (9) permite concluir que as características de deformação elástica do material são determinadas em função da flecha máxima v atingida no ponto médio entre os roletes. Verifica-se que, através dessa equação, v é mais facilmente mensurado quanto maior for I .

A Equação 9 leva a determinação do Módulo de Elasticidade Flexural $E_f = E$, bastando reescrevê-la na seguinte forma:

$$E_f = \frac{1}{4} \cdot \frac{P \cdot l^3}{v \cdot b \cdot h^3} \quad (10)$$

Observa-se pela Equação 10 que, apesar do módulo de elasticidade flexural ser função da geometria do corpo-de-prova, esta grandeza depende fortemente da deformação elástica sofrida quando da solicitação mecânica a qual é submetido o corpo-de-prova. E isso vem caracterizar a dependência intrínseca de E_f com o material, pois a flecha v será tão menor quanto mais intensas forem as forças de ligação entre os átomos. Tais forças dependem da natureza do material. Dessa forma, vê-se que o módulo de elasticidade é uma das mais intensivas estruturas, ou grandezas, dentre as propriedades mecânicas. Ele é somente um pouco afetado por tratamento térmico, ou trabalho a frio (carregamento à temperatura ambiente constante, por exemplo). De qualquer modo, o aumento da temperatura leva à diminuição do módulo de elasticidade (Dieter, 1996).

O módulo de elasticidade é uma medida da rigidez, ou inflexibilidade, do material. Dessa forma, ele é considerado um dado importantíssimo na seleção de materiais ao se projetar qualquer estrutura.

Conforme foi citado anteriormente, sobre a dependência do módulo de elasticidade em relação às forças de ligação entre os átomos, essas são tão intensas nos materiais cerâmicos, nos quais são predominantes as ligações dos tipos iônica e covalente (Padilha, 1997), que justificam os altos módulos de elasticidade desses materiais.

A maioria das cerâmicas é policristalina, nas quais ocorrem arranjos de muitos cristais em orientações aleatórias. Se a orientação é realmente aleatória, o módulo elástico global é uma média dos módulos de elasticidade para as várias orientações cristalográficas (Richerson, 1992).

iii) Determinação da Tensão de Ruptura à Flexão (σ)

A equação geral para o cálculo das tensões normais (σ) envolvidas na seção transversal de um corpo-de-prova é dada por

$$\sigma = \frac{M_f \cdot y}{I_z}, \quad (11)$$

onde M_f é o momento fletor, y é a distância da linha neutra (onde se tem $\sigma = 0$) à superfície inferior do corpo-de-prova, na qual ocorre tensão normal de tração (ver Figura 3.26), e I_z é o momento de inércia. Os momentos fletor e de inércia já foram definidos pelas Equações 6 e 7, respectivamente. Deve-se salientar que os corpos-de-prova aqui considerados são prismas retos com seção transversal reta retangular.

Fazendo as devidas substituições para flexão em três pontos, a saber, 6, 7 e $y = l / 2$, na Equação 11, tem-se $\sigma = \sigma_{rup}$ (rup = ruptura) determinada por

$$\sigma_{rup} = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot l}{b \cdot h^3}, \quad (12)$$

onde σ_{rup} é a tensão normal de ruptura à flexão, determinada em MPa, P é a carga aplicada, em N, l é a distância entre os roletes inferiores de apoio no ensaio de flexão, em mm, b e h são a largura e a altura (ou espessura), respectivamente, em mm.

Observa-se pela Equação 12, em pleno acordo com a norma C674-77 (ASTM), que a tensão normal de ruptura à flexão é uma grandeza que representa o valor máximo de carregamento quase estático que um sólido bem definido (corpo-de-prova), e por conseqüente padronizado, atinge ao romper, ou falhar estruturalmente, considerada a real existência de trinca, ou defeitos intrínsecos do material. Esta grandeza, σ_{rup} , é uma importante quantidade extensiva fornecida pelo ensaio de flexão, não sendo, portanto, uma propriedade intrínseca do material, pois depende exclusivamente da geometria do corpo-de-prova.

Neste ponto tornou-se importante fazer um comentário comparativo quantitativo entre a tensão de ruptura à flexão determinada pelos ensaios de flexão em três e quatro pontos. Então, para o cálculo da tensão de ruptura à flexão a partir do ensaio em quatro pontos tem-se a seguinte equação:

$$\sigma_{rup} = 3 \cdot \frac{P \cdot a}{b \cdot h^2}, \quad (13)$$

onde a é a distância entre um rolete inferior e o superior mais próximo (ver Figura 3.24c), e os demais parâmetros já são conhecidos da Equação 12.

Considerando que um corpo-de-prova de determinado material romperia sob flexão com o mesmo valor de σ_{rup}^{3p} ou de σ_{rup}^{4p} (3p e 4p significam flexão em três e

quatro pontos, nesta ordem), igualando-se as Equações 12 e 13, ou seja, fazendo-se $\sigma_{rup}^{3p} = \sigma_{rup}^{4p}$, verifica-se que

$$P_{3p} = 2 \cdot \frac{a}{l} \cdot P_{4p}, \quad (14)$$

onde P_{3p} e P_{4p} são as cargas que provocam a ruptura nos ensaios de flexão em três e quatro pontos, respectivamente.

A Equação 14 mostra que $P_{3p} < P_{4p}$, uma vez que $l > a$ sempre. Isto significa que o ensaio de flexão em quatro pontos subestima, ou minimiza, a carga de ruptura para corpos-de-prova de mesmo material e mesma geometria. A justificativa para tal fato é que, a carga no ensaio de flexão em quatro pontos é distribuída numa dada extensão, parte da dimensão longitudinal do corpo-de-prova ($2 \cdot l / 3$ na Figura 3.24c), enquanto que no ensaio de flexão em três pontos a carga age concentrada em um ponto dessa mesma dimensão longitudinal.

De acordo com a análise anteriormente exposta, torna-se necessário o ensaio de flexão em três pontos, devido à exigência normatizada, e conveniente por este representar melhor, qualitativa e quantitativamente, uma situação crítica de carregamento. Dessa forma, determina-se com mais segurança o valor da tensão de ruptura à flexão para produtos comerciais estruturais, por exemplo, um revestimento cerâmico tipo piso. Deve-se ressaltar aqui que, o revestimento cerâmico tipo piso é considerado elemento estrutural por sofrer sollicitação mecânica estática ou dinâmica após a sua aplicação.

iv) Estatística de Weibull aplicada a Tensão de Ruptura à Flexão

A estatística de Weibull, conforme citada anteriormente, é bem adequada ao tratamento de dados correspondentes às tensões de ruptura determinadas a partir do ensaio de flexão. Assim, Weibull ao estender para as cerâmicas a analogia das correntes nunca serem mais resistentes do que seu elo mais fraco, rompendo-se neste ponto, inclusive, representou-os por pequenos volumes da peça (corpo-de-prova), sendo, o elo mais fraco, equivalente à região que contém a falha crítica (Piorino Neto, 1990).

Os valores de resistência mecânica de um material cerâmico sempre apresentam uma dispersão, proveniente da aleatoriedade da distribuição e tamanho dos defeitos presentes em sua microestrutura (Menegazzo *et al.*, 2002). Até o presente essa dispersão tem se tornado uma característica dos materiais cerâmicos, uma vez que não se tem absoluto controle sobre o surgimento de tais defeitos, ou seja, independentemente do processo ou procedimento experimental, assim como das mudanças provocadas nas formulações de massas, a ocorrência desses defeitos é estatisticamente sempre possível.

No caso da porosidade, por exemplo, esta ocorre ou permanece por não ter sido fechada durante a formação da fase líquida, ou por um acúmulo de gases formado durante a sinterização, e que não conseguiu evoluir até a superfície, e daí para a vizinhança. De uma forma ou de outra, a ocorrência de defeitos é sistemática.

A existência de falhas críticas na região de máxima sollicitação mecânica é o que determina a resistência mecânica de um material. Um tratamento estatístico pode aumentar a confiabilidade nos resultados acerca dos valores de resistência mecânica, passando a determinar essa grandeza de forma precisa. O modelo estatístico que tem se mostrado bastante adequado aos materiais cerâmicos é a Estatística de Weibull (Zanotto e Migliore Jr., 1991; Ramirez *et al.*, 1994).

O módulo de Weibull é um critério importante na determinação da confiabilidade dos materiais cerâmicos. Este consiste em tratar estatisticamente os valores de resistência mecânica permitindo relacionar a probabilidade acumulada de fratura do material à resistência mecânica, conforme a Equação 15, a seguir:

$$P = 1 - e^{\left(-\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m}, \quad (15)$$

onde P é a probabilidade de fratura, σ é a tensão de ruptura do material, σ_u é a tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero, σ_0 é tensão de ajuste, e, m é o parâmetro de Weibull. Neste caso, de acordo com a Equação 15, estamos considerando três parâmetros. Tem-se praticado bastante $\sigma_u = 0$, que significa que dentro da amostra (espaço amostral) ocorre quebra, ou ruptura, de corpos-de-prova durante o manuseio, ou seja, corpos-de-prova quebram sem ter sido submetido ao ensaio de flexão. Então, aplicando duas vezes, consecutivas, o logaritmo natural à Equação 15, com $\sigma_u = 0$, vem que

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = -m \cdot \ln \sigma_0 + \ln \sigma. \quad (16)$$

Esboçando um gráfico $\ln \sigma$ versus $\ln \{ \ln [1 / (1 - P)] \}$, resulta numa curva linear cuja inclinação é o m , parâmetro de Weibull. A Equação 17 é aplicada para estimar os parâmetros de Weibull.

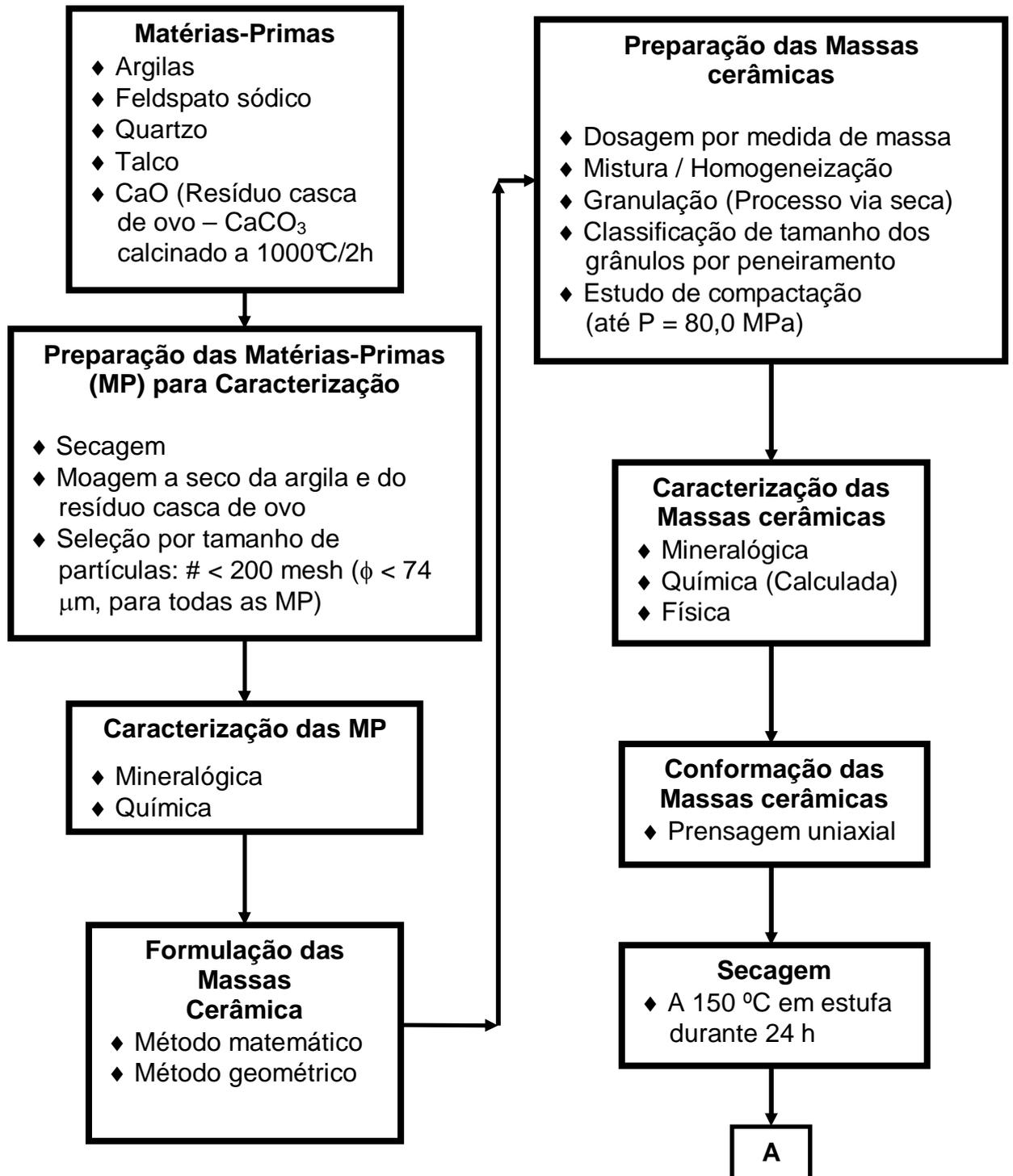
$$P_i = \frac{i}{N+1}. \quad (17)$$

Da Equação 16 verifica-se que, quanto mais inclinada for a curva, maior será o parâmetro de Weibull e, menor será a dispersão nos valores da propriedade mensurada, neste caso a resistência mecânica (tensão de ruptura à flexão).

Os valores observados do parâmetro de Weibull, para uma vasta gama de materiais cerâmicos, incluindo vidros, dependem fortemente do processamento, inclusões e do grau de acabamento superficial. Normalmente situam-se no intervalo $3 < m < 15$ (Zanotto e Migliore Jr., 1991).

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos, o procedimento experimental, utilizados na execução do presente trabalho. A execução das etapas desenvolvidas foi fundamentada no cumprimento do fluxograma que é apresentado na Figura 5.1. Subseqüentemente serão comentadas as etapas desse fluxograma.



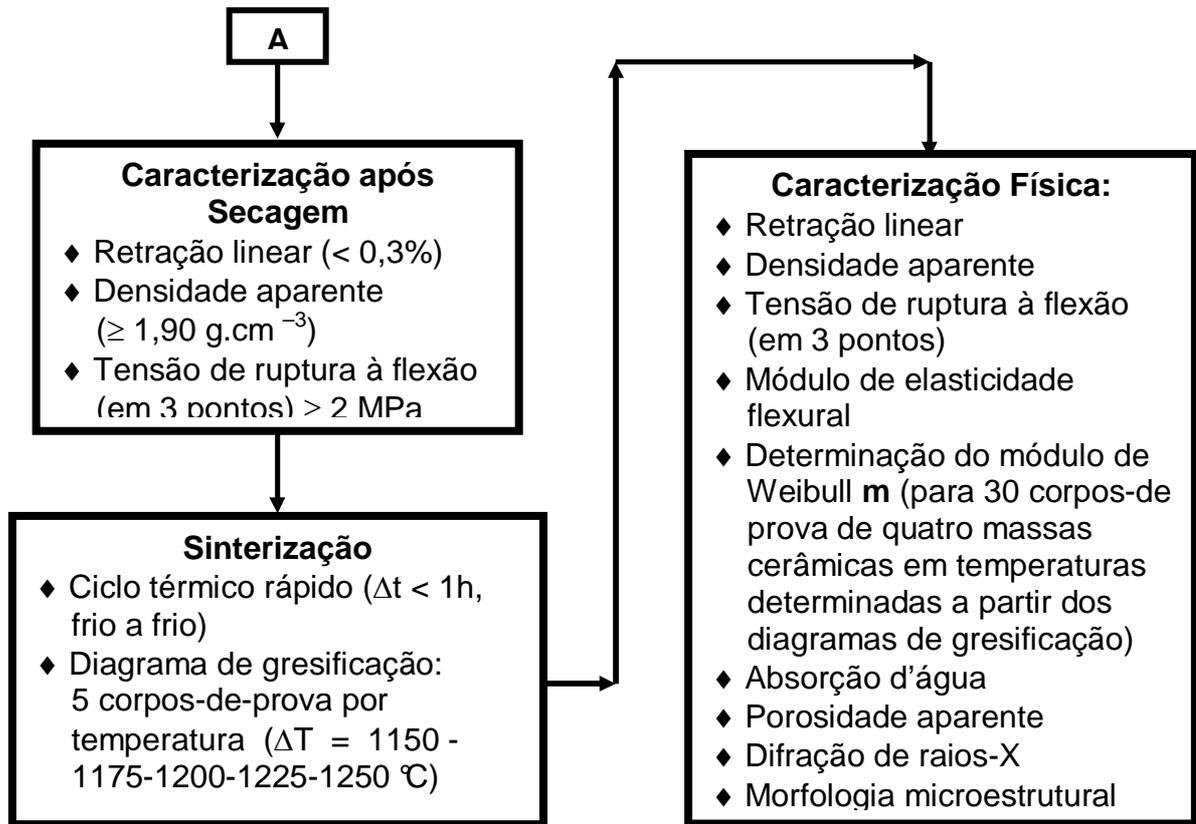


Figura 5.1 – Fluxograma geral da metodologia empregada.

5.1. Matérias-Primas

As matérias-primas plásticas utilizadas foram argilas do estado do Rio de Janeiro, especificamente dos municípios de Campos dos Goytacazes e Silva Jardim. A argila de Campos dos Goytacazes foi fornecida pela empresa São José e, a de Silva Jardim foi fornecida pela empresa Sardinha. Originalmente essas argilas são utilizadas para a produção de blocos de vedação, tijolos e telhas. No entanto, a argila de Silva Jardim também é usada por indústria de placas cerâmicas do estado do Espírito Santo.

As matérias-primas não plásticas usadas foram: feldspato sódico fornecido pela PROMINEX (Governador Valadares – MG), quartzo e talco fornecidos pela BRASILMINAS (São Paulo – SP), e resíduo casca de ovo, que foi coletado em um restaurante (O Braseirinho) e indústrias de panificação (Bouganville e Mister Pão) de Campos dos Goytacazes.

5.2. Preparação das Matérias-Primas

As matérias-primas (MP) foram submetidas à secagem a aproximadamente 150,0 °C em estufa durante 72,0 h. Em seguida, as argilas foram trituradas em britador de mandíbulas, marca MARCONI, modelo MA-4080, e cominuidas mecanicamente em moinho de bolas de aço marca Pavitest (UENF - LECIV), capacidade máxima de 14,0 kg, e frequência de rotação de 30 rpm. Nesse moinho foram necessárias 2,5 h (correspondente a 4.500 rotações) para produzir as 4,05 kg de cada argila, com tamanho de partícula inferior a 74,0 µm (# < 200 mesh; #: malha). O resíduo casca de ovo (carbonato de cálcio mais matéria orgânica residual), após a secagem, foi triturado manualmente e submetido a cominuição mecânica no mesmo moinho Pavitest. Devido a sua dureza superior a de qualquer das argilas, foi necessário um período de 4,0 h (correspondente a 7.200 rotações) para produzir aproximadamente 3,0 kg na mesma granulometria das argilas. Os procedimentos de moagem foram realizados a seco e, após esses, com subsequente peneiramento, para confirmação do tamanho de partícula inferior a 74,0 µm, as MP retornavam a estufa para que fossem mantidas secas até a próxima etapa, a saber, mistura. As demais MP (feldspato e quartzo) foram fornecidas na granulometria de trabalho, ou seja, com tamanho de partícula também inferior a 74,0 µm (< 200 mesh), conforme são fornecidas às indústrias nacional de placas cerâmicas.

5.3. Caracterização das Matérias-Primas

5.3.1. Caracterização Mineralógica

Foram realizadas as identificações dos principais minerais argilosos e não argilosos, e possíveis fases presentes nas MP, através de análise qualitativa por difração de raios-X em equipamento da marca SEIFERT, modelo ISO – DebyeFlex1001, radiação Cu-K_α e filtro de Ni. Esse equipamento pertence ao Departamento de Materiais Refratários da Escola de Engenharia de Lorena – USP, Lorena - SP.

As condições de operação do equipamento de difração de raios-X foram as seguintes: varredura $5,00 \leq 2\theta \leq 70,00$; passo de 0,05 e velocidade de contagem

de 2 s por ponto. E, para a identificação dos picos de difração foram utilizados cartões JCPDS.

Foram realizados ensaios de evolução térmica através de termogravimetria (TG) e sua derivada (TGD), e temodiferencial (TD), do resíduo casca de ovo num analisador térmico simultâneo, marca TA *Instruments*, modelo SDT-2960. As condições de operação do analisador térmico foram as seguintes: ar atmosférico, intervalo de temperatura da ambiente (~ 25,0 °C) a aproximadamente 1.150,0 °C, e taxa de aquecimento de 10,0 °C.min⁻¹.

5.3.2. Caracterização Química

A composição química das MP, com exceção da MP resíduo casca de ovo, foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X pelo Centro de Tecnologia Cerâmica – CTC (Crisciúma – SC), e apresentadas pela quantificação percentual de seus óxidos componentes. Concomitantemente com a composição química, foi mensurada a perda de massa por calcinação (perda ao fogo, PF) das MP, que foi analiticamente determinada pela seguinte expressão:

$$PF = \left| \frac{M_c - M_s}{M_s} \right| \cdot 100 \text{ (Gomes, 1986)}, \quad (1)$$

onde M_c é a massa (g) da amostra calcinada a 1.000,0 °C (permanecendo 2,0 h nesta temperatura), e M_s é a massa (g) da amostra seca a 110,0 °C durante 24,0 h.

Embora o resíduo casca de ovo não fosse utilizado diretamente, pois foi calcinado para se obter o CaO, esse resíduo foi caracterizado através de sua composição química, também por espectrometria de fluorescência de raios-X (WDXRF). Essa caracterização foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Comissão Nacional de Energia Nuclear). Assim, obteve-se um relatório de ensaios com uma análise semiquantitativa, através de métodos de parâmetros fundamentais, com erro relativo em termos de coeficiente de variação percentual inferior a 10 %.

5.4. Formulação das Massas Cerâmicas

Esta etapa do trabalho correspondeu à aplicação de dois métodos de formulação, um matemático e o outro geométrico, que se complementam, conforme foram apresentados na revisão bibliográfica.

De forma geral os métodos de formulação são muito úteis quando aplicados para verificar se é possível obter um determinado material cerâmico a partir das MP de que se dispõe, trabalhando-se, criteriosamente, com as características e propriedades dessas MP.

No caso do presente trabalho, os dois métodos supra mencionados, conjuntamente com os devidos diagramas de equilíbrio de fases, foram aplicados com o objetivo único de prever, aproximadamente, os percentuais totais dos principais óxidos formadores das fases presentes nos produtos finais. Em verdade, quando se deveria determinar, via método matemático, a quantidade proporcional das MP a ser utilizada na preparação das MC, resolveu-se estabelecê-los a partir dos intervalos de uso de MP previstos na literatura.

De acordo com os intervalos de uso de MP, previstos na revisão sobre a literatura (Tabela 3.1), foram formuladas sete massas cerâmicas, as quais foram denominadas de MC1, MC2, MC3, MC4, MC5, MC6 e MC7, cujos percentuais de MP são apresentados na Tabela 5.1. Foram fixados os teores de argila, feldspato sódico e quartzo, em 45,0, 45,0 e 10,0 %, respectivamente. Dessa forma, foi estabelecida a formulação padrão do sistema triaxial do presente trabalho. A partir dessas proporções, foram formuladas três MC, a saber, MC1, MC7 e MC2, sendo essa última, escolhida como padrão, diante das quantidades disponíveis de MP, no laboratório. Dessa forma, os 45,0 % do teor de argila da MC2 correspondeu à mistura das argilas das utilizadas nas formulações das MC1 e MC7, nas proporções de 40,0 e 60,0 %, nessa ordem. A partir da MC2, padrão,

Tabela 5.1 - Formulação das composições das massas cerâmicas (MC) em função das matérias-primas (MP).

MC	MP (% em massa)					
	Argila amarela de Campos dos Goytacazes - RJ	Argila branca de Silva Jardim - RJ	Feldspato Sódico	Talco	CaO (do resíduo de casca de ovo)	Quartzo
1	45,0	0,0	45,0	0,0	0,0	10,0
7	0,0	45,0	45,0	0,0	0,0	10,0
2	18,0	27,0	45,0	0,0	0,0	10,0
3	18,0	27,0	42,0	3,0	0,0	10,0
4	18,0	27,0	43,5	0,0	1,5	10,0
5	18,0	27,0	42,0	0,0	3,0	10,0
6	18,0	27,0	39,0	0,0	6,0	10,0

foram formuladas outras quatro MC, a saber, MC3, MC4, MC5 e MC6, nas quais buscou-se analisar o comportamento físico e a microestrutura pós-sinterização, ou seja, dos produtos finais, perante a substituição parcial do fundente, o feldspato sódico, por talco ou por óxido de cálcio (CaO). Esse último, obtido a partir da calcinação do resíduo casca de ovo (fonte de aproximadamente 94,0 % de CaCO_3 ; deve-se levar em consideração que, o resíduo casca de ovo coletado, continha matéria orgânica residual agregada). O interesse pelo CaO residiu na sua semelhança em relação ao MgO, pelo fato desses óxidos levarem a formação de eutéticos em temperaturas inferiores a situação em na qual se utiliza apenas o feldspato sódico. Também foi interesse a formação de fases mais estáveis, ou seja, de baixo coeficiente de expansão térmica. Além disso, com a substituição parcial do feldspato sódico pelo CaO, poder-se-ia minimizar a intensificação do tom mais escuro no produto final, causado pelo teor de óxido de ferro presente na argila amarela de Campos dos Goytacazes - RJ.

A presença de altos teores de CaO em argilas levam a produtos de coloração amarela. Dessa forma, evidenciou-se, com a presença do CaO nas formulações, a busca por um produto final com tonalidade diferente dos padrões resultantes de massas cerâmicas denominadas tipicamente de vermelhas.

Em plena conformidade com a literatura e, após a verificação experimental, através de estudo preliminar, e exploratório, via medidas das propriedades físicas, determinou-se que a substituição parcial do feldspato sódico por de talco seria correspondente a 3,0 % em massa.

No que diz respeito à utilização de CaO, óxido presente igualmente ao MgO (presente na composição do talco) em formulações de vidrados (esmaltes), por sua total ausência em formulações para porcelanatos, segundo a literatura, a substituição foi realizada em três percentuais. Esses percentuais de substituição do CaO foram de 1,5, 3,0 e 6,0 %. O motivo da progressão geométrica na escolha desses percentuais fundamentou-se no interesse pela verificação da possível influência da razão geométrica nas propriedades físicas e na microestrutura. Além disso, se tornaria possível uma comparação, de forma mais abreviada, com o papel do aumento do teor de MgO, pela adição de talco, conforme já era previsto na literatura. Deve-se salientar que, o aumento progressivo do teor de fundentes mais reativos na formulação, como é o caso do talco, pôde levar a diminuição das magnitudes das propriedades físicas mensuradas, e conseqüente microestrutura com porosidade mais irregular, poros angulares, característica de fase líquida de alta viscosidade.

O CaO utilizado foi obtido por calcinação do resíduo casca de ovo. A reação de calcinação corresponde a: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Utilizou-se a relação aproximada de 1.780 kJ.kg^{-1} (www.psl.bc.ca, 2005) durante duas horas, a $1.000,0 \text{ }^\circ\text{C}$, para pequenas quantidades (em torno de 10,00 g) do resíduo casca de ovo, com o objetivo de eliminar as cinzas, formada durante a calcinação devido a matéria orgânica residual presente nas cascas de ovos, como coletadas.

5.5. Preparação das Massas Cerâmicas

No presente trabalho foi utilizado o processo via seca na preparação das massas cerâmicas. Então, após preparação, secagem e caracterização das MP, e, de posse da formulação das MC, as mesmas foram preparadas obedecendo às etapas de dosagem por medida de massa, mistura e homogeneização, e granulação.

i) Dosagem por Medida de Massa

As dosagens das massas cerâmicas foram realizadas por medidas de massa numa balança digital ($\pm 10^{-2} \text{ g}$), marca GEHAKA, modelo BG2000. Essa balança foi a

mesma utilizada em todos os procedimentos de medida de massa do presente trabalho.

ii) Mistura e Homogeneização

De posse das quantidades de MP (dosagem) que compunham as MC, essas foram encaminhadas para a etapa de mistura e homogeneização por um período de 3,5 h em moinho convencional (moinho de bolas), giramoinho marca Gardelim, tipo 1A MB5 ($\approx 65,0$ rpm). Nessa etapa não foram utilizadas as bolas para que não ocorresse mais redução do tamanho de partículas. O período de 3,5 h foi considerado ótimo, após a verificação de que não ocorria a formação de pequenos aglomerados, aproximadamente esféricos, quando da agitação horizontal e manual das massas (movimento de vai-e-vem) colocadas em tabuleiros de alumínio. Esses aglomerados tinham coloração externa igual a da argila, amarela quando observado na MC1, e branca internamente, o que indicava a possível concentração de uma ou mais MP não plástica. Dessa forma, julgava-se não ter ocorrido a devida homogeneização durante o procedimento de mistura. Após a etapa de mistura e homogeneização, as massas cerâmicas foram novamente submetidas à secagem a $150,0$ °C por 72,0 h, aproximadamente. Esse período de secagem tinha fins de retirar a umidade adquirida durante o manuseio e mistura das MP e, proporcionar um período para a realização de caracterização física, como o estudo de compactação, e conformação dos corpos-de-prova.

iii) Granulação - Processo Via Seca

O procedimento de granulação foi realizado num misturador intensivo marca EIRICH, modelo R.02, com cuba de capacidade de 3 a 5 L, 42 ou 84 rpm; motor bipolar comutável (caso c), 900 a 1800 rpm, 0,92 a 1,50 kW), adaptado para microgranulador, devido ao acoplamento de um sistema de umidificação, também adaptado. O processo de mistura ocorreu de forma intensiva do tipo fluxo contra corrente.

Foi utilizado o processo via seca, que é aplicado principalmente às massas cerâmicas para produtos de base vermelha.

O procedimento de mistura intensiva foi realizado em duas etapas: inicialmente, durante 1,0 min com a MC seca e, em seguida procedeu-se a microgranulação. Nessa etapa, o sistema umedeceu as MC, em cada procedimento,

durante o primeiro minuto, no máximo, aspergindo 14,0 %, em massa (em relação a massa da MC), de água na forma de *spray*. Após cessar a colocação da água, o misturador intensivo foi mantido em operação até completar 5,0 min.

5.6. Caracterização das Massas Cerâmicas

5.6.1. Caracterização Mineralógica

i) Difractometria de Raios-X

A caracterização mineralógica para a determinação dos minerais e fases presentes nas MC foi realizada através de um difratômetro de raios-X da marca SHIMADSU, modelo Lab X XRD-6000 X-RAY DIFFRACTOMETER, tubo de Cu-K α , do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural – NEPGN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

As condições de operação do difratômetro de raios-X foram as seguintes: varredura $5,00 \leq 2\theta \leq 70,00$; passo de $0,02^\circ$, e velocidade de varredura de $2,0 \text{ }^\circ\text{.min}^{-1}$, e tempo de contagem de 0,60 s.

5.6.2. Caracterização Química

As composições químicas das MC não foram determinadas por meio de técnica experimental conforme foi realizado para as MP. Para as MC, as composições químicas foram calculadas por proporção, relacionando os percentuais das quantidades utilizadas de cada MP para a fabricação de porcelanatos, estabelecidos com base na literatura, com os percentuais dos óxidos presentes na composição química dessas MP.

5.6.3. Caracterização Física

i) Distribuição de Tamanho dos Grânulos

(Classificação por peneiramento)

A classificação de tamanho dos grânulos foi realizada por peneiramento. Dessa forma, imediatamente após a retirada das MC da cuba do equipamento adaptado para granulação, as MC foram peneiradas em malha de 20 mesh (833 μm)

para a eliminação dos grânulos muito grandes, e de outros aglomerados de formatos irregulares, formados durante a retirada da massa da cuba. Então, a quantidade que passou na peneira de 20 mesh foi novamente selecionada granulometricamente por peneiramento em equipamento da marca Pavitest, durante um período de 15,0 minutos, com frequência de 40,0 Hertz. As bitolas das malhas das peneiras utilizadas foram: 40, 60, 80, 100, 150, 200 e 325 mesh, correspondentes a 420, 246, 175, 147, 104, 74 e 43 μm , respectivamente.

Após seleção do tamanho dos grânulos, as MC foram colocadas em estufa para redução do teor de umidade a 7,0 %, em massa. E, com esse teor foram retiradas três alíquotas, das quais duas dessas foram usadas para a redução do teor de umidade a 3,0 e 0,0 %, em massa. Essas três alíquotas foram posteriormente utilizadas para o estudo de compactação. Após a retirada das alíquotas, as MC foram colocadas em sacos plásticos e depositadas em dessecadores para homogeneização do teor de umidade, para serem submetidas posteriormente à conformação.

ii) Densidade Real dos Grânulos

Essa caracterização foi realizada através do ensaio do picnômetro com líquido (água, no presente trabalho) na UENF – CCT – LECIV, em conformidade com a NBR 6508-84. Os valores das densidades resultaram de médias obtidas em três valores diferentes de temperatura. O intervalo de temperatura foi de 26,0 a 31,0 $^{\circ}\text{C}$. A massa das amostras utilizadas foi de 10,0 g, aproximadamente.

No início da realização do ensaio, o sistema picnômetro mais a amostra, com aproximadamente metade do volume do picnômetro com água destilada, foi submetido a aquecimento até a ebulição da água, para que fossem eliminadas possíveis bolhas, assim como, fosse possível a penetração desse líquido nos poros da amostra. Após essa etapa, o volume do picnômetro foi completado, e foi realizada a medida de massa exigida pelo procedimento experimental do ensaio, em três diferentes temperaturas. A equação utilizada para a determinação dos valores das densidades reais, ρ_{REAL} , em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, foi a expressão

$$\rho_{\text{REAL}} = \frac{m_{\text{AMOSTRA}}}{(m_{\text{PIC}+\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{AMOSTRA}}) - m_{\text{PIC}+\text{AMOSTRA}+\text{H}_2\text{O}}}, \quad (18)$$

onde $m_{AMOSTRA}$ é a massa (g) da MC granulada; $m_{PIC + H_2O}$ é a massa (g) do picnômetro totalmente preenchido com água destilada – os picnômetros são devidamente tarados quando limpos e secos, antes do ensaio;

$m_{PIC+AMOSTRA+H_2O}$ é a massa (g) do conjunto (ou sistema) picnômetro mais amostra, mais o volume livre no picnômetro completado com água destilada.

Deve-se levar em consideração que, embora a Equação 18 apresente em seu denominador uma expressão com parcelas correspondentes as massas mensuradas no ensaio, o resultado dessa expressão corresponde a massa de água destilada que ocupa o mesmo volume da amostra. Então, tendo sido considerado a densidade da água no intervalo de temperatura utilizado, aproximadamente igual a $1,00 \text{ g.cm}^{-3}$, estabeleceu-se $V_{H_2O} = m_{H_2O}$. Logo, o volume de água destilado correspondeu ao volume ocupado pela amostra. Determinou-se assim, pela Equação 18, a densidade das MC.

iii) Limites de Consistência de Atterberg

Foram determinados o limite de liquidez (NBR 6459-84) e o limite de plasticidade (NBR 7180-84), e, pela diferença entre eles, o índice de plasticidade. Os ensaios correspondentes à determinação desses limites, também denominados de limites de consistência (nesse caso, manter a forma), foram realizados no Setor de Caracterização de Solos da UENF – CCT – LECIV.

O índice de plasticidade indica o intervalo de teor de umidade no qual uma argila (solo) está no estado plástico. Deve-se considerar que, o modelo aplicado para a determinação desses limites, foi definido para solos. Logo, o valor desses limites determinados para as MC do presente trabalho, teve significado apenas comparativo. Justifica-se essa consideração pelo fato de que, o teor mínimo de água para que uma MC possa ser moldada e, abaixo do qual a MC estaria no estado semi-sólido (quando a massa se desmancharia ao ser trabalhada) ou sólido (absolutamente seca), é da ordem de três vezes maior, aproximadamente, que o limite superior do teor de água utilizado na preparação de massas cerâmicas pelo processo via seca, que no presente trabalho foi de 7,0 %, conforme literatura.

iv) Estudo de Compactação *versus* Teor de Umidade

A caracterização das MC através do estudo de compactação *versus* teor de umidade foi realizada em máquina universal de ensaios da marca INSTRON, modelo 5582, equipada com célula de carga para 100 kN.

Com o objetivo de determinar o teor de umidade ótima, foram realizadas prensagens uniaxiais de alíquotas de cada MC, em três teores de umidade diferentes, a saber, 0,0, 3,0 e 7,0 %, conforme citadas no tópico 3.6.3.i. A massa de cada alíquota foi de 8,50 g; valor estipulado por resultar em corpos cerâmicos compactados com altura máxima, a verde, de 7,00 mm. Esse valor leva a espessura de porcelanatos, após sinterização, de acordo com a NBR 13818. A compactação foi realizada em matriz rígida fabricada com aço liga VW-3, e pistões, inferior e superior, fabricados com aço liga AISI – 4140 temperado, com diâmetro de 26,45 mm, e projetada para a carga máxima de 30,0 ton. A pressão máxima de compactação utilizada foi de 80,0 MPa (correspondente a aplicação da força de 43.957,40 N), quando para a conformação de MC para porcelanatos são aplicadas pressões de 50,0 MPa, aproximadamente. A velocidade do pistão foi de 0,5 mm.min⁻¹.

A conformação por prensagem das massas cerâmicas foi realizada nas seguintes etapas: (a) Preenchimento do molde: as MC foram colocadas no molde por ação da gravidade, e sem qualquer concomitante vibração causada ao conjunto molde mais MC, para não ocorrer qualquer rearranjo dos grânulos, através de segregação, por exemplo. Em seguida, a superfície exposta da MC foi aplanada, e então, colocado o pistão de compactação. A intensidade do peso desse pistão (~ 3,68 N) foi desprezada por corresponder a uma pressão de compactação inferior a 10⁻² MPa; (b) Compactação da MC: foi realizada por ação uniaxial simples do pistão superior comprimido pelo travessão da máquina universal de ensaios. E, as medidas das intensidades da força aplicada, e do deslocamento do pistão, foram realizadas por um *software* de aquisição de dados (Merlin) conectado via microcomputador a máquina universal de ensaios. Através desse mesmo *software* foi controlada a velocidade e a força máxima aplicada ao pistão. Além disso, esse *software* fornece como dados os valores dos deslocamentos e das forças com o tempo.

Com esse estudo era possível determinar os valores de pressão correspondentes aos valores de densidade praticados pela indústria, a saber, de 1,89 a 2,00 g.cm⁻³ após secagem, aproximadamente (valores relacionados à conformação de MC para produtos de base branca). Além disso, pôde-se determinar o dispêndio de energia na compactação, valores esses que tornou possível inferir acerca da plasticidade, de forma comparativa, no conjunto das MC do presente trabalho.

A Equação 19 expressa a relação utilizada para o cálculo da densidade instantânea a verde (ponto a ponto), ρ_V , em g.cm⁻³, à medida que o pistão avançava:

$$\rho_V = 1,8199 \cdot \frac{m_V}{(Y_T + h_{VPC}) - Y_i}, \quad (19)$$

onde

m_V é a massa a verde do corpo cerâmico compactado, em g, medida imediatamente após o procedimento de compactação;

Y_T é o deslocamento total do pistão superior, em mm, medido pela máquina universal de ensaios;

h_{VPC} é a altura a verde pós-compactação do corpo cerâmico, em mm, medida imediatamente após o procedimento de compactação;

Y_i é o deslocamento do pistão, medido em cada instante, ou seja, ponto a ponto, à medida que o pistão superior avançava compactando a MC, com a velocidade de 0,5 mm.min⁻¹.

A constante 1,8199, na Equação 19, resulta do quociente entre 1.000 e 549,4675; onde o valor 1.000 corresponde ao fator de correção dimensional para que a unidade de ρ seja expressada em g.cm⁻³ e, o valor de 549,4675 corresponde a área da base, em mm², do corpo cerâmico compactado (igual a área do círculo correspondente a secção transversal do cilindro, ou cavidade da matriz). É importante ressaltar que foi desprezada qualquer expansão (incremento nas dimensões) sofrida pelo corpo cerâmico, imediatamente após a sua extração do molde (matriz).

Verificou-se pela Equação 19 que $\rho_{V_{\text{MÁX}}}$ foi atingida quando $Y_T = Y_i$.

v) Comportamento sob Evolução Térmica – TG/TGD/TD e Dilatometria

As MC foram submetidas a ensaios sob evolução térmica para determinar as possíveis reações, mudanças de fases e variações dimensionais. As técnicas aplicadas foram:

- Ensaio térmico gravimétrico (TG) / derivado (TGD) e térmico diferencial (TD), realizados em equipamento da marca TG/TGA SHIMADZU, modelo TGA50/DSC50, do Departamento de Química – DQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. As condições nas quais foram realizados os ensaios foram: evolução térmica da temperatura ambiente ($\sim 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $1.000,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob atmosfera ambiente (ar) e taxa de fluxo de $50,00\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$;

- Ensaios dilatométricos realizados em equipamento da marca BP ENGENHARIA, modelo BP 300 (monitorado pelo banco de dados RB 3000), do Grupo de Materiais Cerâmicos e Metalurgia do Pó – Departamento de Física Teórica e Experimental – DFTE, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As condições de realização dos ensaios foram: evolução térmica da temperatura ambiente ($\sim 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) a temperaturas que variaram de $920,0$ a $1.240,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, a depender da MC; taxa de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e $6,0\text{ min}$ na temperatura máxima (patamar de multização). Foram prensados corpos-de-prova com aproximadamente $1,0679 \pm 0,0019\text{ g}$ com pressão de $50,0\text{ MPa}$, em matriz de aço com diâmetro da cavidade de $10,00\text{ mm}$.

5.7. Conformação dos Corpos Cerâmicos - Prensagem

Inicialmente, *i. e.*, antes da conformação dos corpos cerâmicos, foi realizada a calibração da prensa, a saber, uma em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, com capacidade máxima de 30 ton , com a qual era possível efetuar apenas carregamento uniaxial simples.

A Figura 5.2 apresenta a curva de calibração da prensa utilizada na conformação dos corpos cerâmicos.

A curva real apresentada na Figura 5.2 permitiu observar que, uma dada carga lida (nominal) no instrumento de medida era inferior ao valor transmitido a MC.

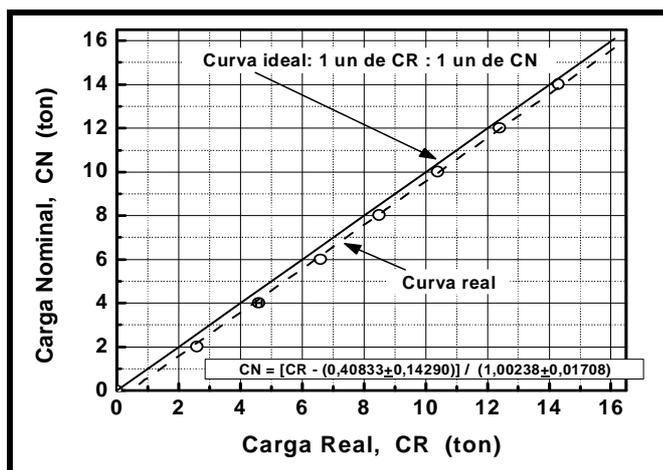


Figura 5.2 – Curva de calibração da prensa utilizada para a conformação das massas cerâmicas.

Essa diferença era de 0,41 ton. Como cada divisão da escala do instrumento de medida da carga aplicada correspondia a 3,4514 MPa, a pressão transmitida além da desejada era de 1,42 MPa, aproximadamente, o que poderia levar a um erro de aproximadamente 11,8 % no caso da pressão necessária para conformar a MC3, por exemplo.

A calibração permitiu aplicar a carga desejada para a conformação das MC. Deve ser ressaltado que, a precisão permitida pela prensa era de $\pm 0,5$ ton.

A partir da média de três seqüências de medidas de cargas, pôde-se estabelecer a relação para calibração da prensa, naquele momento, que foi

$$CN = \frac{CR - 0,40833}{1,00238}, \quad (20)$$

onde CN (em ton) foi a carga nominal (aquela lida no instrumento de medição), e CR (em ton) é a carga real, ou seja, a carga transmitida a MC.

As MC foram conformadas por prensagem em matriz e pistões fabricados com aço liga AISI 4140 temperado. As dimensões da cavidade retangular da matriz eram de 113,92 x 24,95 mm² (= 2842,304 mm²), tendo sido realizado um procedimento similar ao do estudo de compactação, do preenchimento da matriz a colocação do pistão superior. É muito importante observar que, ao atingir a carga nominal, necessária para conformação do corpo cerâmico, adicionou-se mais um terço da divisão da escala, o que correspondeu a 1,15 MPa, aproximadamente. Esse incremento de carga

representou um máximo de 2,5 % em relação a menor carga aplicada, que ocorreu para a MC3. Além disso, teve por objetivo compensar a expansão axial quando da extração do corpo cerâmico da matriz, e tentou-se evitar, ou pelo menos, minimizar a formação de trincas durante a extração do corpo cerâmico.

Os corpos cerâmicos, após extração da matriz, foram soprados com o objetivo de se eliminar as partículas de pó remanescente da MC não conformada. Essas partículas poderiam representar concentração de cargas no ensaio de ruptura à flexão. A matriz e os pistões foram pincelados, também para a eliminação dessas partículas remanescentes, que ficam ligados às superfícies metálicas por atração eletrostática. Foi observado que essas partículas, quando ligadas à superfície do pistão, marcavam a superfície do corpo cerâmico após a compactação, o que poderia levar a criação de concentradores de tensão. Então, pincelando a matriz e os pistões, entre cada procedimento, buscou-se manter as dimensões da cavidade e o coeficiente de atrito entre pistão superior e a matriz, além de ter evitado a formação de trincas durante a extração.

5.8. Secagem dos Corpos Cerâmicos

A secagem dos corpos cerâmicos foi realizada em estufa na temperatura de 150,0 °C, aproximadamente, durante 7 2,0 h, no mínimo.

Após a secagem, os corpos cerâmicos foram submetidos à avaliação por determinação de suas propriedades físicas. Utilizaram-se cinco corpos-de-prova na determinação de valores médios de cada propriedade. Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura de superfícies de fratura de alguns corpos cerâmicos para amostragem qualitativa da microestrutura resultante da etapa de conformação das MC. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi da marca Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 22 e 24 mm. Foram feitas ampliações de 50 a 500 vezes; a primeira para uma visão geral da superfície de fratura e, a segunda para detalhamento da mesma.

5.9. Avaliação das Propriedades Físicas após Secagem dos Corpos Cerâmicos

i) Retração Linear (RLs, em %): essa grandeza foi determinada de acordo com a norma MB-305 (ABNT) pela expressão

$$RLs = \left| \frac{L_s - L_u}{L_u} \right| \cdot 100, \quad (21)$$

onde L_s (em mm) foi o comprimento do corpo cerâmico, medido após o mesmo ser submetido à secagem; e L_u (em mm) foi o comprimento medido após conformação, *i. e.*, ainda com o teor de umidade para aumentar a plasticidade da MC.

Os comprimentos foram medidos com um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de $\pm 10^{-2}$ mm.

ii) Densidade Aparente (ρ_{aps} , em g.cm^{-3}): essa grandeza foi determinada pela expressão

$$\rho_{aps} = \frac{m_s}{V_{aps}}, \quad (22)$$

onde m_s (em g) representou a medida da massa do corpo cerâmico realizada após a sua secagem, e V_{aps} (em cm^{-3}) resultou do cálculo do volume a partir das dimensões do corpo cerâmico após secagem, dimensões essas também medidas com um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de $\pm 10^{-2}$ mm.

iii) Porosidade Total (ε_{Tas} , em %): essa grandeza foi calculada pela expressão

$$\varepsilon_{Tas} = \left(1 - \frac{\rho_{aps}}{\rho_{REAL}} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

onde ρ_{REAL} (em g.cm^{-3}) foi a densidade real da massa granulada, determinada pelo método do picnômetro com líquido, anteriormente descrito.

iv) Tensão de Ruptura à Flexão (σ_{rup} , em MPa): essa grandeza foi determinada usando a Equação 12, apresentada na revisão sobre a literatura.

5.10. Sinterização dos Corpos Cerâmicos

O procedimento de sinterização dos corpos cerâmicos foi realizado em um forno da marca MAITEC, modelo FSQC – 1300/3. As características desse forno são: $T_{\text{máx.}}$ de $1.280,0 \pm 0,5$ °C, termopar de platina 10 % tipo S, resistência de Kantal A1 (especial), controlador de temperatura microprocessado e controle de segurança para excesso de temperatura e quebra do termopar; resfriamento forçado e controlado; dimensões da zona de aquecimento de $0,35 \times 0,33 \times 0,15$ m³, largura, profundidade e altura, respectivamente; Isolamento térmico de fibra cerâmica pré-moldada e refratários especiais (tubos de alumina e suporte de cordierita). Esse forno foi fabricado para simulação de sinterização de revestimentos cerâmicos a rolos, teste em fritas e vernizes, teste de recepção de matérias-primas, controle de processos, desenvolvimento de massas cerâmicas, e controle de qualidade.

Após a programação, o forno executou os ciclos térmicos rápidos, em cinco temperaturas máximas (uma em cada programação), em intervalos de tempo totais superiores a 1,0 h. As cinco temperaturas máximas foram: 1.150,0, 1.175,0, 1.200,0, 1.225,0 e 1.250,0 °C. A atmosfera de sinterização foi a ambiente (ar). As etapas programadas para os ciclos térmicos, em acordo com a literatura, foram:

i) Aquecimento:

- Da temperatura ambiente (~ 25,0 °C) a 850,0 °C, com taxa de aquecimento de $85,0$ °C.min⁻¹;
- De 800 °C a 1.100,0 °C, com taxa de aquecimento de $25,0$ °C.min⁻¹;
- De 1.100,0 °C a temperatura máxima de sinterização, com taxa de aquecimento de $50,0$ °C.min⁻¹.

ii) Isoterma – Patamar da Temperatura Máxima:

- Permanência de 6,0 min na temperatura máxima de sinterização.

iii) Resfriamento:

- Temperatura máxima de sinterização a 585,0 °C, com taxa de resfriamento de $150,0$ °C.min⁻¹;
- De 585,0 a 100,0 °C, com taxa de resfriamento de $29,0$ °C.

O interesse pela utilização de cinco temperaturas máximas de sinterização estava diretamente relacionado à análise posterior da evolução das propriedades físicas, e da microestrutura em temperaturas acima de 1.100,0 °C, nas quais ocorreriam as reações de cristalização e a sinterização.

A Figura 5.3 apresenta as curvas projetadas para os ciclos térmicos rápidos de sinterização dos corpos cerâmicos, de acordo com as etapas descritas anteriormente.

Os ciclos térmicos projetados e apresentados na Figura 5.3 permitiram observar o perfeito acordo entre esses e a literatura, no tocante ao intervalo de tempo dos ciclos térmicos rápidos de sinterização de placas cerâmicas. Deve ser observado também que, esses ciclos foram projetados com a devida cautela em relação as possíveis ocorrências de transformações de fase, ou de mudanças estruturais, ou mesmo a nucleação de outras fases. Dessa forma, estabeleceu-se menor taxa de aquecimento e resfriamento em diferentes trechos dos ciclos apresentados. Por exemplo, acima de 850 °C até a temperatura máxima de sinterização, era possível ocorrer a formação de mulita primária a partir da

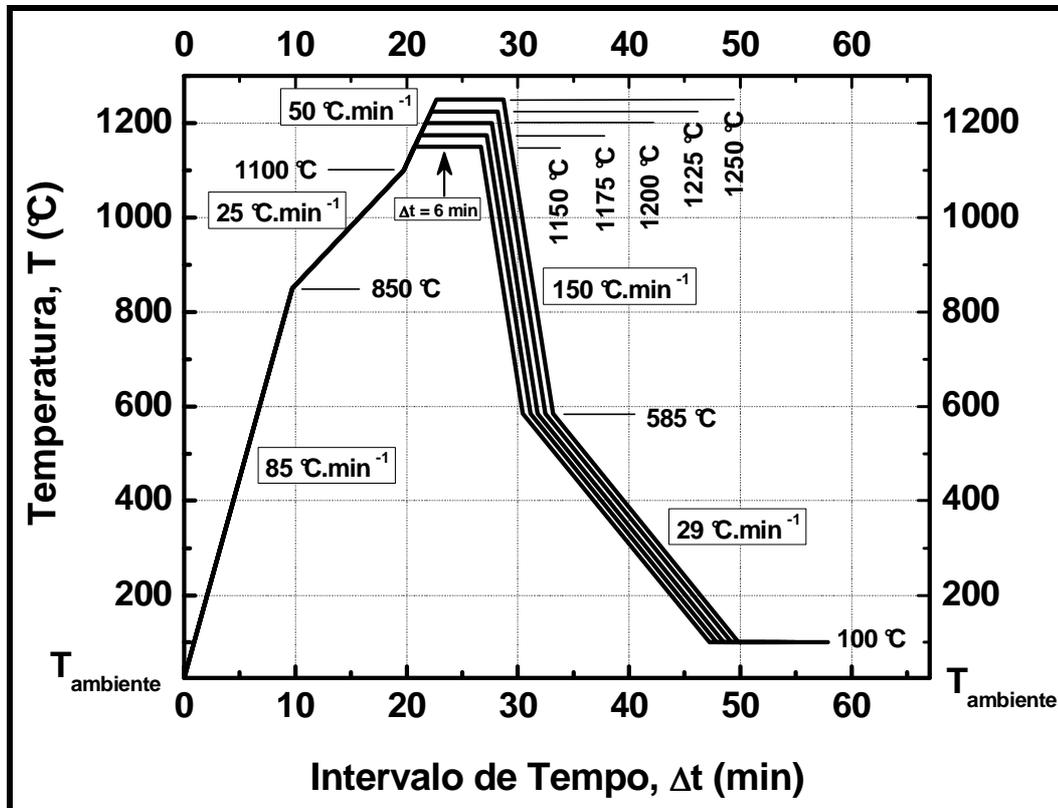


Figura 5.3 - Curvas de projeto dos ciclos rápidos de sinterização dos corpos cerâmicos.

metacaulinita e, a 573 °C no resfriamento, quando ocorre a inversão do quartzo. Nessa inversão a matriz cerâmica pode experimentar tensões devido à variação volumétrica do quartzo. No que diz respeito ao intervalo de tempo de permanência na temperatura máxima de sinterização, decerto que se tratou de um período muito pequeno, quando comparado ao necessário para que transcorram as transformações de fase completamente, ou para que se completem as reações. No entanto, esse intervalo de tempo foi estabelecido conforme a literatura e, deve estar diretamente relacionado ao tempo para que o sistema, forno mais corpo cerâmicos em processo de sinterização, entrem em equilíbrio térmico na temperatura máxima, devido à inércia térmica inerente aos equipamentos, de forma geral. Ainda assim, esse período tem contribuído tanto para a formação das fases características dos porcelanatos, principalmente para a formação das mulitas, fases importantíssimas para reforçar a matriz e conferir resistência mecânica ao produto final, como para a densificação do corpo cerâmico.

As medidas de massa e comprimento, após a sinterização dos corpos cerâmicos foram realizadas através dos equipamentos descritos anteriormente.

5.11. Avaliação das Propriedades Físicas após a Sinterização dos Corpos Cerâmicos

É importante ressaltar que, as condições iniciais do procedimento de sinterização foram as de secagem.

As definições correspondentes às grandezas que determinaram as propriedades dos corpos cerâmicos após o procedimento de sinterização são apresentadas a seguir:

i) Retração Linear (RL_{SI} , em %): essa grandeza foi determinada pela expressão

$$RL_{SI} = \left| \frac{L_{SI} - L_S}{L_S} \right| \cdot 100, \quad (25)$$

onde L_{SI} (em mm) foi o comprimento do corpo cerâmico medido após sinterização.

ii) Densidade Aparente (ρ_{apsi} , em g.cm^{-3}): foi determinada pela expressão

$$\rho_{\text{apsi}} = \frac{m_{\text{si}}}{V_{\text{apsi}}}, \quad (26)$$

onde m_{si} (em g) foi a massa do corpo cerâmico após sinterização e V_{apsi} (em cm^{-3}) foi o volume determinado a partir do produto das dimensões do corpo cerâmico, também após sinterização.

iii) Tensão de Ruptura à Flexão (σ_{rupsi} , em MPa): essa propriedade foi determinada usando a Equação 12, apresentada na revisão sobre a literatura.

iv) Módulo de Weibull (m, adimensional): essa constante foi determinada pela inclinação da curva linear esboçada nos gráficos $\ln \sigma_{\text{rupsi}}$ versus $\ln [-\ln (1 - P)]$, com $P_i = i \cdot (N + 1)^{-1}$ (Equação 17) e, i variando de 1 a 30, de 1 em 1. Dessa forma, foram determinadas as tensões de ruptura à flexão para 30 corpos cerâmicos sinterizados das massas MC1, MC2, MC3 e MC7. Para esboçar a curva, foi necessário colocar os valores de σ_{rupsi} em ordem crescente com o valor de i . A escolha das MC acima se justificou pela necessidade de caracterizar as MC que continha como matéria-prima plástica apenas um tipo de argila, a amarela (AAM) ou a branca (ABR), usadas no presente trabalho. Em seguida, decidiu-se caracterizar a MC2, por conter a mistura dessas argilas, e que foi considerada como padrão, e, considerando-se as quantidades das MP argilas, disponíveis e caracterizadas, pôde-se optar por apenas mais uma. Assim, foi escolhida a MC3 que proporcionava alguma verificação acerca da mudança na propriedade analisada pelo módulo (ou fator de forma) de Weibull, a tensão de ruptura à flexão, pela substituição parcial do fundente, e porque já se tinha alguma informação acerca do seu papel.

v) Absorção d'Água (AA, em %): o ensaio de absorção d'água ocorreu após a ruptura à flexão dos corpos cerâmicos sinterizados, em conformidade com a NBR 6480. Inicialmente, realizou-se a limpeza dos corpos cerâmicos com auxílio de um pincel, e secagem em estufa a $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h. Essa limpeza objetivou eliminar a presença de qualquer resíduo remanescente do meio ambiente que influenciasse na medida da porosidade aberta dos corpos cerâmicos a serem ensaiados. Em seguida os corpos cerâmicos foram colocados em um dessecador para que resfriassem até a temperatura ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, foram

medidas as massas secas (m_{SI}) dos corpos cerâmicos e, a próxima etapa desse ensaio foi a da imersão dos corpos cerâmicos em água destilada à temperatura ambiente de 21,0 °C, aproximadamente, durante 24,0 h. Após esse período, os corpos cerâmicos foram retirados da água e, com o auxílio de um tecido (tipo flanela) úmido, dos mesmos foi retirado o excesso de água em suas superfícies, sem que ocorresse a fricção entre os corpos cerâmicos e o tecido, e foram medidas as massas úmidas. A partir dessas medidas de massa, foi determinada a absorção d'água através da expressão

$$AA = \frac{m_{SIU} - m_{SI}}{m_{SI}} \cdot 100, \quad (27)$$

onde m_{SIU} (em g) é a massa de parte (obtida após flexão) do corpo cerâmico úmido, e m_{SI} (em g) é a massa dessa mesma parte do corpo cerâmico seco medida antes do ensaio de absorção d'água.

vi) Densidade Real dos Corpos Cerâmicos (ρ_{REAL}^{SI} em g.cm):

essa grandeza foi determinada através do mesmo procedimento experimental utilizado para a medida da densidade real dos grânulos das MC. Assim sendo, a equação usada também foi a mesma do tópico 5.6.3.ii.

A densidade real foi medida somente para os corpos cerâmicos obtidos conforme a temperatura nas quais se obteve o melhor resultado em termos de AA e σ_{rupsi} , uma temperatura e um corpo-de-prova por MC.

A preparação das amostras para o ensaio constou de maceração de aproximadamente 10,0 g dos corpos cerâmicos sinterizados. Em seguida, os pós foram submetidos a peneiramento em malha com # 150 mesh ($\varnothing = 104 \mu\text{m}$). Dessa forma, objetivou-se reduzir o efeito da porosidade fechada na medida da densidade real. No entanto, a veracidade desse efeito só pôde ser verificada após a análise qualitativa das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos, através da medida do tamanho dos poros e sua morfologia, via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A MEV foi realizada num microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 18 a 25 mm. Optou-se pelas ampliações de

200 e 500 vezes; a primeira para uma visão geral da superfície de fratura e, a segunda para detalhamento da mesma.

vii) Porosidade Aparente (ε_A , em %):

A equação para o cálculo da ε_A , também denominada de porosidade aberta, foi deduzida a partir da definição de que essa é a razão percentual entre o volume de água absorvida pela porosidade aparente e o volume aparente após a sinterização. Deve-se observar que a ε_A é uma medida que depende diretamente da temperatura da água, o que leva a relacionar essa medida com o volume de água absorvida, e não com a massa. O mesmo deveria ser considerado quando se usa a equação relacionada a norma C373-88 (ASTM), a saber,

$$\varepsilon_A = \frac{m_U - m_{SI}}{m_U - m_I} \cdot 100, \quad (28)$$

onde m_U e m_I , foram as medidas das quantidades de massas de um corpo cerâmico sinterizado úmido e imerso em água, respectivamente, também dependem da temperatura da água. Sendo assim, a porosidade aparente foi calculada a partir da equação

$$\varepsilon_A = AA \cdot \frac{\rho_{\text{apsi}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)}, \quad (29)$$

onde ρ_{apsi} foi a densidade aparente calculada pela razão entre a massa (em g) do corpo cerâmico sinterizado e seco, e o volume (em cm^3), esse último calculado a partir do produto das dimensões do corpo cerâmico sinterizado; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ foi a densidade da água destilada na temperatura (T) de 22,0 °C, que é tabelado. Então usou-se $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(22^\circ\text{C}) = 0,997992 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

viii) Porosidade Total ($\varepsilon_{\text{Tasi}}$ em %): essa grandeza foi determinada a partir da expressão

$$\varepsilon_{\text{Tasi}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{apsi}}}{\rho_{\text{REAL}}^{(SI)}} \right) \cdot 100, \quad (30)$$

Embora os valores de $\rho_{\text{REAL}}^{(\text{SI})}$ só tenham sido determinados para uma temperatura, ou seja, na que se obteve melhor resultado para cada MC, em termos das propriedades físicas exigidas pela NBR 13818, AA e σ_{rupsi} , o valor de $\rho_{\text{REAL}}^{(\text{SI})}$ foi usado para o cálculo de ε_T nas demais temperatura. Resolveu-se considerar esse valor constante, no intervalo utilizado de temperatura máxima de sinterização, que foi de 1.150,0 a 1.250,0 °C, porque não era esperado, para uma mesma composição dentre as MC formuladas no presente trabalho, nenhuma diferença em termos de reações ou de formação de fases. Além disso, verificou-se que não havia ocorrido nenhum gradiente térmico de densidade aparente superior a 0,012 g.cm⁻³.°C⁻¹, o que corresponde a um incremento de 0,03 g.cm⁻³ em 25,0 °C na elevação (discreta) de 1.150,0 a 1.175,0 °C, diminuindo nas elevações subsequentes em uma ordem de grandeza, ou mesmo tendo sido nulo.

ix) Porosidade Fechada (ε_F em %): essa foi determinada pela expressão

$$\varepsilon_F = \varepsilon_{Tasi} - \varepsilon_A \quad (31)$$

x) Densificação (δ em %): essa grandeza foi definida como

$$\delta = \frac{\rho_{\text{aps}}}{\rho_{\text{apsi}}} \cdot 100 \quad (32)$$

Analisando a Equação 32 verifica-se que a densificação é representada por um valor que diminui com o aumento da temperatura. Isso é possível devido à densidade aparente após secagem (ρ_{aps}) permanecer aproximadamente constante para cada conjunto de 25 corpos-de-prova de uma mesma MC a serem sinterizados (cinco para cada uma das cinco temperaturas máximas). E, para cada uma das sete MC do presente trabalho, a densidade aparente após sinterização aumenta com a temperatura, em cada conjunto de cinco corpos-de-prova por temperatura máxima de sinterização. Dessa forma, os valores determinados a partir da

Equação 32 representam a quanto foram reduzidos os volumes dos corpos cerâmicos após secagem, devido ao aumento da densidade aparente com a temperatura. No entanto, essa equação leva a um efeito concorrente entre as variações de volume e de massa, pois ambos diminuem. Mas, os fatores de relação entre massas, antes e após a sinterização, e de volumes, também antes (seco) e após a sinterização (sinterizado), são intrinsecamente inversos em termos de seco (s subscrito) e sinterizado (si subscrito). Sendo assim, enquanto o fator $V_{si} \cdot V_s^{-1}$ diminui, o fator $m_s \cdot m_{si}^{-1}$ é maior que um sempre, o que se deve as perdas de águas e desidroxilações, oxidação da matéria orgânica e conseqüente liberação de parte dos gases gerados — todos esses fatores dependem fortemente da permeabilidade do corpo cerâmico durante a sinterização. Logo, uma vez que a perda de massa já ocorreu totalmente (com variações desprezíveis) para as MC em desenvolvimento no presente trabalho, no intervalo de temperatura de 1.150,0 a 1.250,0 °C, pode-se ter um valor de densificação igual ou superior a 100,00 % para uma pequena redução volumétrica. Nesse caso, deve ser focada a atenção da análise dos dados na variação da medida da porosidade fechada (ε_F), ou seja, se tiver ocorrido uma diferença positiva ($\Delta\varepsilon_F > 0$) com o incremento da temperatura ($\Delta T > 0$), então, $\delta \geq 100$ %, e deve ser associada ao fenômeno do inchamento dessa porosidade durante a sinterização dos corpos cerâmicos; caso contrário, tem-se $V_{si} \cdot V_s^{-1}$ ligeiramente inferior a um, *i. e.*, pequena redução volumétrica, então, a perda de massa torna-se mais efetiva, prevalecendo sobre a perda de massa, e levando a redução da densidade. Logo, ocorrendo redução na densidade entre as condições iniciais e finais, não será considerado densificação.

xi) Módulo de Elasticidade Flexural (E_f em GPa): essa propriedade foi determinada usando a Equação 10, apresentada na revisão sobre a literatura.

A Figura 5.4 mostra a curva de calibração da deformação experimentada pela célula de carga da máquina universal de ensaios, quando da ação da força transmitida pelo travessão dessa ao corpo de prova submetido à flexão em três pontos.

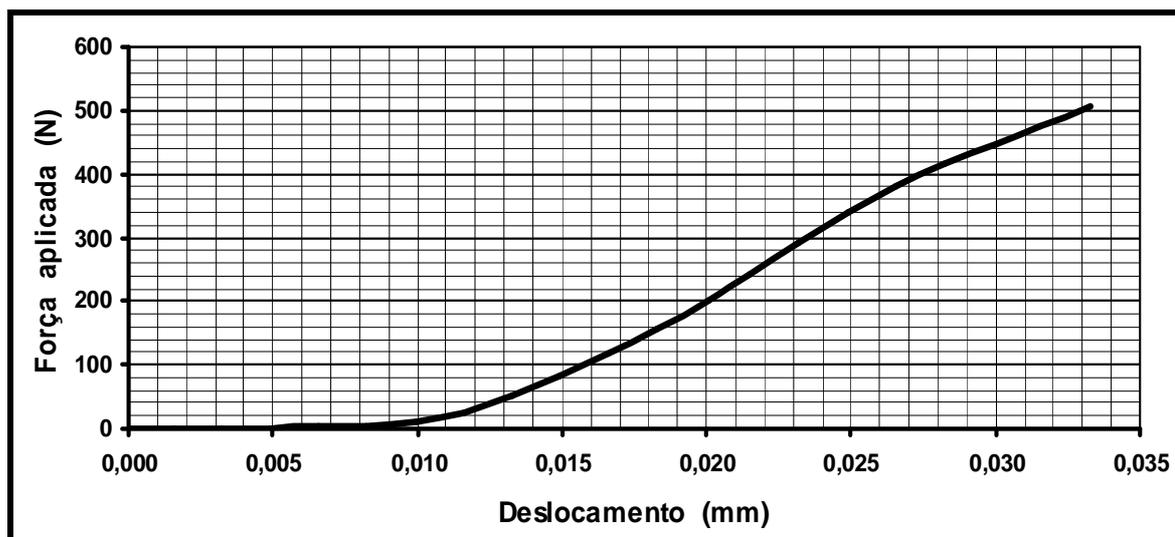


Figura 5.4 – Curva de calibração da deformação experimentalada pela célula de carga.

A curva de calibração da Figura 5.4 permitiu a correção dos valores da flecha para o cálculo do módulo de elasticidade flexural. Dessa forma, foi subtraída a deformação devido à força de reação causada pelo corpo cerâmico sinterizado sobre a célula de carga.

xii) Perda de Massa durante a Sinterização (PM_{asi} em %): essa grandeza foi determinada a partir da relação entre as massas dos corpos cerâmicos, antes e após a sinterização, como segue

$$PM_{asi} = \left| \frac{m_{si} - m_s}{m_s} \right| \cdot 100 \quad (33)$$

onde m_{si} é a massa do corpo cerâmico após a sinterização, e m_s é a massa antes da sinterização, *i. e.*, após secagem.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento experimental do presente trabalho.

6.1. Caracterização das Matérias-Primas

6.1.1. Caracterização Mineralógica

A Figura 6.1 apresenta o difratograma de raios-X da argila amarela de Campos dos Goytacazes, a matéria-prima (MP) AAM, que foi denominada como MP1. As linhas (picos) identificadas mostram que essa argila é constituída, de forma geral, dos seguintes minerais e fases: quartzo (SiO_2), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ou $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), caulinita ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), illita ($\text{K}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}^{2+}_{0,1}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) e hematita (Fe_2O_3). Observa-se que nessa argila o argilomineral predominante é a caulinita, dado o número de picos característicos presentes no difratograma.

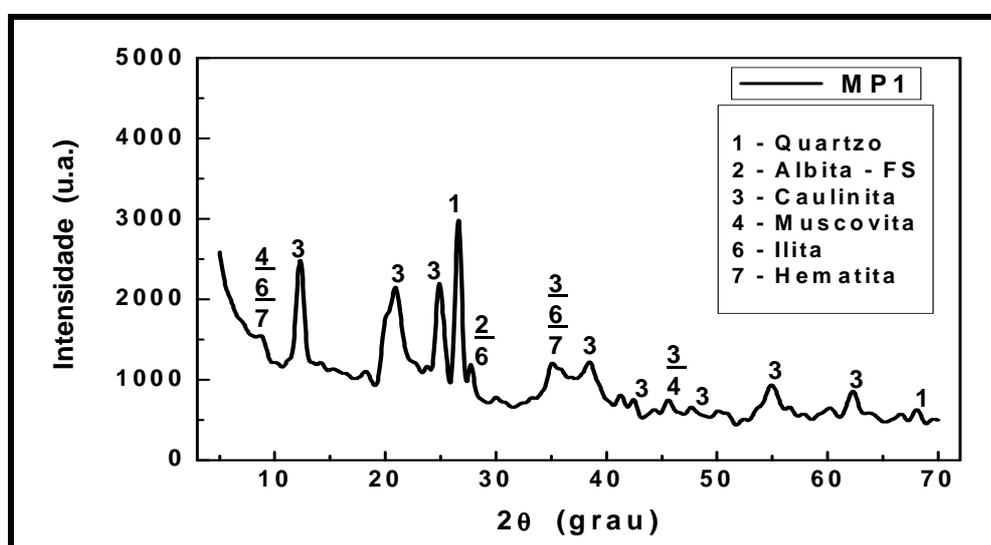


Figura 6.1 – Difratograma de raios-X da MP argila amarela - AAM (MP1).

Na Figura 6.1 também se pode observar a presença do mineral albita (feldspato sódico), característica de argilas sedimentares, que se formaram por alteração de rochas ricas em feldspato. Esse fator de formação também está associado às características de argilas ílítico-caulinítica, que levam a coloração de

tonalidade avermelhada, o que também está associado ao teor de óxido de ferro presente (Hematita). A partir dessas observações pôde-se estabelecer que a argila amarela do difratograma da Figura 6.1 tem caráter ílítico-caulinítico.

A Figura 6.2 apresenta o difratograma de raios-X da argila branca de Silva Jardim, a MP ABR, que foi denominada como MP2. As linhas (picos) identificadas mostram que essa argila é, em termos qualitativos, de constituição similar à da AAM. Qualitativamente, por conter apenas um pico de hematita, pôde-se confirmar o baixíssimo teor de óxido de ferro, justificando assim a coloração muito clara, principalmente quando comparada à argila AAM.

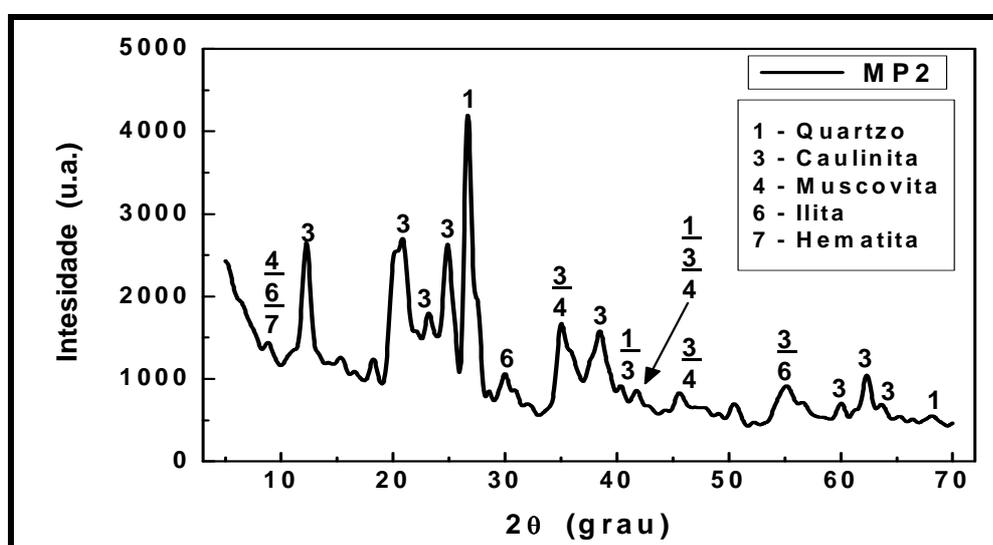


Figura 6.2 – Difratograma de raios-X da MP argila branca - ABR (MP2).

Comparando, também de forma qualitativa, o pico da caulinita de ângulo imediatamente maior do que 20° , e os picos do intervalo $35^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$, dos dois difratogramas (Figuras 6.1 e 6.2) pode-se inferir que a caulinita da argila ABR é mais bem ordenada do que a da argila AAM. Logo, o argilomineral caulinita presente na argila ABR possui um grau de cristalinidade maior do que o da argila AAM. Sendo maior a cristalinidade da argila ABR, essa é menos plástica do que a argila AAM, e leva a uma redução da nucleação e formação de mulita em sinterizações de massas cerâmicas.

Na Figura 6.3 é apresentado o difratograma de raios-X da MP feldspato sódico (FS, MP3). Os picos identificados são característicos desse mineral. Outros picos identificados, a saber, de quartzo e caulinita, representaram apenas quantidades de traços (baixíssimo teor) de impurezas. Deve ser levado em

consideração que o quartzo faz parte da estrutura cristalina do FS; e, a caulinita pode ocorrer como alteração de qualquer feldspato, durante o intemperismo químico e também hidrotermal.

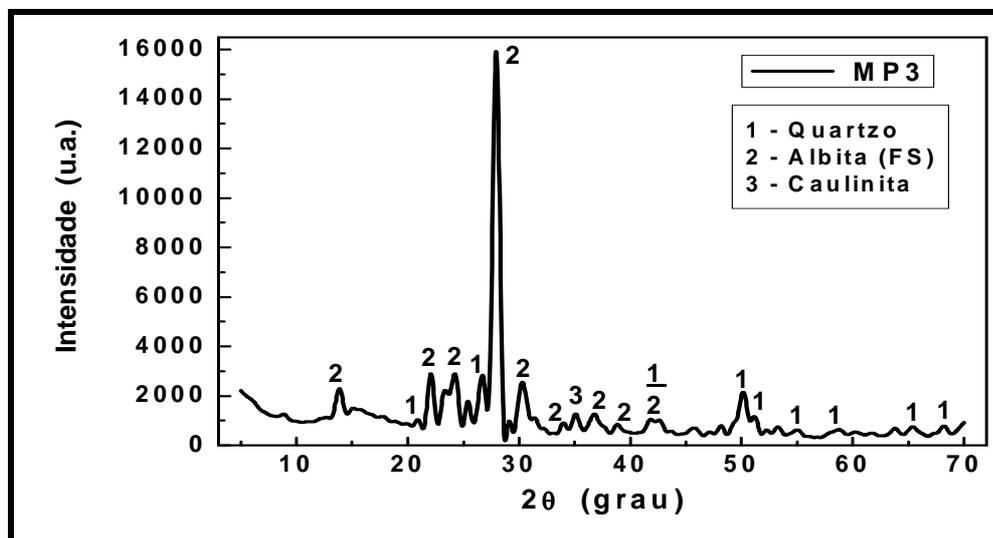


Figura 6.3 – Difratoograma de raios-X da MP feldspato sódico - FS (MP3).

De forma geral, a Figura 6.3 representa o difratograma de raios-X de um FS muito puro.

A Figura 6.4 mostra o difratograma de raios-X da MP quartzo (Q, MP4).

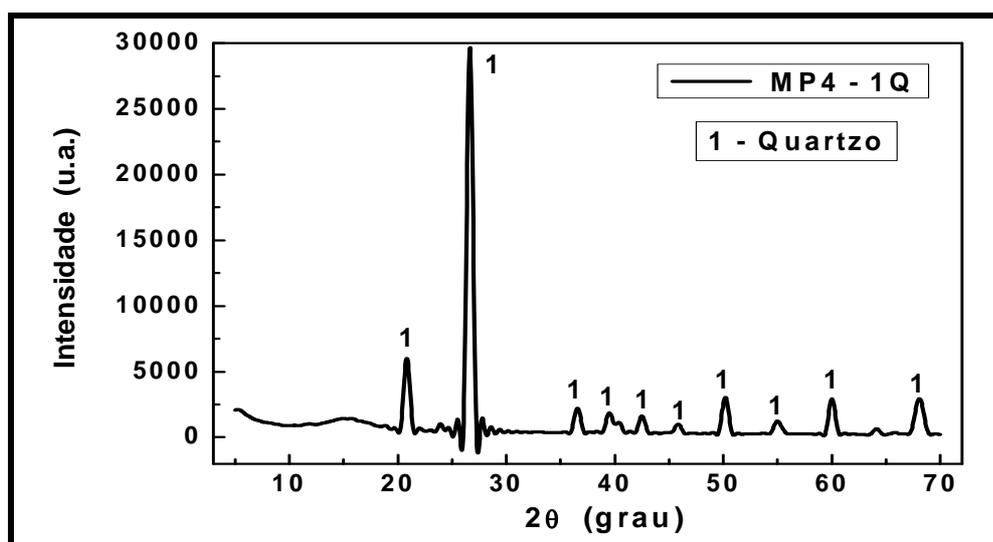


Figura 6.4 – Difratoograma de raios-X da MP quartzo - Q (MP4-1Q).

Os picos identificados na Figura 6.4 são característicos do mineral quartzo.

A Figura 6.5 apresenta o difratograma de raios-X da MP Talco.

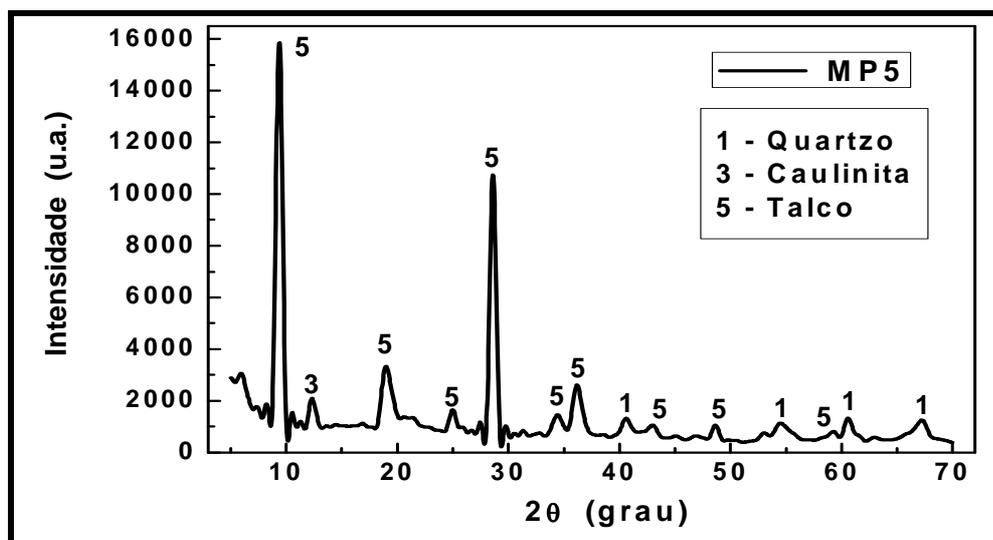


Figura 6.5 – Difratograma de raios-X da MP talco - T (MP5).

Os demais picos encontrados no difratograma da Figura 6.5, que diferem dos picos do talco, são justificados como anteriormente foram os do feldspato sódico.

Na Figura 6.6 é apresentado o difratograma de raios-X do resíduo casca de ovo.

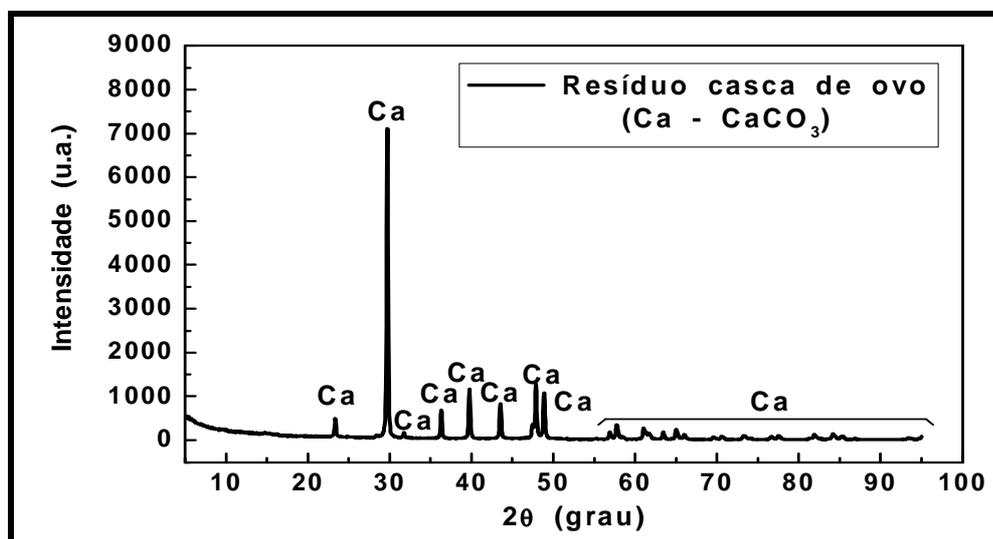


Figura 6.6 – Difratograma de raios-X do resíduo casca de ovo – CaCO_3 (Freire e Holanda, 2006).

A menos da presença da matéria orgânica, naturalmente residual após o uso do ovo como fonte alimentícia, a casca de ovo apresentou-se como calcita pura.

A Figura 6.7 mostra, *a priori*, o difratograma da MP óxido de cálcio, obtida a partir do resíduo casca de ovo, como coletado, ou seja, com a presença da matéria orgânica residual após o seu uso, por calcinação de pequenas quantidades de massa a 1.000,0 °C, durante 2,0 h.

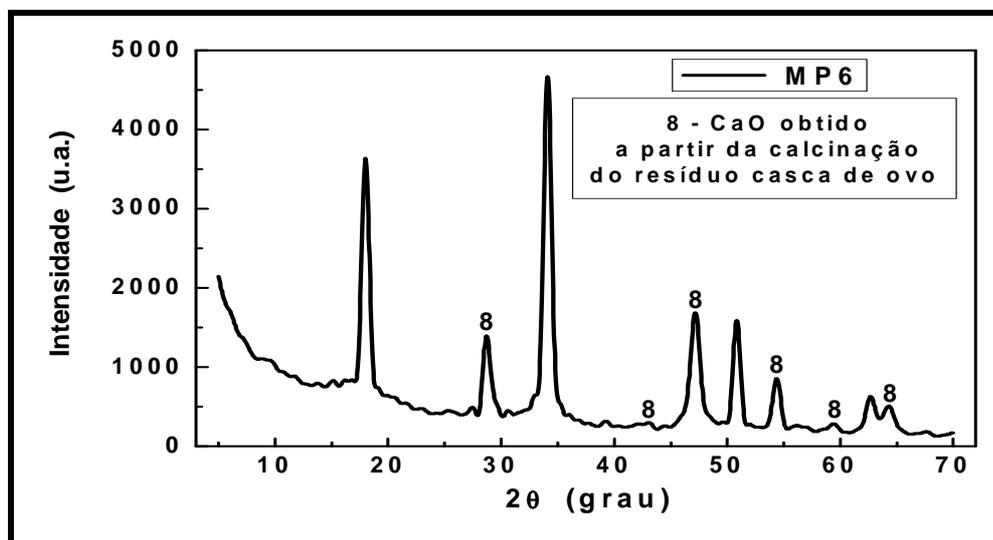


Figura 6.7 – Difratograma de raios-X da matéria-prima óxido de cálcio - CaO (MP6), obtido a partir da calcinação do resíduo casca de ovo.

Observa-se na Figura 6.7 que ainda se faz necessária a identificação de dois picos, os mais intensos. Deve-se salientar que esses dois picos não representam identificação de calcita não calcinada, pois não estão presentes no difratograma apresentado na Figura 6.6. Esses picos podem significar a presença de hidróxido de cálcio, dado o caráter higroscópico do CaO.

A Figura 6.8 apresenta as curvas TG, TGD e TD do resíduo casca de ovo.

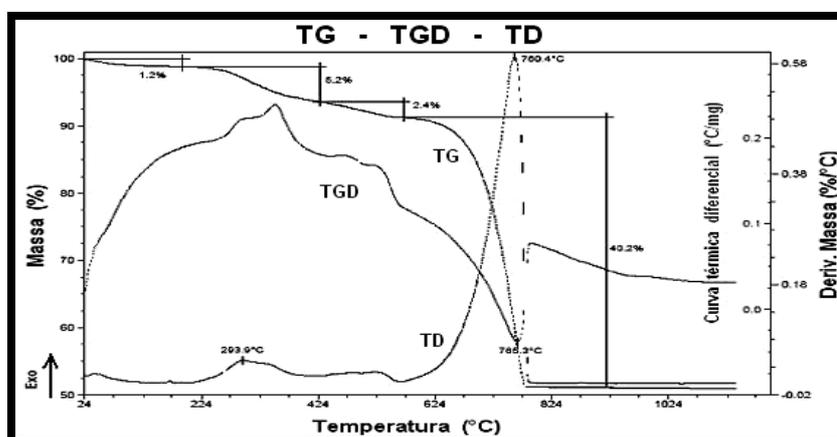


Figura 6.8 – Curvas TG, TGD e TD do resíduo casca de ovo.

As curvas TG e TGD diferem bastante, segundo a literatura, das apresentadas para uma calcita procedente de uma jazida de mineral calcário. No entanto, observou-se, comparativamente, que há coerência principalmente com respeito ao pico exotérmico na curva TD da Figura 6.8. De acordo com a literatura, uma vez que o mesmo é previsto no intervalo de temperatura de 750 a 950 °C para a emissão gasosa. Essa emissão gasosa resulta da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) para formar óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO_2). O pico exotérmico a 293,9 °C na curva TD corresponde à oxidação da matéria orgânica

Outra coerência, identificada em relação a uma calcita de origem mineral, reside na comparação da perda de massa mensurada através da curva TG do resíduo casca de ovo. Pois, para uma calcita de origem mineral essa perda de massa fica em torno de 41,0 %. Assim sendo, o valor de 49,0 % determinado pela curva TG da Figura 6.8 representa a perda de massa comum às calcitas, acrescida da perda referente à matéria orgânica residual anteriormente mencionada.

Dessa forma, deve-se realizar, posteriormente, um estudo mais aprofundado acerca da caracterização do CaO resultante da calcinação do resíduo casca de ovo. Decerto, esse estudo deverá fundamentar-se em: caracterização química para determinação da composição por fluorescência de raios-X, caracterização mineralógica e física através da difratometria de raios-X, caracterização dos comportamentos das transformações térmicas via determinação das curvas TG, DTG e TD, mais dilatométrica para avaliação das variações dimensionais. Essa proposta se justifica pelo fato do CaO ser um material importantíssimo para as composições de partida de massas cerâmicas, uma vez que o mesmo pode levar a sinterização de fases estáveis – o mesmo ocorre com a MP talco devido, principalmente à presença do MgO . O uso de CaO ou MgO em MC para porcelanato, além de proporcionar uma intensificação na magnitude das propriedades físicas, substitui parcialmente a MP de maior custo no processamento de cerâmicas gresificadas, o feldspato. E, a utilização do CaO nos materiais cerâmicos é de suma importância para o meio ambiente, posto que representa uma MP secundária. O CaO utilizado no presente trabalho foi considerado uma MP secundária por resultar do aproveitamento de um resíduo, a casca de ovo, que é gerada em grandes quantidades em todo o mundo, dado o consumo de ovos como fonte de alimento

de forma direta ou indireta (produção de massas alimentícias), e na reprodução da espécie que o gera.

Diante do exposto perante a caracterização das MP, deve-se ressaltar ainda o papel das MP que têm estruturas formadas em camadas, como os argilominerais caulinita e illita, e o mineral talco. Nesses materiais, pelo fato de serem compostos de camadas, é o grau de simetria delas, e da localização central dos grupos de hidroxilas entre as camadas, que lhes confere estabilidade térmica. Quanto maior o grau de simetria das camadas e, mais centrais forem os grupos de hidroxilas, maior será a estabilidade térmica do material. De forma geral, a estabilidade térmica de silicatos e aluminossilicatos também aumenta com a simetria das ligações e com a densidade iônica no octaedro de suas estruturas. Assim, a estabilidade térmica atinge um máximo quando o cátion central está rodeado por seis ânions. Isso se deve ao fato do número de coordenação ser uma função do raio do cátion e da deformação dos ânions oxigênio.

6.1.2. Caracterização Química

Tabela 6.1 – Composição química em função do percentual dos óxidos presentes no resíduo casca de ovo.

(% em massa)											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SO ₃	SrO	Cl ₂ O	NiO	P ₂ O ₅	P.F.	Total
0,09	0,03	0,02	50,70	0,19	0,57	0,13	0,08	0,001	0,24	47,80	99,851

A Tabela 6.1 mostra que o CaO gerado a partir da calcita, proveniente da casca de ovo com resíduos orgânicos (clara e gema), é de alta pureza. Essa afirmação fundamenta-se na consideração de que a soma dos percentuais em massa, dos óxidos da composição química do resíduo casca de ovo, excluindo teor de CaO, resultou em apenas 1,351 %. Numa aproximação para 100,00 %, desprezando-se o percentual da perda ao fogo, esse valor de 1,351 % passa a representar 2,60 %, para todos os óxidos juntos. Tecnicamente, pode-se estabelecer esse percentual como uma quantidade de traço, o que leva ao baixíssimo, portanto, desprezíveis, conteúdos presentes de cada um dos óxidos, excetuando-se o CaO. Sendo assim, esses insignificantes percentuais não

conduziriam, independente da composição de partida de qualquer MC, a nenhuma alteração de propriedades finais de um corpo cerâmico. Logo, foi atribuído 100,00 % ao teor de CaO (MP secundária) obtido a partir do resíduo de casca de ovo, conforme pode ser verificado na Tabela 6.2. Dessa forma, percebe-se que o CaO utilizado no presente trabalho foi considerado como muito puro.

A Tabela 6.2 apresenta a composição química das MP em função dos óxidos presentes. Os valores mostrados nessa tabela correspondem a percentuais em massa.

Tabela 6.2 – Composição química em função do percentual dos óxidos presentes nas MP utilizadas (Como recebida)^(a).

MP	(% em massa)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AAM^(a)	46,42	27,90	9,10	0,22	0,36	1,67
ABR^(a)	53,08	29,33	1,52	0,13	0,35	3,71
FS^(a)	69,10	18,53	0,11	0,17	9,34	1,86
Q^(a)	99,66	0,15	0,04	0,00	0,00	0,00
T^(a)	59,53	1,59	3,94	0,07	< 0,01*	< 0,01*
CaO	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
(AAM + ABR)	50,41	28,75	4,55	0,17	0,35	2,89
MP	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	P.F.	Total
AAM^(a)	0,11	1,32	0,71	0,21	11,96	99,98
ABR^(a)	0,02	1,42	0,02	0,17	10,28	100,03
FS^(a)	0,02	< 0,01*	< 0,10**	0,25	0,62	100,10
Q^(a)	0,00	0,01	0,00	0,00	0,25*** (máxima)	100,11
T^(a)	0,02	0,04	29,26	0,02	5,53	100,00
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
(AAM + ABR)	0,06	1,38	0,30	0,19	10,95	100,00

Legenda: **MP**: matéria-prima; **P.F.**: Perda ao Fogo; **AAM**: Argila (fraca e forte, 50% de cada) de Campos dos Goytacazes - RJ, **ABR**: Argila de Silva Jardim – RJ; **FS**: feldspato sódico da Prominex S.A. – MG; **Q**: quartzo da BRASILMINAS S.A. - SP; **T**: talco da BRASILMINAS S.A. - SP; **CaO**: óxido de cálcio proveniente da calcinação do carbonato de cálcio de cascas de ovos, coletadas no município de Campos dos Goytacazes; **(AAM + ABR)**: argila resultante de mistura, com 40% da AAM e 60% da ABR. A composição química da mistura da argila AAM com a ABR não resulta de ensaio determinação através de ensaio laboratorial, foi calculada.

* Valor considerado nulo, quando da aproximação do total percentual para 100,00%, para todas as MP.

** Assumiu-se valor igual a 0,05% na mesma aproximação de (*).

*** Assumiu-se valor igual a 0,14% na mesma aproximação de (*).

Na Tabela 6.2 a composição química da argila AAM é apresentada com maiores teores de sílica, alumina e óxido férrico. E, na composição da argila ABR os maiores teores são apenas os de sílica e alumina. Na argila AAM o ferro pode estar presente, provavelmente, na forma de hidróxidos como goetita ou limonita, esse último devido ao alto teor de umidade apresentado por essa argila como coletada. Para a argila ABR, devido a sua cor muito clara, por isso denominada de branca, muito provavelmente, o óxido de ferro presente nessa MP, estava associado a estrutura da illita, argilomineral presente na argila ABR, e na AAM.

Considerando a razão $(\% \text{SiO}_2) \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$ como um parâmetro indicativo do teor de argilominerais nas argilas, verificou-se que as argilas são muito similares. Pois, para a argila AAM esse valor correspondeu a 1,66 e, para a argila ABR a razão entre esses óxidos foi de 1,80, o que representou uma diferença de aproximadamente 8,43 % a mais do teor de argilominerais na argila ABR em relação a AAM. Embora tenha ocorrido um indicativo de maior teor de argilominerais em favor da argila ABR, o que poderia levar a maior plasticidade dessa em relação a AAM, deve ser levado em consideração, conforme foi discutido na caracterização física via difratometria de raios-X dessa argila, o baixo grau de cristalinidade do argilomineral caulinita da argila ABR. Dessa forma, essa argila é menos plástica do que a AAM, logo implicaria numa maior quantidade de água para a sua conformação.

Sendo os óxidos fundentes alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) e, admitindo como fundente o Fe_2O_3 , o somatório das contribuições desses óxidos resulta em 11,35 % para a argila AAM, e em 5,75 % para a argila ABR. Verificou-se que o somatório dos teores dos óxidos fundentes para a argila AAM é 1,99 vez maior do que para a argila ABR. A magnitude desse fator está diretamente relacionada ao maior teor de óxido férrico na argila AAM, que é aproximadamente seis vezes maior em relação a argila ABR. A partir desse número, que representou a magnitude do caráter fundente das MP argilosas, percebeu-se que também seria possível formular uma composição de massa cerâmica triaxial com a mistura das argilas AAM e ABR, com maior teor da segunda, dado o caráter fundente da primeira, para analisar a influência do caráter em discussão, assim como para comparar as tonalidade dos produtos finais, uma vez que a cor pode tornar-se um importante critério de seleção de um produto cerâmico.

Observados os percentuais de perda ao fogo (PF) das duas argilas, verificou-se que a PF da argila AAM é 16,34 % maior do que a PF da ABR. Esse valor reforçou apenas que, em geral, à argila com maior conteúdo de óxido férrico atribui-se maior percentuais em massa de PF, devido, principalmente, a fácil formação de hidróxidos de ferro. Ao valor da PF também estava diretamente relacionado o teor de argilominerais, pois esses são responsáveis pela perda de massa relacionada à água ligada a sua estrutura. Assim, através do valor da PF também se reforçou a maior plasticidade da argila AAM.

Analisadas as composições químicas de um universo de 27 MP plásticas, argilas e caulins, para massas cerâmicas de porcelanato, nacionais e outras sul americanas, e mais algumas européias, foi verificado que, em geral: (i) a razão $(\% \text{SiO}_2) \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$ poderia estar num intervalo de 1,00 a 2,93 %; (ii) o somatório dos óxidos fundentes poderiam estar contidos num intervalo de 1,65 a 26,70 % (esses limites correspondem a MP nacionais, com o limite inferior referente à composição de um caulim, e o limite superior referente a uma argila com alto teor de óxido férrico); e, iii) o intervalo do percentual em massa da PF teve como limites 5,78 e 13,2 %, inferior e superior, respectivamente (super caulim). Verificou-se, então, que as argilas utilizadas no presente trabalho têm características que as incluem nos intervalos apresentados. No entanto, mesmo diante de um universo de MP tão restrito, usadas ou indicadas, para a produção de porcelanato, percebeu-se quão possíveis são as variações, dado o número de variáveis (tipos de óxidos e como estão ligados para formar uma determinada MP, e a dimensão dos intervalos contínuos). Dessa forma, as características de apenas uma MP, ou de uma mistura comedida dessas, pode permitir apenas análises comparativas com outras MP usadas para o mesmo fim, que tenham composto massas cerâmicas de proporções bastante similares, e que tenham proporcionado as propriedades no produto final semelhante às pretendidas. Além disso, deve-se levar em consideração as condições de processamento, que podem levar a produtos finais com propriedades muito distintas, mesmo partindo de MP com composições e proporções de mistura muito semelhantes. Então, considerando a gama de possíveis MP plásticas, dentre argilas e caulins, presentes na crosta terrestre, torna-se difícil inferir valores como limites para a caracterização das MP.

6.1.3. Formulação das Massas Cerâmicas

O método de formulação adotado no presente trabalho corresponde a uma técnica simplista por fazer uso de apenas duas ferramentas, imprescindíveis, a saber: as análises químicas das MP utilizadas e os diagramas ternários de equilíbrio de fases correlatos, ou seja, estritamente relacionados aos óxidos majoritários, considerados principais formadores das fases desejadas no produto final.

De posse das análises químicas das MP, conjuntamente com as proporções estabelecidas na Tabela 5.1, aplicou-se o método matemático, através do qual foi possível determinar a quantidade total de cada óxido majoritário presente na composição final do corpo cerâmico.

O método matemático estabelece as quantidades, mas não garante que se atinja a composição pretendida. Daí se faz uso da ferramenta completar que é a aplicação do método geométrico, com o qual se objetiva visualizar através de triângulos de compatibilidade de fases conjugadas, contidos ou elaborados a partir dos diagramas de equilíbrio de fases, se a composição estabelecida pelo método matemático leva a formação, em equilíbrio, das fases desejadas.

A seguir são apresentados pontos fundamentados na caracterização das MP, que tratam de seus papéis na formulação a ser apresentada posteriormente. Então, de acordo com a caracterização realizada, determinou-se que:

(i) As argilas são essencialmente cauliníticas, o que as estabelece como de boa plasticidade. No entanto, existe uma presença considerável de linhas (picos) de ilita. E, da estrutura desse argilomineral deve ocorrer contribuição de óxido férrico, vindo a intensificar a cor vermelha ou marrom dos produtos finais, o que já ocorre com a temperatura mesmo sem a presença desse argilomineral; a argila AAM possui um tom amarelado devido à presença de goetita (hidróxido de ferro cuja presença somente é confirmada via difratometria de raios-X após a desidroxilação em torno de 350,0 °C, e conseqüente surgimento do óxido férrico). Pode ocorrer na argila AAM a presença de limonita, dado que os solos estratificados na região são, em geral, muito úmidos. Com o tratamento térmico, os óxidos de ferro

proporcionam intensos matizes da cor vermelha ou da cor marrom. E, quando ocorre a redução do óxido férrico a forma de tetra-óxido de ferro, ou a forma férrica composta com a ferrosa, essas de cor preta, promovem o escurecimento das cores vermelha ou marrom. Por isso buscou-se formular uma MC com a mistura das argilas AAM e ABR para verificação da influência da segunda sobre a primeira em termos de tonalidade, além das propriedades físicas.

É importante observar que as argilas utilizadas no presente trabalho não apresentam alto teor de sílica em comparação com o teor de alumina, o que se buscou compensar com a mistura de MP não plástica como o feldspato sódico e o quartzo. Sabe-se que, quanto maiores os teores de sílica e alumina, a depender do tempo e temperatura do ciclo térmico de sinterização, maiores quantidades de fase vítrea (matriz do corpo cerâmico), de mulita (apesar dessa fase receber maior contribuição para a sua formação pela transformação do argilomineral caulinita), e de fases termicamente estáveis, pela devitrificação de óxidos como o de cálcio e a magnésia;

(ii) O quartzo, um óxido ácido com elevada temperatura de fusão (~ 1710 °C), é o responsável pela estrutura, ou esqueleto, do corpo cerâmico. Dessa forma, o quartzo tem a função de garantir a integridade estrutural e controlar a estabilidade dimensional (calibre) do corpo cerâmico. Assim, o quartzo foi adicionado à mistura de MP com o objetivo de aumentar o teor de sílica livre, logo, tornaria mais pronunciada a proporção $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, e diminuiria a plasticidade do sistema (MC), associada a argila.

(iii) O feldspato (termo derivado do alemão *feld* (campo) + *spath* (pedra)) tem o papel de formador de fase vítrea por sua função fundente no sistema. Sendo sódico (albita), como o utilizado no presente trabalho, tem caráter fortemente básico devido à presença do Na_2O . O feldspato sódico (FS) sofre fusão congruente a 1090 °C. Sendo assim, esse feldspato é mais largamente usado na formulação de placas cerâmicas por formar eutético em temperatura mais baixa que o feldspato potássico (ortoclásio), que se funde de forma incongruente a 1180 °C. Então, nessa temperatura o FS já se encontra na fase líquida, e com viscosidade mais reduzida pelo avanço térmico, o que o torna mais reativo, que o potássico, por exemplo.

Obviamente, o caráter reativo aumenta com o incremento da temperatura. Em consequência, devido a magnitude da reatividade da fase líquida, e pelo caráter básico, devido a presença do Na_2O , uma maior quantidade de sílica sofrerá modificação em sua rede. Com o tempo, o aumento do teor de sílica, com rede modificada, leva ao aumento da viscosidade da fase líquida. E, quanto maior a viscosidade dessa fase, mais se reduz a retração dos corpos cerâmicos ao final do ciclo térmico. Assim, o FS proporciona a redução da retração linear de sinterização e uma maior estabilidade dimensional, mais uma vez em relação ao potássico.

É importante ressaltar que o Na_2O , assim como o MgO e o CaO , não formam rede poliédrica com o silício. Em verdade, o que ocorre é a incorporação dos cátions desses óxidos no interior da sílica modificando a rede da sílica. É igualmente importante ressaltar o papel da alumina, que também não forma rede poliédrica com a sílica, mas se torna parte da rede quando substitui o silício. Por isso, a alumina é conhecida como óxido intermediário e, os anteriormente citados, como modificadores. A sílica permite modificações por possuir uma estrutura relativamente aberta, *i. e.*, os átomos não estão densamente compactados. A sílica possui uma densidade relativamente baixa, da ordem de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.

De um ponto de vista prático, a adição de óxidos modificadores e/ou intermediários diminui o ponto de fusão e a viscosidade da fase vítrea.

(iv) O talco (T) (silicato lamelar) sofre dissolução de sua estrutura por volta de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Assim, o talco promove a formação de eutético baixando a temperatura de formação da fase líquida. Esse decréscimo da temperatura resulta na redução do consumo de energia, um fator importantíssimo para este segmento do setor cerâmico.

A contribuição química do talco se dá através das espécies sílica e magnésia, seus óxidos constituintes majoritários. No entanto, pode-se considerar que a contribuição mais importante se dá em função da magnésia, por ser um modificador da rede cristalina da sílica, reduzindo o seu ponto de fusão. É importante ressaltar que essa reatividade entre a magnésia e a sílica ocorre devido ao caráter fortemente básico da primeira, e ao caráter ácido da segunda. Devido ao alto ponto de fusão da magnésia, $2.800 \text{ }^\circ\text{C}$, não ocorre sua fusão no sistema cerâmicos em consideração.

A fase vítrea que se forma através da sílica em solução na fase líquida, possui moléculas longas e embaraçadas (entrelaçadas), em forma de cadeia. Com a presença da magnésia na fase líquida, na presença da alumina, também em solução, ocorre formação de fases, como o espinélio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; fusão congruente a 2.135°C), que se cristalizam na forma acicular e que, provavelmente aumentam a aleatoriedade dos entrelaçamentos. De forma geral, afirma-se que a formação do espinélio, que representa a devitrificação da magnésia na fase líquida, é termodinamicamente acompanhada de 5 - 7 % de expansão volumétrica. Essa expansão volumétrica pode ser justificada pela baixa densidade da fase, o que resulta da presença de espaços vazios na estrutura, devido ao arranjo entrelaçado das lamelas. O entrelaçamento das cadeias formadas contribui fortemente para o aumento da viscosidade da fase líquida, no que leva a uma redução demasiadamente rápida dos movimentos moleculares. Esses fatores, entrelaçamento de cadeias, aumento de viscosidade e redução do movimento molecular, levam a redução da retração linear ao final do ciclo de sinterização.

A substituição parcial do feldspato sódico pelo talco, em pequena quantidade em massa, conforme recomendação da literatura, leva a formação de fases devitrificadas da magnésia que possuem baixo coeficiente de expansão térmica, portanto, refratárias. Devido à cristalinidade das possíveis fases formadas, as mesmas não podem estar dispersas em grande quantidade, pois levaria a redução da resistência mecânica do corpo cerâmico como um todo.

(v) O CaO, considerado muito puro, por ter sido obtido por calcinação direta do carbonato de cálcio, que também pode ser considerado muito puro, por conter quantidades traço de óxidos diferentes do óxido de cálcio, conforme pode ser verificado pela composição química apresentada na Tabela 6.1, no tópico 6.1.2.

O CaO assume um papel similar ao do MgO em composições de partida para MC; ambos são devitrificados a partir da fase líquida, com o objetivo de formar fases termicamente estáveis, ou seja, de baixo coeficiente de expansão térmica. No entanto, deve-se levar em consideração o caráter mais básico do CaO em relação ao MgO. Dessa forma, a presença do CaO na fase líquida, torna-a mais reativa em relação a espécie ácida sílica, do que o faria o MgO. Essa maior reatividade do CaO deve-se a sua menor energia reticular, que está relacionada ao maior raio iônico do Ca^{++} em relação ao Mg^{++} , em seus óxidos correspondentes.

Como a magnésia, devido ao seu ponto de fusão muito alto, 2.580 °C, o CaO não se funde nas temperaturas de sinterização de placas cerâmicas, que são realizadas em torno de 1.200,0 °C.

Após a discussão acerca dos papéis das MP é importante destacar o papel da alumina, óxido muito necessário à formação das fases estáveis desejadas nos produtos finais. Sendo assim, a alumina é um óxido anfótero e que possui alto ponto de fusão, ~ 2.030 °C. No entanto, esse óxido se faz presente em solução na fase líquida por fusão do feldspato. Dessa forma, a alumina “livre” contribuirá para a formação de fases estáveis como a cordierita ($\alpha_{\text{cordierita}} \approx 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), quando da presença do MgO em solução na fase líquida, ou da anortita ($\alpha_{\text{anortita}} \approx 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), quando da presença do CaO, também em solução na fase líquida. Outra contribuição da alumina, agora presente no argilomineral caulinita presente na argila, é a formação de mulita primária ($\alpha_{\text{mulita}} \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), que nucleia em torno de 979 - 983 °C. A formação de mulita primária ocorre catalisada pela temperatura através de transformações estruturais acompanhadas de perda de água (537 - 545 °C), que leva a formação de metacaulinita [$2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$], mais formação de sílica amorfa, que eleva a quantidade de matriz vítrea. Deve ser levado em consideração que a metacaulinita pode levar a formação de alumina mais sílica amorfa — uma discussão em aberto. Caso essa transformação ocorra, incrementa-se os teores de alumina e de sílica amorfa em solução na fase líquida. Também deve ser levado em consideração que é termodinamicamente possível a nucleação da mulita a partir de seus compostos presentes na fase líquida, uma vez que essas espécies são anfótera e ácida, respectivamente alumina e sílica.

Diante do conteúdo anteriormente exposto, discussão e considerações como passos prévios para a formulação e, levando em consideração quantas etapas do processamento cerâmico são desprezadas, percebe-se quão complexo seria representar, exatamente, através de um método a formulação de produtos, como os cerâmicos que envolvem várias matérias-primas, cada uma composta de vários elementos. No entanto, para que fosse dada seqüência às formulações, foram feitas algumas considerações, a saber: que o equilíbrio termodinâmico seja atingido e que as reações, quaisquer que sejam, ocorram completamente.

A formulação das sete MC do presente trabalho, através do método matemático, obedeceu as seguintes etapas:

(i) Os valores (% em massa) da Tabela 6.2 foram aproximados de forma que a soma desses resulta em 100,00 %; e,

(ii) A partir das quantidades das MP e, após a análise de suas composições químicas, verificou-se que os óxidos majoritários, *i. e.*, aqueles contribuem diretamente para a formação das fases desejadas no produto final, um porcelanato, estavam estritamente relacionados ao sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Ver diagrama de equilíbrio de fases apresentado na Figura 3.19). Assim, os valores desses óxidos foram aproximados de forma que a soma resulta-se em 100,00 %, em massa. A Tabela 6.3 apresenta esses valores.

Tabela 6.3 – Percentual calculado dos óxidos majoritários das MP utilizadas, aproximados para 100,00 %.

MP	% (em massa)			
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
AAM	0,48	37,36	62,16	100,00
ABR	0,42	35,44	64,14	100,00
FS	9,64	19,11	71,25	100,00
Q	0,00	0,15	99,85	100,00
T	0,00	2,60	97,40	100,00
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00
AAM (40%) + ABR (60%)	0,44	36,16	63,40	100,00

É importante ressaltar que a opção pelos percentuais de 45,0 % de argila, 45,0 % de feldspato sódico, e 10,0 % de quartzo, o que estabelece uma proporção de 9:9:2, está prevista em intervalos de composição de MP para a fabricação de porcelanatos (base branca), e, devidamente inserida nos intervalos apresentados na Tabela 3.1. Além disso, essa proporção está próxima de 1:1, quando se leva em consideração as quantidades de MP plástica e não-plástica. De forma geral, essa última proporção rege as formulações para placas cerâmicas como o porcelanato. É importante ressaltar ainda que, até o presente, não há na literatura um produto denominado porcelanato de base vermelha. Isso acontece por questões tratadas na revisão bibliográfica, e que poderão ser retomadas num futuro próximo. De qualquer forma, a verdade é que, em se tratando de placas cerâmicas para revestimento, as indústrias ao fabricarem porcelanatos, têm buscado a semelhança à porcelana, principalmente em termos de sua microestrutura, além do fator brancura, inquestionável aos artefatos de porcelana. Dessa forma, evitou-se ao longo do tempo utilizar argilas com teor de óxido férrico superior a 3,0 %, em massa, por esse

óxido proporcionar um tom vermelho muito escuro que, associado a cor esverdeada da matriz vítrea, na qual esse óxido integra-se, leva a tonalidade de marrom muito escuro com o incremento da temperatura. Tem-se evitado também MP argilosas com altos teores de óxido férrico, quando se fabrica porcelanatos e outras placas cerâmicas esmaltadas, por esse óxido afetar os matizes desejados, além de dificultar a coloração dos suportes por adição de pigmentos às composições de partida. Deve-se levar em consideração que a cor, e sua intensidade, dos produtos cerâmicos, dependem fortemente, além da temperatura, da atmosfera de sinterização, ou seja, se essa é oxidante ou redutora.

A argila AAM utilizada no presente trabalho possuía um teor de óxido férrico superior, por um fator de três, aproximadamente, ao usual para a fabricação de porcelanatos. Então, com o objetivo de minimizar a intensidade do marrom escuro, esperada para os corpos cerâmicos sinterizados a partir da MC1, foi formulada a MC2, cuja MP argilosa representa a mistura de 40,0 % da argila AAM com 60,0 % da argila ABR, essa última utilizada na formulação da MC7.

A composição química da mistura de argilas (AAM + ABR) foi calculada a partir das composições individuais de cada uma das argilas, considerando os percentuais (proporções) estabelecidos na Tabela 5.1.

O sistema de equações a ser apresentado, representa a aplicação do método matemático para quantificar os teores totais dos óxidos majoritários, determinantes das fases desejadas no produto final para a MC1.

A formulação completa, via método matemático, para as sete MC do presente trabalho, requereria a apresentação de 28 sistemas de equações similares ao anterior, o que totalizaria 84 equações. Devido à citada semelhança, evitou-se a apresentação desses sistemas.

Na Equação 34, seguindo o mesmo raciocínio para as Equações 35 e 36, o primeiro fator de cada parcela (45,0 % nas duas primeiras, e 10,0 % na terceira) corresponde ao percentual das MP presentes na composição de partida. Esses fatores foram apresentados na Tabela 5.1. O segundo fator de cada parcela corresponde ao percentual em massa de um mesmo óxido majoritário da composição química de cada MP. No caso da Equação 34, esses valores corresponderam a: 0,48 % de Na_2O da MP argila amarela

(AAM); 9,64 % de Na₂O da MP feldspato sódico (FS); e, o fator nulo na terceira parcela significa que a MP quartzo (Q) não continha qualquer teor de Na₂O.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{O}(\%) = 0,45 \times 0,48 + 0,45 \times 9,64 + 0,10 \times 0,00 = 4,55 \quad (34) \\ \text{Al}_2\text{O}_3(\%) = 0,45 \times 37,36 + 0,45 \times 19,11 + 0,10 \times 0,15 = 25,43 \quad (35) \\ \text{SiO}_2(\%) = 0,45 \times 62,16 + 0,45 \times 71,25 + 0,10 \times 99,85 = 70,02 \quad (36) \end{array} \right.$$

\downarrow % Argila \downarrow % FS \downarrow % Quartzo
 \uparrow % Ox. MP \uparrow % Ox. MP \uparrow % Ox. MP

A indicação “% Ox. MP” apresentada abaixo do sistema de equações (Equações 34, 35 e 36) significa: valores percentuais dos óxidos majoritários apresentados na Tabela 6.3.

A Tabela 6.4 apresenta os resultados da composição química para os sistemas (Na₂O, MgO, CaO, Fundentes)-Al₂O₃-SiO₂.

Tabela 6.4 – Composição química esperada para o produto final de cada massa cerâmica para os sistemas ternários (Na₂O, MgO, CaO, Fundentes)-Al₂O₃-SiO₂.

Sistemas ternários	% em massa dos Produtos finais (aproximados para 100,00%)						
	MC1	MC7	MC2*	MC3	MC4	MC5	MC6
%Na ₂ O	4,55	4,53	4,53	4,25	4,39	4,25	3,96
%Al ₂ O ₃	25,43	24,56	24,89	24,39	24,60	24,31	23,74
%SiO ₂	70,02	70,91	70,58	71,36	69,51	68,44	66,30
Total (% em massa)	100,00	100,00	100,00	100,00	98,50	97,00	94,00
%MgO	0,45	0,04	0,20	1,17	0,20	0,20	0,19
%Al ₂ O ₃	26,26	25,53	25,80	25,22	25,49	25,17	24,54
%SiO ₂	73,29	74,43	74,00	73,61	72,81	71,63	69,27
Total (% em massa)	100,00	100,00	100,00	100,00	98,50	97,00	94,00
%CaO	0,22	0,16	0,18	0,18	1,68	3,18	6,17
%Al ₂ O ₃	26,36	25,50	25,82	25,27	25,51	25,19	24,56
%SiO ₂	73,42	74,34	74,00	74,55	72,81	71,63	69,27
Total (% em massa)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
%Fundentes	12,10	8,83	10,12	10,83	11,45	12,77	15,42
%Al ₂ O ₃	22,74	23,16	23,00	22,49	22,71	22,44	21,88
%SiO ₂	65,16	68,01	66,88	66,68	65,84	64,79	62,70
Total (% em massa)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

* Massa cerâmica de referência.

Deve ser observado na Tabela 6.4 que o total dos percentuais em massa dos óxidos referentes às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, não totalizam 100,00 %

nos sistemas ternários $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Isto se deve à substituição parcial do feldspato sódico pelo óxido de cálcio, nos teores de 1,5, 3,0 e 6,0 %, em massa, respectivos a MC4, MC5 e MC6, nesta ordem, e, pelo CaO não constar dentre os óxidos majoritários do sistema ternário desses sistemas.

Através dos resultados apresentados na Tabela 6.4, vê-se que as formulações resultaram numa média aproximada de 2,8 para a razão $(\% \text{SiO}_2) \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$.

Com o objetivo de situar comparativamente, os valores da Tabela 6.4, teóricos até este ponto, no âmbito da realidade comercial, *i. e.*, fora do ambiente acadêmico, aplicou-se o método matemático à composição química de produtos finais, porcelanatos nacionais e estrangeiros, também aproximando os teores dos óxidos majoritários para 100,00 %, em massa. Esses resultados são apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Composição química de produtos finais, nacionais, espanhóis e italianos, em função dos óxidos majoritários (% em massas aproximados para 100,00%), caracterizando o sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Adaptada de .Menegazzo, 2001).

Óxidos	% em massa dos Produtos finais (aproximados para 100,00%)							
	Nacionais Fabricante 1		Nacionais Fabricante 2		Espanhóis		Italianos	
Na₂O	3,55	2,55	2,97	2,59	5,27	5,96	5,43	4,33
Al₂O₃	19,40	20,47	22,53	22,80	20,71	22,34	18,39	18,35
SiO₂	77,05	76,98	74,50	74,61	74,02	71,71	76,18	77,31

De posse dos valores apresentados na Tabela 6.5, calculou-se a média das razões $(\% \text{SiO}_2) \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$, o que resultou no valor de 3,7 (proporção próxima de 4:1), aproximadamente. Com isso, após comparar esse valor com o calculado para a formulação do presente trabalho, pôde-se inferir que os produtos comerciais, provavelmente, têm uma maior quantidade de fase vítrea do que será atingido com a razão de 2,8 (proporção próxima de 3:1), considerando que a alumina foi, ou será, totalmente consumida na devitrificação de outras fases. Deve-se ressaltar que, a depender da natureza e quantidade da(s) fase(s) cristalina(s) formada(s), essa(s) pode(m) levar(em) a baixa(s) resistência mecânica do produto final das diversas massas.

Calculou-se, também para efeito de comparação, o valor médio do teor do Na_2O , tanto para as sete formulações do presente trabalho, como para os resultados apresentados na Tabela 6.5. Os valores determinados foram 4,4 e 4,1, respectivamente. Logo, em termos desse óxido, as massas cerâmicas aqui formuladas podem levar a produtos similares aos comerciais.

As comparações aqui apresentadas assumem um caráter apenas norteador, uma vez que se desconhece totalmente o procedimento de obtenção dos porcelanatos comerciais. No entanto, deve-se levar em consideração que o produto final desejado é o mesmo e, que essa tipologia de produto é bem definida em termos das MP utilizadas e suas características. Decerto, diante dessa situação torna-se edificante verificar que há possibilidade de mudança de paradigma, ou seja, não se enveredando pela rotineira repetição do que se tem feito, deu-se início ao abandono ao caráter típico de seguidor, uma característica dos países em desenvolvimento, em termos de tecnologia cerâmica de placas para revestimento. O comportamento de seguidor no seguimento de cerâmica foi comentado no tópico revisão bibliográfica. É certo também observar que, o presente trabalho não apresenta uma inovação em termos de tecnologia, contudo versa acerca da originalidade do desenvolvimento de um produto local e, que não há qualquer representação em termos de fabricação utilizando matérias-primas (MP) argilosas do estado do Rio de Janeiro. Não há sequer resultados de pesquisas que atestem o real potencial dessas MP em composições de MC para um produto de alto valor agregado como o porcelanato, sustentadas pela NBR 13818.

É importante ressaltar que, no método matemático utilizado para formular as MC, não foram avaliadas as influências do processo de fabricação, seja o efeito da homogeneidade da mistura das MP, seja a distribuição e o tamanho de partículas, ou o método de prensagem e a pressão de compactação, dentre outras variáveis. Além do mais, partindo de considerações muito simplificadas, como a de que o equilíbrio termodinâmico será atingido e que as reações serão completadas, faz-se necessário o uso de um método complementar, através do qual busca-se visualizar se os valores determinados e apresentados na Tabela 6.5 levam produtos factíveis. Essa visualização é realizada através do método geométrico.

O método geométrico é essencial na verificação de quais serão as fases a serem formadas num produto final. Para isso, usa-se o diagrama de equilíbrio de fases relacionado às fases principais desejadas, no qual são marcados os pontos

referentes as MP. As coordenadas desses pontos são os percentuais em massa dos óxidos majoritários que compõem as MP. Então, esses pontos são unidos por segmentos de retas formando uma poligonal fechada. Daí marca-se o ponto referente à MC formulada, resultante da combinação das MP referentes aos pontos já marcados. É óbvio que as coordenadas da MC seguem o mesmo padrão das MP, ou seja, são os percentuais em massa dos óxidos majoritários. Em seguida, pode-se obter as fases desejadas em equilíbrio à temperatura ambiente, de um dado sistema ternário, de um produto final, se o ponto referente a MC pertencer, ou estiver contido, na área da poligonal fechada das MP, e no triângulo de compatibilidade das fases (conjugadas) desejadas.

A Figura 6.9 apresenta os triângulo de compatibilidade das fases (conjugadas) do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, no qual foi esboçada a poligonal fechada triangular relativa a MP argila amarela (AAM), feldspato sódico (FS) e

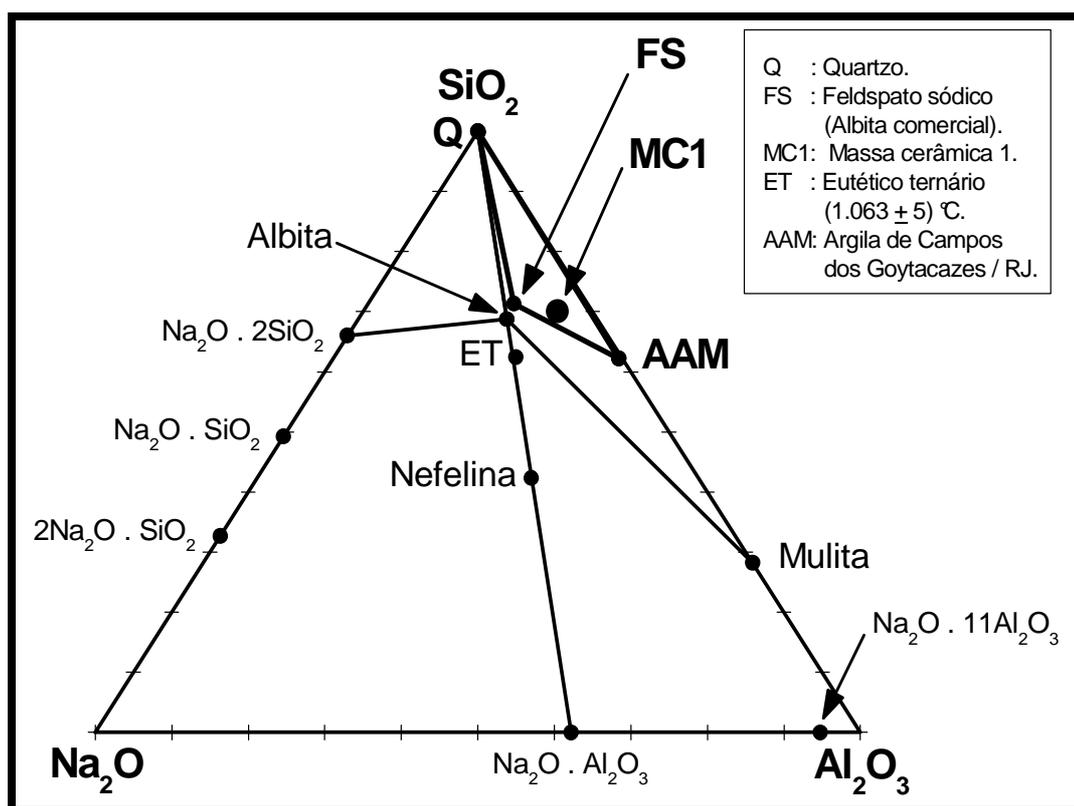


Figura 6.9 - Esboço do triângulo das matérias-primas, com indicação da composição da massa cerâmica MC1, no sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

quartzo (Q), e, no interior desse triângulo está indicado o ponto referente a MC1. Verifica-se que o ponto referente a MC1 situa-se no triângulo de

compatibilidade das fases conjugadas Albita-Mulita-Sílica. Logo, somente essas fases deveriam estar presentes, à temperatura ambiente, no produto final obtido com a composição de partida da MC1, se o ciclo térmico fosse executado em equilíbrio termodinâmico.

Deve-se observar que, como foi feito para os sistemas de equações, na Figura 6.9, com o objetivo de não ser repetitivo e, para não tornar essa figura muito carregada de traçados, representou-se apenas o triângulo das MP para a MC1. Além disso, as equações do sistema apresentado anteriormente, representam combinações lineares, cujas parcelas são fatores com pesos para os percentuais em massa; e, ambos, pesos e percentuais em massa dos óxidos majoritários totalizam 100 %. Sendo assim, se os pontos referentes as MP levam ao esboço de um triângulo, necessariamente, o ponto referente a MC estará contido na área desse triângulo.

A Figura 6.10 mostra a indicação das sete MC formuladas no presente trabalho e, que todas as MC estão situadas no triângulo conjugado Albita-Mulita-

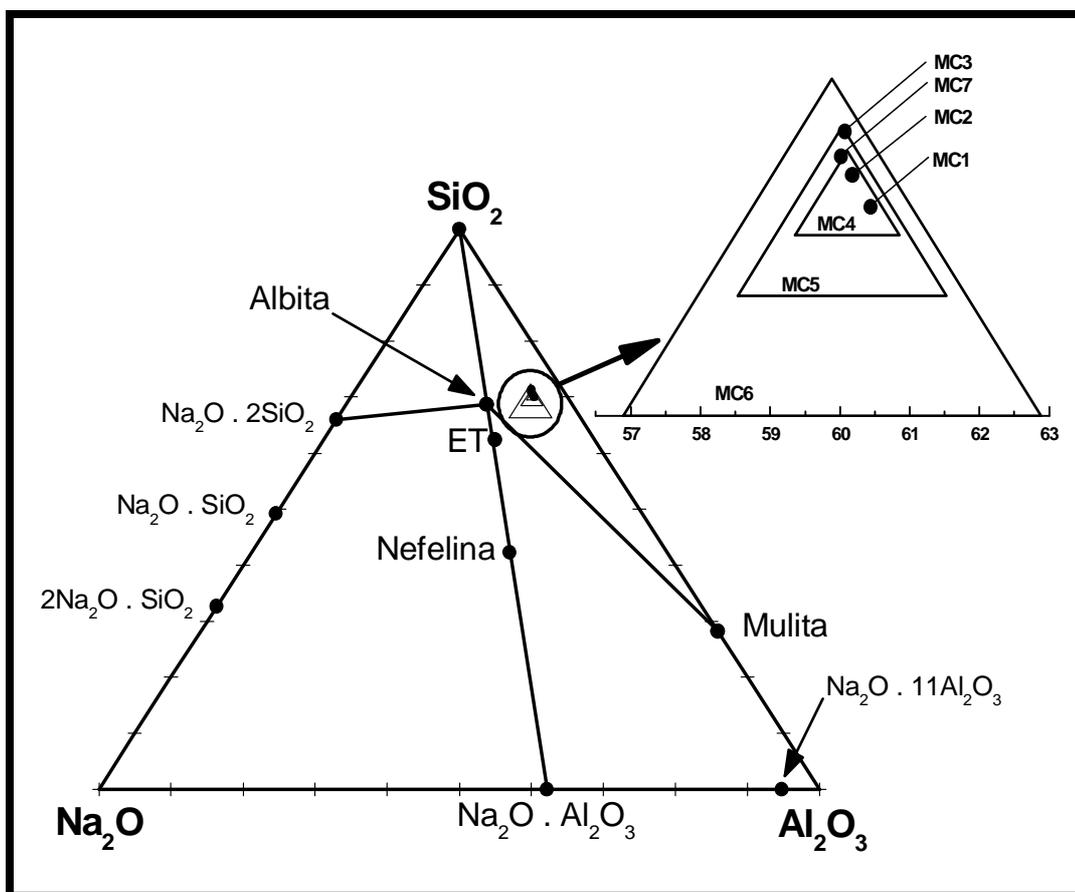


Figura 6.10 – Indicação das composições das massas cerâmicas (MC_i, i = 1,..., 7) no sistema ternário Na₂O-Al₂O₃-SiO₂.

Sílica. Deve-se ser observado que as massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, não foram representadas por pontos, mas por triângulos. Isso se deve ao fato de que, conforme comentado sobre a Tabela 6.4, a soma dos percentuais dos óxidos majoritários não totalizam 100,00 %, por ter ocorrido substituição parcial do feldspato sódico pelo óxido de cálcio, que não consta no sistema ternário da Figura 6.10. Logo, cada um desses triângulos (equiláteros) tem embutido em sua construção, que o comprimento do segmento de reta perpendicular a qualquer um dos seus lados, e que une o centro do triângulo ao lado, corresponde a um terço do percentual em massa referente à substituição do feldspato pelo óxido de cálcio. De qualquer forma, todas as composições de partida formuladas, em termos do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, deverão conter apenas as fases Albita-Mulita-Sílica.

Observando a posição dos pontos ou triângulos ao lado do triângulo mãe (ampliação) da Figura 6.10 pode-se afirmar que: a MC1 tende a apresentar um maior conteúdo de mulita em relação às massas cerâmicas MC2, MC3 e MC7, o que está diretamente relacionado à cristalinidade da caulinita, conforme comentado na caracterização física via difração de raios-X; no caso da MC7 ocorre a tendência ao maior conteúdo de sílica; a MC2 deve ter uma ocorrência intermediária, entre a MC1 e a MC7, da formação de fases; e, com a MC3, vê-se que a formulação dessa massa cerâmica leva a tendência de formação de um maior conteúdo de fase vítrea que as demais em análise e, com provável menor teor de albita remanescente no produto final, o que pode levá-la a maior estabilidade dimensional e melhor resistência mecânica. O fato da redução da albita remanescente está relacionado à substituição parcial do feldspato pelo talco. Quanto às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, se forem considerados os centros dos triângulos, vê-se que há um deslocamento para a isoplética que passa pela albita e pela mulita. Assim, pode-se inferir sobre a provável maior devitrificação de fases cristalinas para essas composições de partida, até mesmo em relação a MC3, que contém o MgO através do talco, o que se justifica pelo maior teor de óxido de cálcio nessas composições em relação ao de magnésia na MC3. A devitrificação está estritamente relacionada à presença de óxidos modificadores na fase líquida.

A Tabela 6.6 mostra os percentuais em massa das composições das fases do sistema ternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Também são apresentados nessa tabela os valores do eutético ternário do citado sistema, e os valores das massas moleculares usadas nos cálculos da presente formulação.

Tabela 6.6 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂.

Nome da fase	Fórmula	Composição (% em massa)		
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Albita	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	11,82	19,44	68,74
Mulita	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-	71,80	28,20
Nefelina	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	21,82	35,89	42,29
Silicatos de sódio	2Na ₂ O·SiO ₂	67,35	-	32,65
	Na ₂ O·SiO ₂	50,78	-	49,22
	Na ₂ O·2SiO ₂	34,03	-	65,97
Aluminatos de sódio	Na ₂ O·2Al ₂ O ₃	37,81	62,19	-
	Na ₂ O·11Al ₂ O ₃	5,24	94,76	-
Eutético Ternário (ET) (1063 ± 5 °C)		13,80	23,80	62,40
Massas moleculares (g)				
	Na ₂ O:	61,98		
	Al ₂ O ₃ :	101,96		
	SiO ₂ :	60,08		

A Figura 6.11 apresenta o esboço dos triângulos de compatibilidade no triângulo mãe do sistema ternário MgO-Al₂O₃-SiO₂. Com esse sistema ternário passou-se a considerar a magnésia como óxido majoritário em lugar do Na₂O, a fim de se analisar o efeito desse óxido na formulação das sete MC. Na presente análise, verificou-se a mesma situação identificada pela presença do CaO, quando das discussões para o sistema ternário anterior.

Vê-se, na Figura 6.11, que todas as MC estão situadas no triângulo de compatibilidade Cordierita-Mulita-Sílica. Da mesma forma, conforme foi afirmado na formulação anterior, somente essas fases deverão estar presentes, à temperatura ambiente, nos produtos finais das MC formuladas, se o ciclo térmico fosse executado em condições de equilíbrio termodinâmico.

Comparando a distribuição (posições) das MC do presente sistema ternário em relação ao anterior, é bastante evidente a aproximação das representações gráficas das MC, pontos ou triângulos, em relação ao binário Al₂O₃-SiO₂, o que se justifica pelos baixos teores de magnésia nas formulações, exceto na MC3 (Ver Tabela 6.4). Logo, de forma geral, existe a eventual maior possibilidade da formação de fases termicamente estáveis a partir da composição de partida da MC3. Essa mesma eventualidade também pode ser observada para as composições com óxido de cálcio, para os teores de 3,0 e 6,0 % em massa, caso seja considerado o

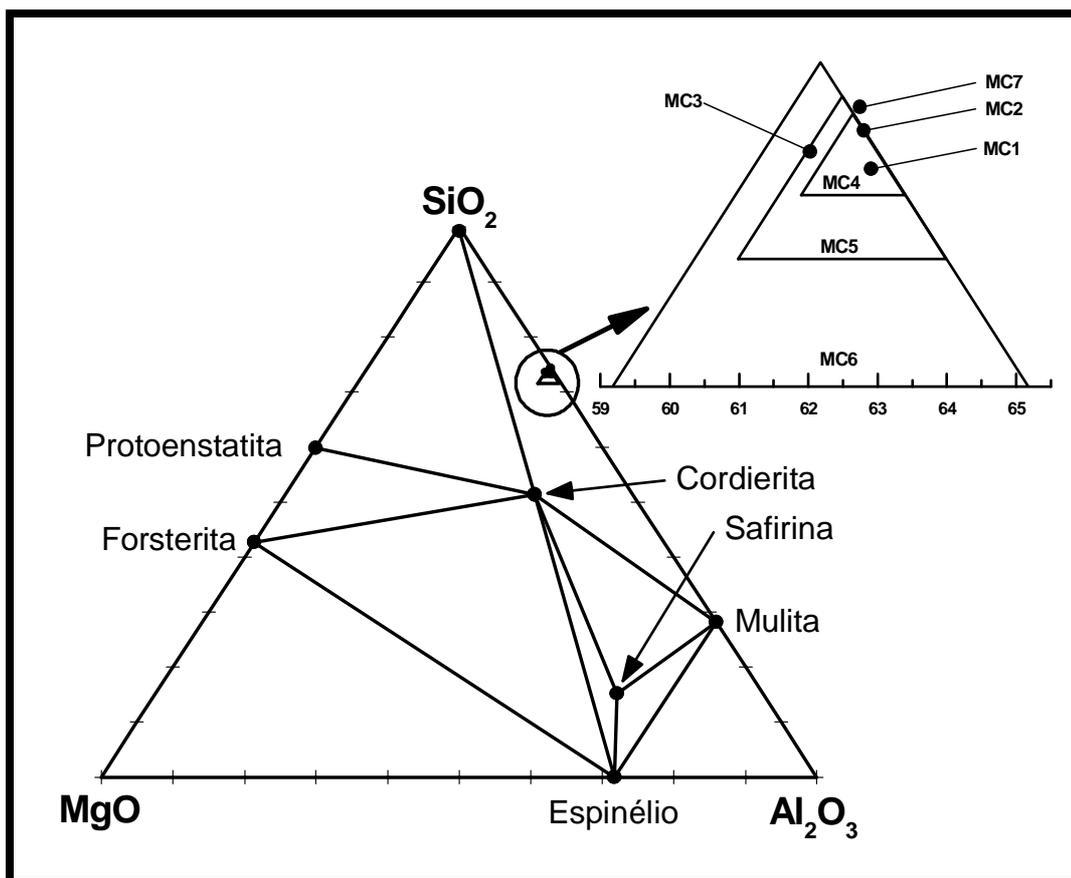


Figura 6.11 – Indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas (MCi, i = 1,..., 7) no sistema ternário MgO-Al₂O₃-SiO₂.

deslocamento dos centros de seus triângulos na direção da cordierita. Então, apenas as massas cerâmicas MC3, MC4, MC5 e MC6, obviamente devido ao aumento do teor de óxidos modificadores, CaO e MgO, em relação a MC2 (padrão), promoverão maior devitrificação, com conseqüente baixo coeficiente de expansão térmica, no que levará a menores retrações lineares dos produtos finais após a sinterização.

Deve-se ser salientado, mais uma vez, que esses triângulos representam a ausência do CaO dentre os óxidos majoritários do sistema ternário em análise, significando que, se tivesse totalizado 100,00 % através do método matemático, a representação da MC seria um ponto.

A Tabela 6.7, de forma muito similar a Tabela 6.6, mostra os percentuais em massa das composições das fases do sistema ternário MgO-Al₂O₃-SiO₂. Também são apresentados nessa tabela os valores do eutético ternário desse

sistema, e os valores das massas moleculares usadas nos cálculos da presente formulação.

Tabela 6.7 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂.

Nome da fase	Fórmula	Composição (% em massa)			
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Cordierita	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	13,78	34,86	51,36	
Safirina	4MgO·5Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	20,38	64,44	15,18	
Mulita	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-	71,80	28,20	
Silicatos de magnésio	Forsterita	2MgO·SiO ₂	57,29	-	42,71
	Protoenstatita	MgO·SiO ₂	40,15	-	59,85
Aluminato de magnésio	Espinélio	MgO·Al ₂ O ₃	28,33	71,67	-
Eutético ternário: 1355 °C (situado no interior do triângulo conjugado Protoenstatita – Cordierita - Sílica)					
Massas moleculares (g)					
	MgO:	40,30			
	Al ₂ O ₃ :	101,96			
	SiO ₂ :	60,08			

A Figura 6.12 mostra o esboço dos triângulos de compatibilidade no triângulo mãe do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂, com o mesmo objetivo com o qual foi apresentado o sistema ternário anterior com MgO. Contudo, o óxido majoritário no presente sistema ternário passa a ser o CaO, em lugar dos anteriores Na₂O e MgO, mais a alumina e a sílica. Então, o motivo da presente análise em função do óxido de cálcio reside, principalmente, na formulação das massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, que representam a substituição parcial do agente de fluxo feldspato por esse óxido, também considerado como fluxo e agente nucleante.

Na Figura 6.12 verifica-se um comportamento da distribuição discreta das MC, muito similar ao ocorrido para o sistema ternário anterior. Vê-se que, diante do presente sistema ternário, todas as composições são representadas graficamente através de pontos, pois o CaO está presente em maior ou menor quantidade em todas as MC, além de se fazer presente dentre os óxidos (localizados nos vértices do triângulo mãe) do sistema ternário. Dessa forma, pode-se retomar a Tabela 6.4 e verificar que as somas de todos os óxidos totalizaram 100,00 %, quando da aplicação do método matemático.

Deve ser observado que as composições de partida das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7 apresentam o mesmo comportamento em termos de localização (posição), que apresentaram para o sistema anterior (Figura 6.11), acrescidas agora

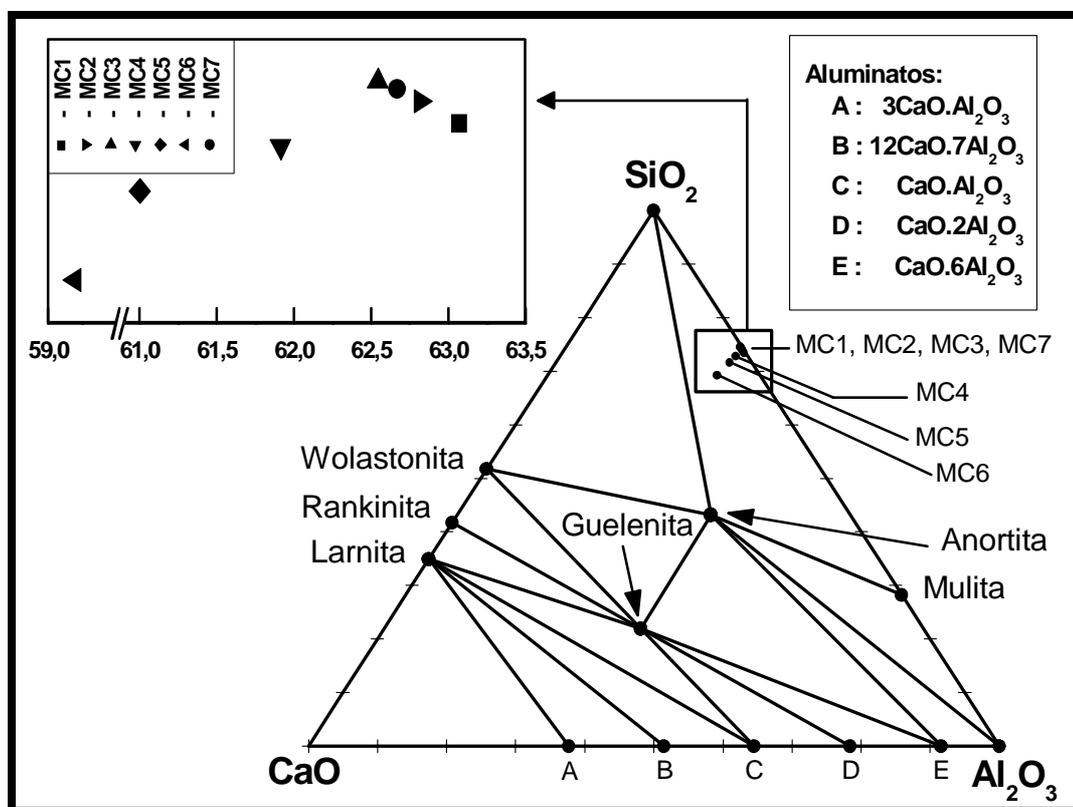


Figura 6.12 – Indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas (MCi, i = 1,..., 7) no sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂.

da MC3. Assim sendo, essas MC, segundo o sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂, tendem a um produto final basicamente composto das fases ricas em sílica e mulita. No entanto, as demais massas cerâmicas, MC4, MC5 e MC6, com a substituição parcial do feldspato pelo CaO apresentam forte tendência a devitrificação da fase anortita, cuja quantidade aumenta com o incremento do teor de CaO na composição. De forma geral, em todas as composições, segundo o triângulo de compatibilidade de fases conjugadas Anortita-Mulita-Sílica, somente essas fases deveriam estar presentes nas sete composições do presente trabalho, caso o ciclo térmico fosse executado em equilíbrio termodinâmico, condição inicial estabelecida na formulação das MC.

Observa-se, ainda no sistema ternário em discussão, uma distribuição dos pontos referentes às massas cerâmicas MC1, MC2, MC3 e MC7, aproximadamente

colinear e quase paralela a linha que une a mulita a sílica, o que se justifica pelo baixíssimo teor do CaO nessas MC. No tocante as MC com CaO em substituição ao feldspato, MC4, MC5 e MC6, observa-se um deslocamento dos pontos referentes a essas MC, com o aumento do teor de CaO, para a linha que une a sílica a anortita e, com desvio para essa última fase. Tal comportamento leva tendência à formação da fase devitrificada anortita. Assim, vê-se uma tendência de menor teor de fase vítrea, o que poderá comprometer a resistência mecânica dos corpos cerâmicos pós-sinterizados. Tal comprometimento estaria relacionado à presença de microporos associados a microtrincas, principalmente formadas durante a etapa de resfriamento do ciclo térmico. Então, quanto maior o teor de CaO maior é a possibilidade de um produto cerâmico mais cristalino e mais refratário, dados os baixos coeficientes de expansão térmica das fases formadas.

A Tabela 6.8 mostra os percentuais em massa das composições das fases do sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂. Também são apresentados nessa tabela os valores do eutético ternário desse sistema, e os valores das massas moleculares usadas nos cálculos da presente formulação.

Tabela 6.8 – Percentuais em massa da composição das fases do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Nome da fase	Fórmula	Composição (% em massa)			
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Anortita	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	20,16	36,65	43,19	
Guelenita	2CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	40,91	37,18	21,91	
Mulita	3Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	-	71,80	28,20	
Silicatos de cálcio	Larnita	2CaO·SiO ₂	65,12	-	34,88
	Rankinita	3CaO·2SiO ₂	58,34	-	41,66
	Wolastonita	CaO·SiO ₂	48,28	-	51,72
Aluminatos de cálcio		3CaO·Al ₂ O ₃	62,27	37,73	-
		12CaO·7Al ₂ O ₃	48,53	51,47	-
		CaO·Al ₂ O ₃	35,48	64,52	-
		CaO·2Al ₂ O ₃	21,57	78,43	-
		CaO·6Al ₂ O ₃	8,40	91,60	-
Eutético ternário: 1170 °C (situado no interior do triângulo conjugado Wolastonita – Anortita – Sílica)		23,0	15,0	62,0	
Massas moleculares (g)					
CaO:	56,08				
Al ₂ O ₃ :	101,96				
SiO ₂ :	60,08				

A Figura 6.13 apresenta o diagrama triaxial hipotético Fundentes- Al_2O_3 - SiO_2 . O vértice fundentes é representado pela contribuição global dos seguintes óxidos: Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e MgO . Embora os óxidos CaO e MgO possam não se fundirem, dadas as suas altas temperatura de fusão, esses dão sua contribuição devido a sua reatividade, favorecendo a nucleação quando da devitrificação. Não se fundirem representaria as suas não soluções na fase líquida ou, a não formação de eutético. Mesmo assim, tais óxidos foram considerados como fundentes, por, pelo menos, contribuir concomitantemente com os demais com a formação das fases do produto final. Os demais óxidos, MnO e P_2O_5 , foram desprezados por representarem apenas quantidades traço nas composições químicas das MP.

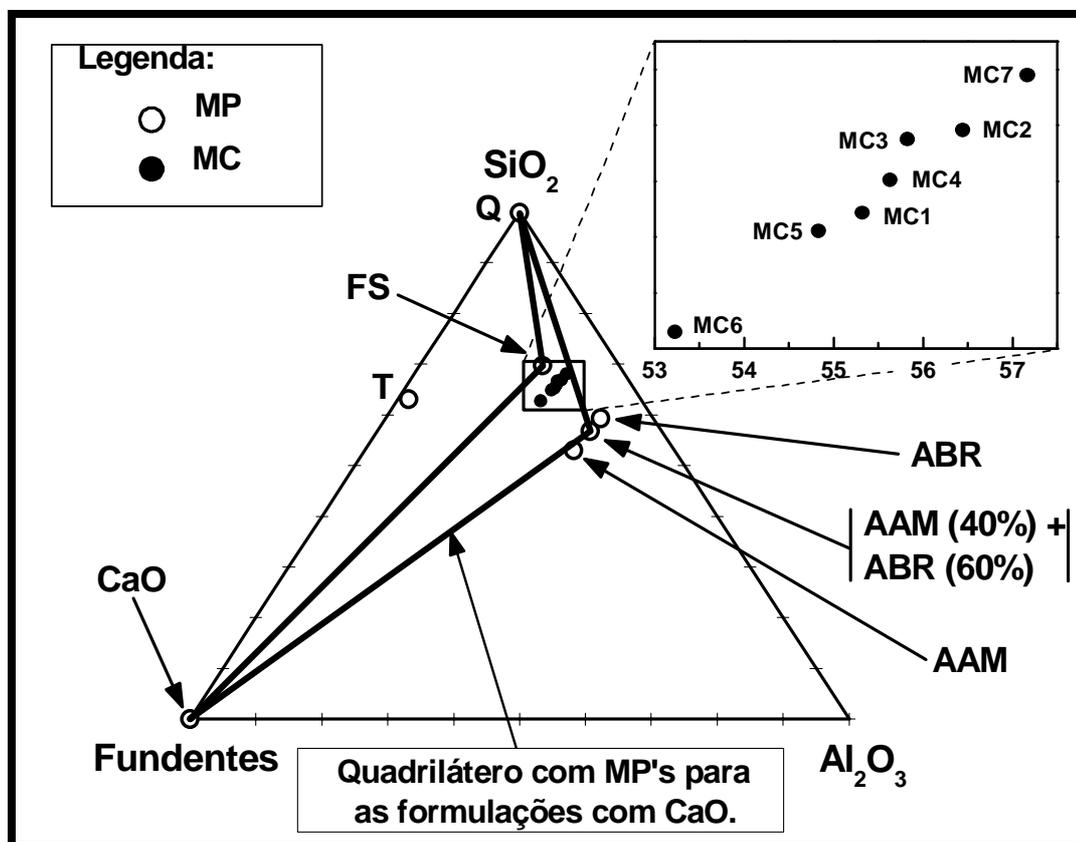


Figura 6.13 – Esboço do quadrilátero das matérias-primas {[Mistura de argilas (AAM+ABR)] – [Feldspato sódico] – CaO – quartzo}, para indicação das composições dos produtos finais referentes as massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, no sistema ternário Fundentes- Al_2O_3 - SiO_2 .

No interior do triângulo mãe da Figura 6.13 foi esboçado um quadrilátero referentes as MP para as MC formuladas com CaO . Deve-se observar que dois dos lados desse quadrilátero são segmentos de retas concorrentes no vértice fundentes.

Isso é justificado pelo fato da MP CaO compor ou, estar totalmente contida dentre os fundentes considerados. Além disso, foram demarcadas todas as MC através de pontos, uma vez que todas as composições de partida contêm CaO, o que leva a presença de todas as MC no interior desse quadrilátero anteriormente mencionado.

Através da formulação em função dos óxidos majoritários considerados como fundentes, com percentuais em massa apresentados na Tabela 6.4., é possível verificar a magnitude, provavelmente muito próxima da realidade, do caráter fundente das MC. Essa característica pode ser mais bem observada através do detalhe (canto superior direito da Figura 6.13) da distribuição dos pontos referentes às MC. Todavia, em MC como as que contêm CaO e, de forma semelhante ao comentado sobre aumento do teor de talco, pela semelhança desse óxido com o MgO, pode ocorrer um efeito reverso, o que mostraria existir teor limitante de agentes de fluxo nucleantes. Esse comportamento reverso significa a não mais ocorrência do efeito piropástico, mas baixa densificação após sinterização com intensa devitrificação de fases compostas de CaO, como poderá ocorrer com a MC6, por exemplo.

Apesar das MP talco (T), argila amarela (AAM) e argila branca (ABR), terem sido representadas, todas individualmente, no sistema triaxial da Figura 6.13, essas foram utilizadas para esboçar os triângulos ou o quadrilátero das MP, de forma ampliada, na Figura 6.14. Dessa forma, era possível discutir mais concisamente as MC que não contêm CaO como substituição parcial do feldspato sódico.

Deve-se observar, então, na Figura 6.14, os triângulos com um vértice na MP argila misturada (AAM + ABR) e, outro com vértice na MP argila AAM; todos com seus dois outros vértices nas MP feldspato sódico (FS) e quartzo (Q; praticamente SiO₂ puro). Dentre as MP argilas, a AAM, de Campos dos Goytacazes, usada para formular a MC1, possui um caráter fundente mais forte do que a ABR, de Silva Jardim, usada na formulação da MC7. Assim, a mistura dessas argilas possui um caráter fundente intermediário. A mistura de 40,0 % da argila AAM com 60,0 % da ABR foi utilizada como material plástico na composição de partida da MC2, MC adotada como padrão, ou de referência, uma vez que as demais MC3, MC4, MC5 e MC6, representam de certo modo, alteração na composição da MC2. Essa alteração pode ser considerada como uma reformulação, termo usualmente adotado na literatura. Com a reformulação busca-se estudar as mudanças de comportamento físico-mecânico a partir das alterações microestruturais causadas pela alteração da

composição de uma MC por troca de espécies químicas, ou mesmo por substituição parcial de uma espécie por outra, de maior ou menor reatividade ou, por promover maior ou menor devitrificação, por exemplo. O interesse pela alteração de uma composição de partida, seja por troca ou por substituição parcial, depende das propriedades finais desejadas do produto pretendido.

A Figura 6.14, a seguir, como ocorreu com a Figura 6.13, também contém um quadrilátero, que se deve a substituição parcial do feldspato pelo talco.

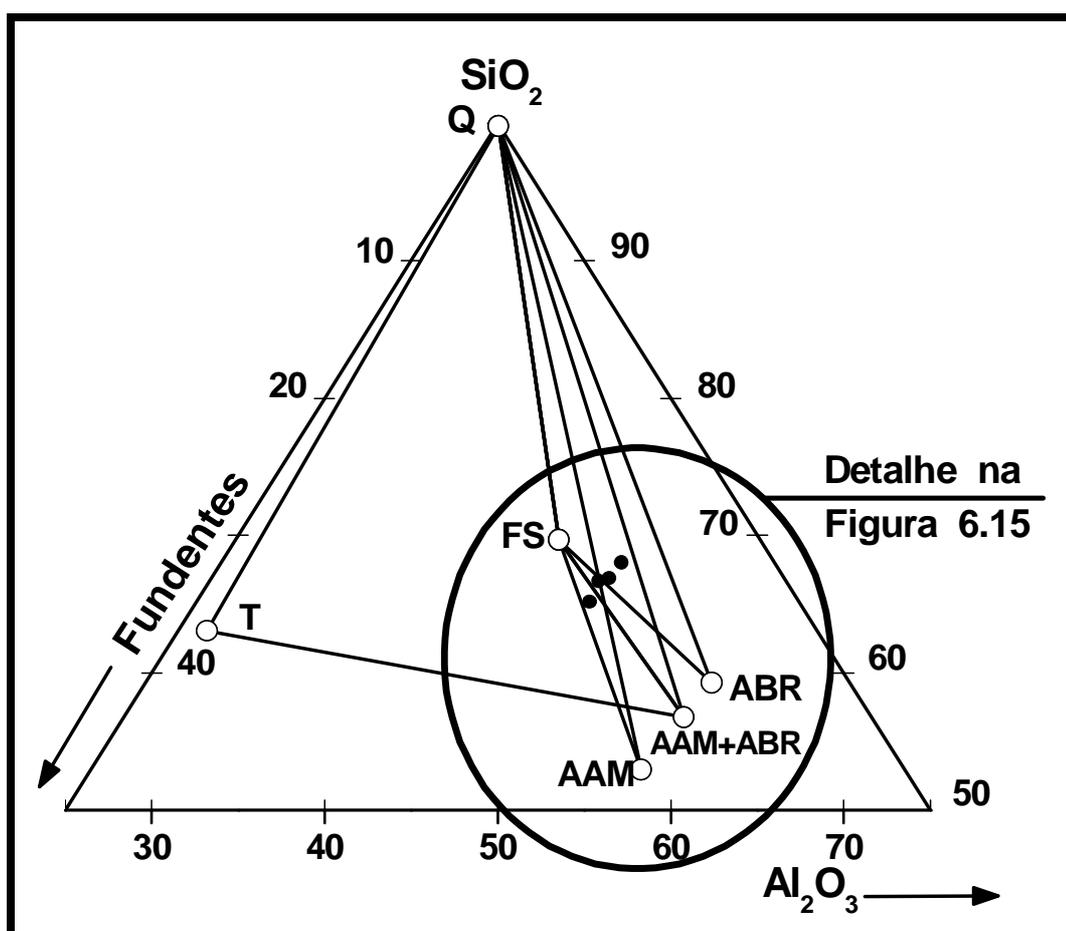


Figura 6.14 – Esboço do quadrilátero das matérias-primas {[Mistura de Argilas (AAM+ABR)] - FS (feldspato sódico) - T (Talco) - Q (Quartzo)} para indicação da composição da massa cerâmica MC3, e dos triângulos das matérias-primas {AAM - FS - Q}, {(AAM+ABR) - FS - Q} e {ABR - FS - Q} para indicação das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7, respectivamente, no sistema ternário Fundentes- Al_2O_3 - SiO_2 .

A Figura 6.15 apresenta um detalhe, com ligeira ampliação, para verificação da localização das MC em relação aos segmentos de reta (parte dos polígonos

fechados com as MP nos vértices) que delimitam a área na qual essas MC deveriam estar contidas.

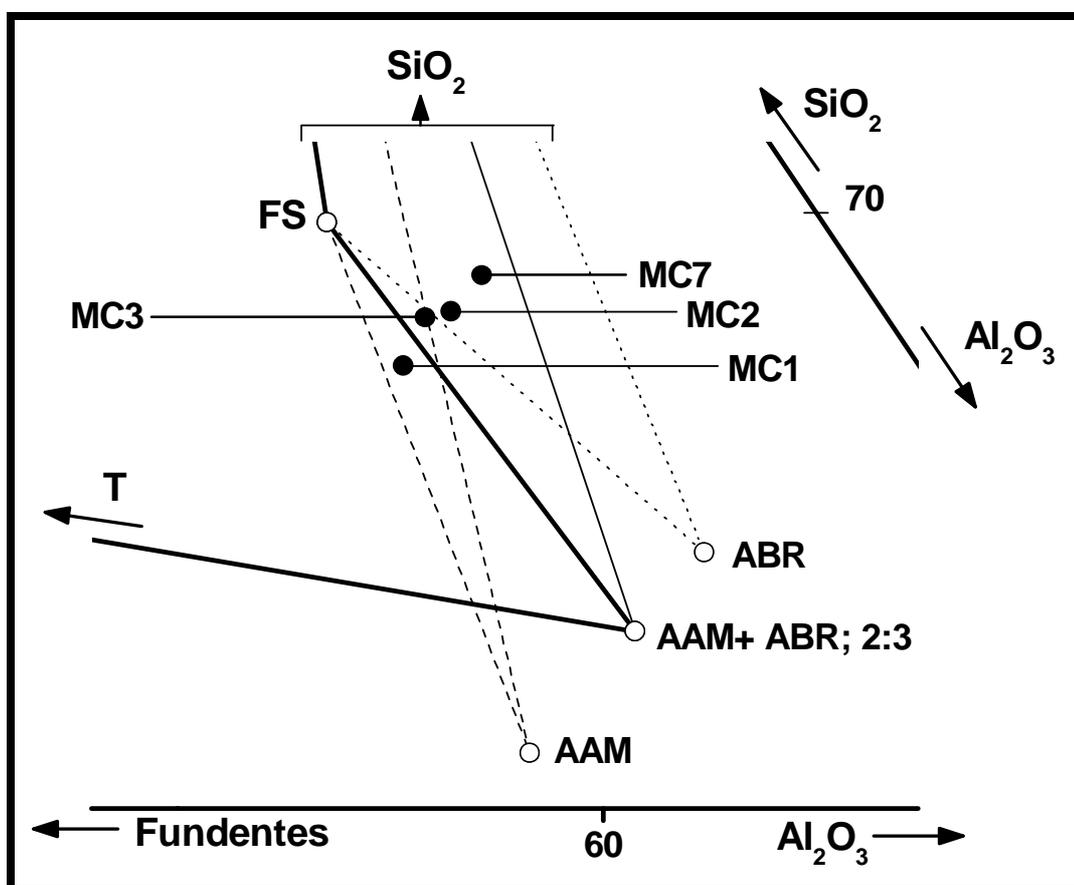


Figura 6.15 – Detalhe da indicação das massas cerâmicas MC1, MC2, MC3 e MC7.

Na Figura 6.15, é fácil de observar que o ponto referente a MC3 não pertence à área do quadrilátero cujos vértices são: [(AAM+ABR) – FS – T – Q], e, esse ponto está em lado oposto a sua esperada localização, segundo é proposta pelo método de formulação utilizado. No entanto, verifica-se que o ponto referente a MC3 está contido numa região que é contida pelo triângulo [(AAM) – T – Q]. Dessa forma, é possível afirmar que a MP feldspato sódico pode ser obtida a partir das MP correspondentes aos vértices do triângulo em análise (geometricamente, um triângulo pode conter um quadrilátero de menor área). O ocorrido, apenas uma situação geométrica decorrente do método matemático, não impediria que se desse prosseguimento com a preparação da MC3, por se considerar que, outros parâmetros como pressão de compactação e temperatura, que

não constam no procedimento de formulação adotado, poderiam levar a obtenção do produto final desejado, um corpo cerâmico gresificado, *i. e.*, com porosidade aberta nula, ou muito próxima disso, e que atendesse as propriedades físicas requeridas pela NBR 13818. Além disso, resultados preliminares de estudos exploratórios do presente trabalho (embora em MC com apenas a AAM como MP plástica, e sem microgranulação) já haviam mostrado ser possível atingir as propriedades exigidas por norma. Esse pensamento pode ser sustentado pela observação no detalhe da Figura 6.13 de que, se a substituição parcial do feldspato pelo talco tivesse sido realizada na presente formulação, o ponto referente a MC3 sofreria um deslocamento com aproximação do vértice fundente do triângulo mãe da figura mencionada.

Diante do conteúdo exposto na presente formulação, percebe-se que o método tem limitações. Dentre tais limitações pode constar o fato de que um sistema de equações não apresente solução ou, tenha infinitas soluções. Caso ocorra um desses fatos, então, torna-se imprescindível a utilização do método geométrico, um recurso meramente visual. Outra limitação, ora praticada no presente trabalho, é a de se levar em consideração apenas os óxidos majoritários, desprezando-se assim os demais óxidos e as impurezas, inclusive. No entanto, essa limitação é previamente estabelecida pelo método utilizado requerer o uso de diagramas de fases que, no máximo, limitam-se a três óxidos – os ternários. Dessa forma, torna-se impossível a previsão de outras fases, secundárias, que venham a ser formadas no produto final. Por fim, em termos de formulação, resta, após a sinterização, a devida caracterização com a identificação das fases realmente existentes e, ajustar o método de formulação através de algum método analítico de regressão, com o objetivo de minimizar os sempre presentes erros sistemáticos, inerentes aos métodos de formulação.

As composições químicas das massas cerâmicas formuladas no presente trabalho, com todos os óxidos presentes nas composições químicas reais das matérias-primas, apresentadas na Tabela 6.2, será apresentada na Tabela 6.9, quando da discussão sobre a caracterização química (Tópico 6.32), mais adiante. É importante ressaltar que as composições químicas das MC resultaram de cálculo.

6.2. Observações sobre as Massas Cerâmicas Pós-Preparadas

As massas cerâmicas, após o procedimento de granulação pelo processo via seca, estavam todas nas mesmas condições de preparação, ou seja, estavam granuladas com teor de umidade de 14,0 % em massa. No entanto, evidenciaram-se algumas características distintamente grosseiras (observações apenas visuais – a olho nu) das MC. Sendo assim, tornou-se necessário registrar essas diferenças antes de discutir a caracterização propriamente dita – determinada por métodos, que são:

A MC1 formulada com argila AAM apresentava uma textura composta de grânulos muito pequenos, algo inferior a 1,0 mm, de formatos irregulares, o que levava a uma baixíssima fluidez. Essa baixíssima fluidez foi observada, visualmente, quando da transferência da MC1, da cuba do misturador intensivo para badeiras (tabuleiros de alumínio), uma vez que a MC desmoronava em grandes aglomerados;

A MC7 formulada com argila ABR apresentou uma textura bastante diferente, uma vez que formou grânulos de formato muito próximo do esférico e, com dimensões maiores que os da massa cerâmica MC1. Os tamanhos dos grânulos da MC7 atingiram tamanho máximo de 7,0 mm. Essa massa cerâmica apresentou maior facilidade de retirada da cuba do misturador, ao ser transferida para as bandejas;

A MC2, formulada a mistura das argilas AAM e ABR, 40,0 e 60,0 %, respectivamente, apresentou uma textura mais próxima da MC1, e conseqüente maior facilidade ao ser retirada da cuba. Certamente, essa facilidade esteve relacionada à presença da argila ABR na composição de partida da MC2;

As demais MC – MC3, MC4, MC5 e MC6 – apresentaram, textura e facilidade de retirada da MC da cuba, similar a da MC1.

Devido a formação, de expressiva quantidade, de grânulos aproximadamente esférico, de diâmetro em torno de 1,0 mm, e maiores, principalmente na MC7, em relação à massa granulada total, decidiu-se realizar uma seleção de tamanho de grânulos, por peneiramento em malha # 20 mesh ($\phi = 833 \mu\text{m}$). Essa seleção inicial teve como objetivo principal retirar esses grânulos, no que levaria a diminuição da possibilidade de grande quantidade de porosidade intergranular, remanescente da compactação das MC. Independente da formulação da MC, os grânulos retidos na

malha utilizada apresentaram formatos ligeiramente irregulares, todavia, muito próximo do esférico.

É importante ressaltar que as massas cerâmicas MC2 e MC7 foram as que apresentaram maior quantidade de grânulos retidos na malha # 20 mesh. Essa quantidade retida foi similar para as demais MC, e, bastante inferior a da MC7.

Diante do acima exposto, pelo fato de ter ocorrido reduções similares da quantidade retida na peneira utilizada, para a MC3, MC4, MC5 e MC6, em relação a MC2, pode-se inferir, em princípio, que essa redução esteve diretamente relacionada à substituição parcial do feldspato pela MP talco, ou CaO. É muito importante considerar, neste ponto, que o procedimento de granulação foi o mesmo para todas as MC.

6.3. Caracterização das Massas Cerâmicas

6.3.1. Caracterização Mineralógica

i) Difractometria de Raios-X

As Figuras 6.16, 6.17, 6.18, 6.19 e 6.20, apresentam os difratogramas de raios-X das massas cerâmicas (MC) formuladas no presente trabalho. Verifica-se que, independente do tipo de massa, o argilomineral predominante é a caulinita. No entanto, o fato de não ter sido detectado picos (ou linhas) referentes ao argilomineral illita, presente nas matérias-primas (MP) argilosas AAM e ABR, está relacionado, provavelmente, ao fator de repetição do tipo de estrutura cristalina, e não à fração volumétrica. O mesmo ocorreu com outros minerais ou óxidos identificados quando da realização da difração de raios-X para as MP isoladamente, que não estão presentes no difratogramas das MC formuladas. Em outros casos, como nos difratogramas das MC com CaO, MC4, MC5 e MC6, na Figura 20, não ocorreu identificação dos picos referentes a esse óxido, mais provavelmente devido a sua fração volumétrica em cada uma das MC. No entanto, também pode não ter ocorrido a identificação dessa espécie química devido ao baixo fator de repetição ou, pela superposição de picos de outros materiais presentes nas MC. Essa repetição está associada a cristalinidade, ou a facilidade de orientação de uma determinada fase, como o quartzo, por exemplo.

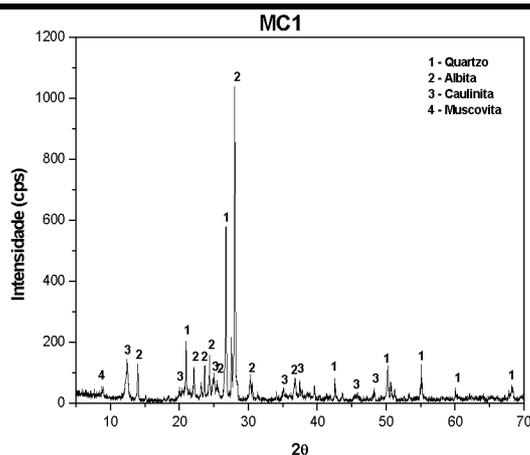


Figura 6.16 – MC1.

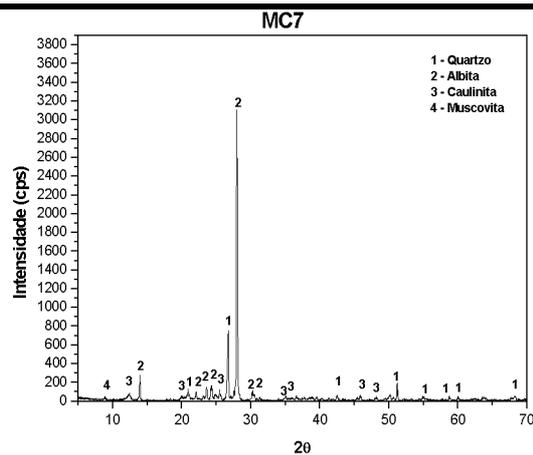


Figura 6.17 – MC7.

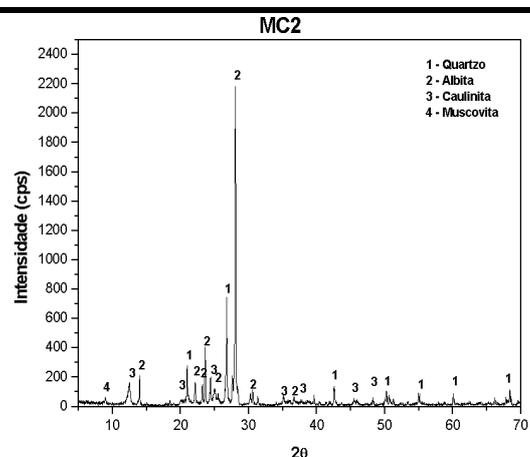


Figura 6.18 – MC2.

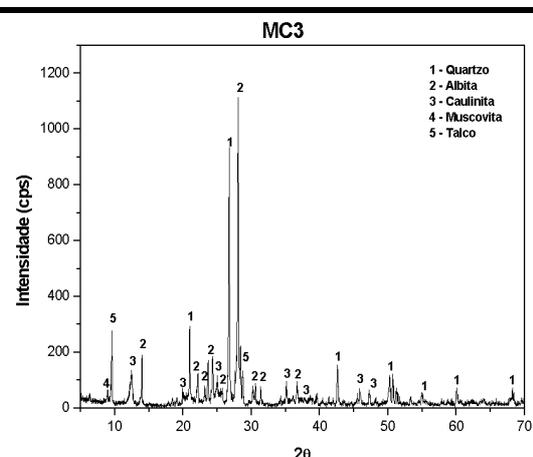


Figura 6.19 – MC3.

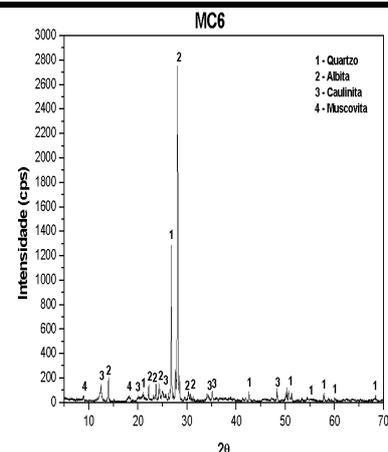
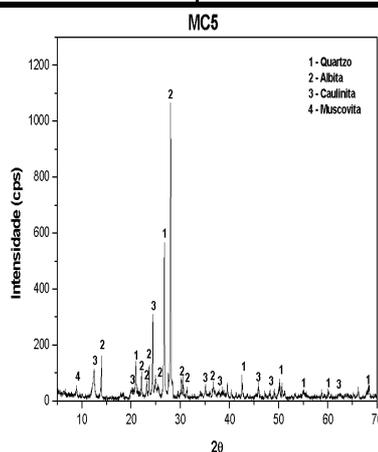
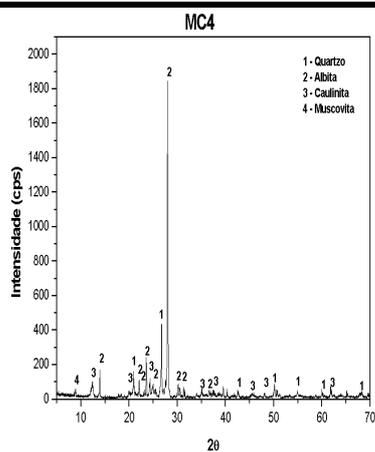


Figura 6.20 – MC4, MC5 e MC6, nesta ordem.

Em geral, nos difratogramas de raios-X das MC, apresentados nas Figuras 6.16 – 6.20, foram identificados os seguintes picos: 1 – quartzo; 2 – albita; 3 – caulinita; e, 4 – muscovita. Além desses picos, ocorreu apenas a identificação do 5 – talco, matéria-prima utilizada em substituição parcial ao feldspato na MC3. É

importante ressaltar que o teor de talco foi de 3,0 %, em massa, e, cuja fração volumétrica seria razoavelmente próxima a de CaO, para esse mesmo teor. Sendo assim, o talco deve ter sido identificado pela sua maior possibilidade de orientação.

6.3.2. Caracterização Química

A Tabela 6.9 apresenta a composição química de cada MC, aproximada para 100,00 %, calculada a partir de um sistema de equações similar ao apresentado pelas Equações (34), (35) e (36). O número de equações do sistema para determinar os dados dessa Tabela foi igual ao total de óxidos presentes na composição química. Cada equação contém um número de parcelas igual ao total de MP envolvidas na composição de partida.

Tabela 6.9 – Composição química calculada das MC formuladas – aproximada para 100,00 %.

MC	% em massa											Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	PF	
1	61,94	20,91	4,15	0,18	4,37	1,59	0,06	0,60	0,34	0,21	5,68	100,00
7	64,92	21,54	0,74	0,14	4,36	2,51	0,02	0,64	0,03	0,19	4,92	100,00
2	73,48	13,16	2,46	0,08	0,16	1,30	0,03	0,63	3,06	0,09	5,54	100,00
3	63,44	20,78	2,22	0,15	4,08	2,08	0,03	0,62	1,03	0,19	5,37	100,00
4	62,69	21,01	2,10	1,65	4,22	2,11	0,03	0,62	0,15	0,19	5,21	100,00
5	61,65	20,73	2,10	3,15	4,08	2,08	0,03	0,62	0,15	0,19	5,20	100,00
6	71,52	13,01	2,07	6,07	0,16	1,30	0,03	0,63	0,13	0,08	5,00	100,00

A Tabela 6.9 torna possível verificar que, nas sete composições químicas calculadas, os óxidos majoritários são a sílica, a alumina e o óxido de sódio. Logo, esses óxidos determinarão as atividades físico-química predominantes. Essas atividades estarão relacionadas à formação do esqueleto do corpo cerâmico durante a execução do ciclo térmico, acompanhada pela reatividade química entre as espécies envolvidas, mais a ação da(s) espécie(s) responsável(is) pela estabilidade dimensional. Embora tenha sido considerados apenas três óxidos como os majoritários, o que dependeu da estrita relação do método de formulação utilizado com os diagramas de equilíbrio de fases ternários, deve-se focar a atenção para a

influência do Fe_2O_3 na MC1. Pois, esse óxido está presente na composição química dessa MC com teor praticamente igual ao do Na_2O e, ambos podem cumprir o papel de fluxo. Além disso, o teor apresentado pelo óxido de ferro na MC1 determinará marcadamente a cor do produto final, com tonalidade muito escura da vermelha ou, da marrom escuro intenso, mais provavelmente.

É importante salientar que as composições químicas apresentadas na Tabela 6.9 resultam de uma aproximação obtida por um método matemático, que deve ser verificada de forma comparativa através de uma posterior determinação real por fluorescência de raios-X. Então, de posse dos dados reais, poder-se-á, juntamente com uma possível quantificação das fases presentes, ajustar o método de formulação.

6.3.3. Caracterização Física

i) Distribuição de Tamanho de Grânulos (Classificação por Peneiramento)

As distribuições de tamanho de grânulos estão apresentadas em dois quadros, pelo fato de que foi estabelecida uma MC como a de referência, ou padrão, a MC2, obtida a partir da mistura de duas outras, MC1 e MC7. Então, inicialmente apresenta-se as distribuições dessas MC e, em seguida, são apresentadas as distribuições de tamanhos de grânulos das demais MC do presente trabalho, também em conjunto com a MC2. Assim, tornou-se evidentemente possível as comparações sobre as alterações realizadas sobre a MC de referência. Essas alterações significam a formulação das massas cerâmicas MC3, MC4, MC5 e MC6, as quais podem ser compreendidas como reformulações da MC2.

A Figura 6.21 apresenta as curvas de distribuição acumulada dos grânulos das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7.

A distribuição de tamanho de grânulos foi determinada pelo acúmulo dos percentuais em massas retidas em peneiras de malhas de aberturas # iguais a 40, 60, 80, 100, 150, 200 e 325 mesh, do padrão W. S. Tyler, correspondentes aos diâmetros equivalentes esféricos \emptyset iguais a 420, 246, 175, 147, 104, 74 e 43 μm .

Percebe-se, então, na Figura 6.21 que os tamanhos de grânulos da MC1 concentram-se no intervalo $43 \mu\text{m} \leq \emptyset < 175 \mu\text{m}$, um tamanho de grânulo médio muito pequeno (fino). Além disso, mais de 30 % dessa MC possui $\emptyset < 74 \mu\text{m}$, que

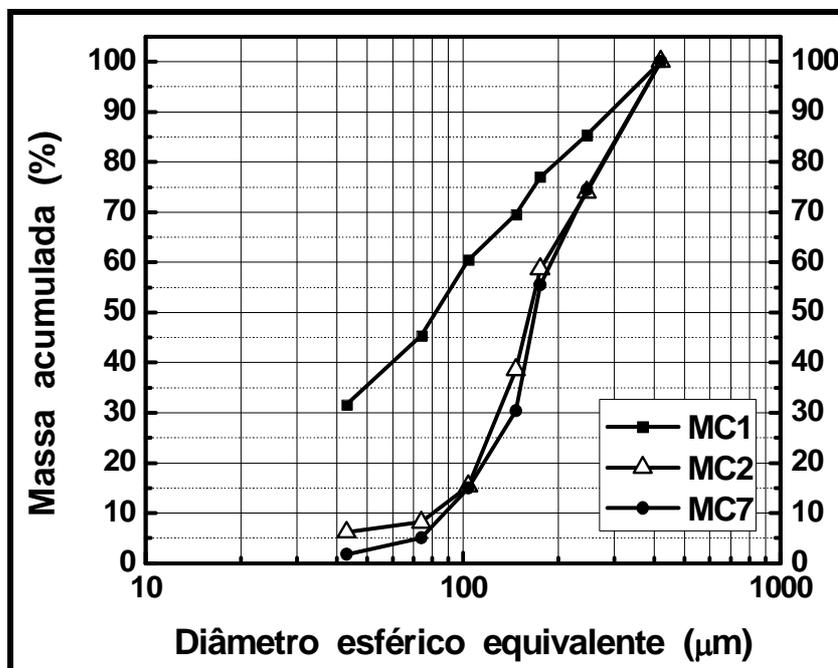


Figura 6.21 – Distribuição de tamanho dos grânulos das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7.

era o tamanho de partícula aproximado das MP antes da granulação, ou seja, após moagem ou como recebida. Então, a partir da distribuição apresentada a MC1, não sofrendo segregação, o que já não ocorre com certa facilidade, pelo processamento ser via seca e os grânulos não terem atingido formato esférico, essa MC pode levar ao máximo de compactidade sem grandes variações de pressão.

As distribuições de tamanhos de grânulos das massas cerâmicas MC2 e MC7 são muito similares. Em ambas as MC foram verificadas concentrações de tamanhos de grânulos com $\emptyset > 175 \mu\text{m}$, o que se estabeleceu como uma granulometria de média a grossa. Esse tipo de distribuição favorece a formação de porosidade intergranular, logo de baixa compactidade. Então, comparando a influência da mistura das argilas AAM e ABR, percebeu-se que a argila ABR leva a dificuldade de compactação, ou seja, baixa compactidade com grandes variações de pressão.

A Figura 6.22 apresenta as curvas de distribuição acumulada de tamanho de grânulos das massas cerâmicas MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

Pode-se observar na Figura 6.22 que os tamanhos de grânulos da MC3 está concentrada em $\varnothing > 175 \mu\text{m}$, similar aos da MC2, logo, também estabelecida como de média a grossa. Todavia, para as massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6,

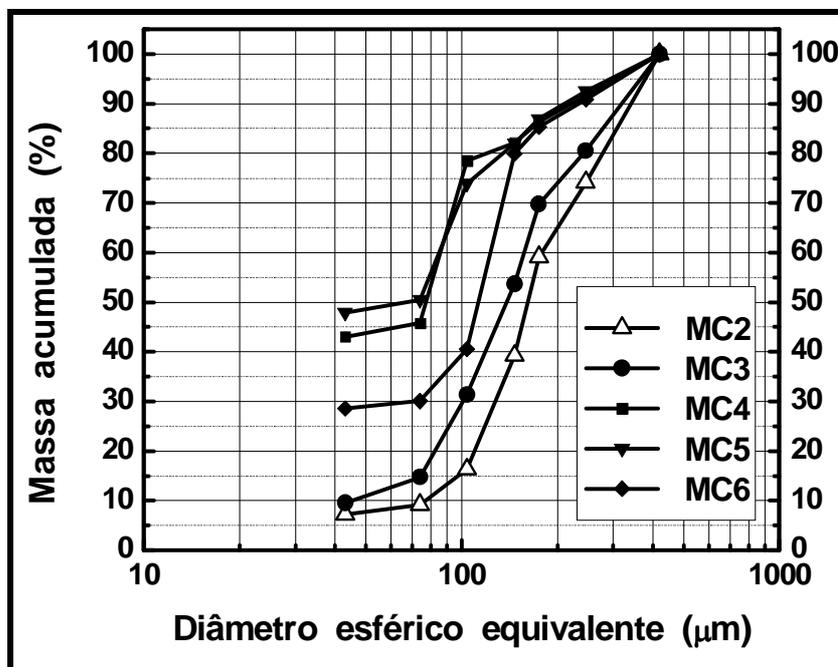


Figura 6.22 – Distribuição de tamanho dos grânulos das massas cerâmicas MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

resultantes da substituição parcial do feldspato sódico pelo CaO na MC2, verificou-se uma concentração de tamanhos de grânulos concentrada em $\varnothing \leq 147 \mu\text{m}$, estabelecida como fina. Certamente, as MC com CaO levarão a pequenos gradientes de densidade para grandes variações de pressão. Assim, essas MC tendem a proporcionar uma maior plasticidade do que as massas cerâmicas MC2 e MC3.

ii) Densidade Real da Massa Granulada

A Tabela 6.10 apresenta as densidades reais das MC granuladas após serem submetidas ao procedimento de secagem, que foi realizado a aproximadamente $150,0 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período superior a 72,0 h.

É importante observar que a densidade real (ρ_{REAL}) foi determinada pelo método do picnômetro com água à temperatura controlada (a escolha do líquido depende da interação entre o sólido e o líquido, evitando-se líquidos facilmente

absorvidos pelo sólido), método comumente utilizado na densimetria de sólidos. Em verdade, pelo método do picnômetro se determina uma densidade aparente, pois se trata da medida indireta da massa e do volume do sólido nesse tipo de balão volumétrico de fundo chato.

Tabela 6.10 – Densidade real das MC granuladas.

Massas Cerâmicas	MC1	MC7	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
Densidade (g.cm⁻³)	2,84	2,80	2,81	2,79	2,77	2,76	2,89
	± 0,01	± 0,02	± 0,02	± 0,02	± 0,00	± 0,03	± 0,01

Os valores das densidades apresentadas na Tabela 6.10 foram considerados bastante coerentes, se considerada a multiplicidade de erros possíveis envolvidos durante o procedimento do ensaio utilizado, picnômetro com água. A menos dos desvios padrão (incerteza ou erros), as densidades das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7, estão devidamente correlacionadas proporcionalmente, uma vez que a MC2 correspondeu à mistura das MC1 e MC7.

Comparando as densidades das massas cerâmicas MC2 e MC3, observou-se que a substituição parcial do feldspato sódico (FS; $\rho_{FS} = 2,7-2,8 \text{ g.cm}^{-3}$, relativa) pelo talco (T; $\rho_T = 2,76 \text{ g.cm}^{-3}$, relativa) levou a uma diminuição da densidade, o que reafirma a precisão e coerência dos resultados obtidos através do método utilizado.

Ao se analisar o caso da substituição parcial do feldspato pelo CaO ($\rho_{CaO} = 3,32 \text{ g.cm}^{-3}$) nas massas cerâmicas MC4 e MC5, praticamente só foi observada variação nos valores de suas densidade reais ao se considerar o desvio padrão (+ 0,03 g.cm⁻³), o que pode ser justificado pela pequena diferença do percentual em massa e, por prováveis erros sistemáticos, inerentes ao método utilizado. No entanto, analisando a densidade real da MC6 em relação às anteriores, foi observado um aumento significativo, claramente relacionado ao teor em massa do CaO presente na composição de partida.

Analisando os dados da Tabela 6.10, comparativamente com as distribuições de tamanho de grânulos apresentadas nas Figuras 6.21 e 6.22, verifica-se, com certa cautela, que o aumento da densidade da MC leva a dificuldade de aglomeração das espécies químicas envolvidas nas composições. No entanto, esse raciocínio não é válido para as MC com CaO que, na presença de água, forma hidróxido rapidamente e, a água inicialmente adsorvida na superfície das partículas

facilita a aglomeração, diminuindo a fração fina dos grânulos formados com o aumento do teor desse óxido. Em verdade, diante da reatividade do CaO com a água, ocorre formação de grandes aglomerados. Essa formação de hidróxido (cal apagada ou extinta, denominações usuais), resulta numa reação exotérmica, o que justifica o observado maior aquecimento da cuba quando da microgranulação das MC com CaO. Sendo assim, considerou-se que ocorreu seqüestro da água de plasticidade adicionada durante a microgranulação, o que dificulta a distribuição da umidade pelo volume da MC e, pode levar a aumento da plasticidade da mesma.

iii) Limites de Consistência de Atterberg

A Tabela 6.11 mostra os valores dos limites de consistência de Atterberg, a saber, limites de plasticidade e de liquidez, LL e LP, respectivamente, mais o índice de plasticidade, IP, que resulta da diferença entre LL e LP, *i. e.*, $IP = LL - LP$.

Tabela 6.11 – Limites de consistência de Atterberg para as MC.

Limites de consistência	Massas Cerâmicas						
	MC1	MC7	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
LL (%)	36,6	32,0	33,7	33,7	40,4	40,9	42,2
LP (%)	19,3±1,2	16,7±0,5	17,3±0,6	17,8±0,7	20,9±0,6	21,3±1,3	22,7±0,7
IP (%)	17,3±1,2	15,3±0,5	16,4±0,6	15,9±0,7	19,5±0,6	19,6±1,3	19,5±0,7

Torna-se muito importante ressaltar que os valores da Tabela 6.11 representam percentuais em massa de água. Como no presente trabalho assemelhou-se ao processo via seca que prevê um máximo de 6-7 % de água, em massa, para conformação por prensagem das MC, ficou evidente uma incoerência estabelecida há muito. Tal incoerência reside no fato de que o limite de plasticidade determina por definição que, abaixo do seu valor não seria possível moldar um corpo a partir da MC. Em verdade, os limites de consistência estabelecidos por Atterberg, em 1911, devem ser aplicados apenas a Mecânica dos Solos. Então, observou-se via Tabela 6.11 que os valores dos limites de plasticidade são superiores por um fator de 2 ou 3 ao limite superior do teor de umidade admitido pelo processo via seca. Além disso, o índice de plasticidade, que representar realmente a plasticidade das MC, além de estabelecer valores bastante altos para a variação do teor de

umidade para o presente trabalho, mostrou-se inadequado ao não representar a variação da plasticidade esperada para as MC com diferentes teores de CaO. De qualquer forma, ainda se pode olhar para os valores dos limites de plasticidade (não para o índice de plasticidade) no sentido de que eles possam apresentar, pelo menos, o “comportamento da plasticidade” de forma comparativa entre MC, ou seja, num conjunto no qual as MC tenham MP em interseção.

Diante do exposto acima, percebeu-se a necessidade de se usar outro método que possa representar devidamente a plasticidade das MC. Obviamente, perante o quadro atual, vê-se que a utilização de outro método representará uma tentativa, uma vez que não há estudos aprofundados nesse assunto em relação às massas cerâmicas. Portanto, trata-se de um campo em aberto à investigação.

A Figura 6.23 apresenta o esboço de curvas que denotam o comportamento dos limites de consistência de Atterberg para as MC do presente trabalho. Deve ser claro que, apenas tem sentido curvas como as apresentadas nessa figura quando é levado em consideração o fato da presença de uma ou mais MP nas diversas MC. Daí pode-se inferir, comparativamente, sobre o papel de uma MP em relação a outra ou, a substituição parcial de uma MP por outra. No entanto, nenhuma dessas curvas trata-se de uma função matemática, uma vez que não se tem composições dentre as abscissas.

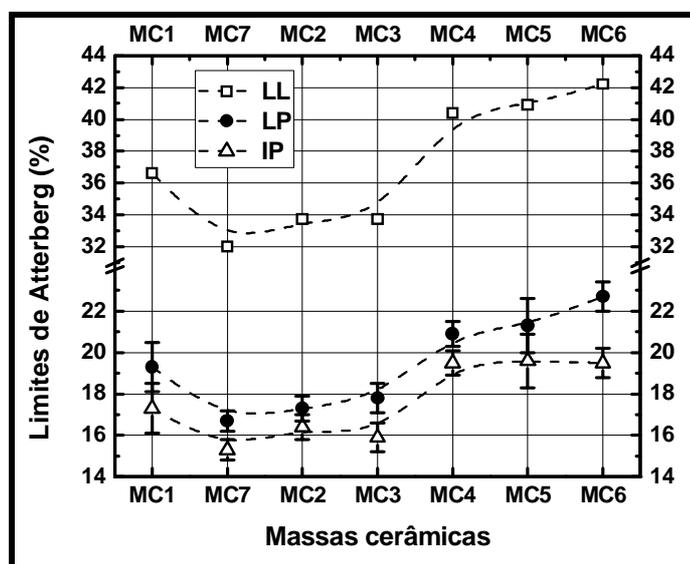


Figura 6.23 – Esboço da comparação dos limites de consistência de Atterbeg entre as MC.

Na Figura 6.23 verifica-se, através da curva que interliga os valores de LP, que essas medidas são as que melhor representa, comparativamente no presente

conjunto de MC, o comportamento com o teor de umidade. Essa afirmação foi fundamentada no fato de que o LL não tem qualquer relação com o processo via seca, embora a curva referente a esse limite apresente um comportamento similar ao do LP, e, que o IP se manteve praticamente constante com o incremento do teor de CaO em substituição ao FS. Além disso, conforme anteriormente mencionado o aumento do teor de CaO levaria a MC com maior plasticidade, ou seja, que requeresse maior quantidade de água para a sua conformação. Mais uma vez, verifica-se a necessidade de se estabelecer um método que melhor, ou realmente, represente a plasticidade dos materiais cerâmicos.

iv) Estudo de Compactação *versus* Teor de Umidade – Dispêndio de Energia no Procedimento de Compactação

O principal objetivo do estudo acerca da compactação *versus* teor de umidade para as MC está na determinação da pressão de trabalho. Além disso, através desse estudo poder-se-á analisar o comportamento plástico comparativo dentre o conjunto de MC do presente trabalho.

A pressão de compactação é uma resposta que se obtém a partir da densidade requerida pela MC, ou seja, a densidade a verde do produto cerâmico desejado é um parâmetro de importantíssimo interesse tecnológico. Logo, a partir da densidade ótima de prensagem das MC, determina-se através de diagramas de resposta de compactação, a pressão de trabalho.

O comportamento plástico pode ser estudado a partir da determinação do dispêndio de energia na compactação, diante da precisão inerente à determinação dessa grandeza. Dessa forma foi possível determinar as esperadas diferenças relativas às substituições parciais do FS pelo talco ou CaO, por exemplo, conforme será apresentado mais adiante.

A compactação das MC foi realizada por prensagem uniaxial de ação simples, por ser o método indicado para a conformação de peças de espessura reduzida e geometria simples, como são os prismas retangulares obtidos no presente trabalho.

A Figura 6.24 mostra as curvas que relacionam a força aplicada pela máquina universal de ensaios, durante a compactação, em função do deslocamento do pistão superior. As curvas são apresentadas em três conjuntos, os quais se referem aos três teores de umidades adotados para o estudo, a saber, 0,0, 3,0 e 7,0 %, em

massa. A carga máxima ou, a força máxima aplicada foi a mesma para a compactação das sete MC, nos três teores de umidade. Essa força tinha a intensidade de aproximadamente 43.957,4 N, o que correspondeu a pressão máxima de 80,0 MPa. Esse valor de pressão foi escolhido por ser bastante superior a pressão média de compactação de massa para porcelanato, que é de 50,0 MPa.

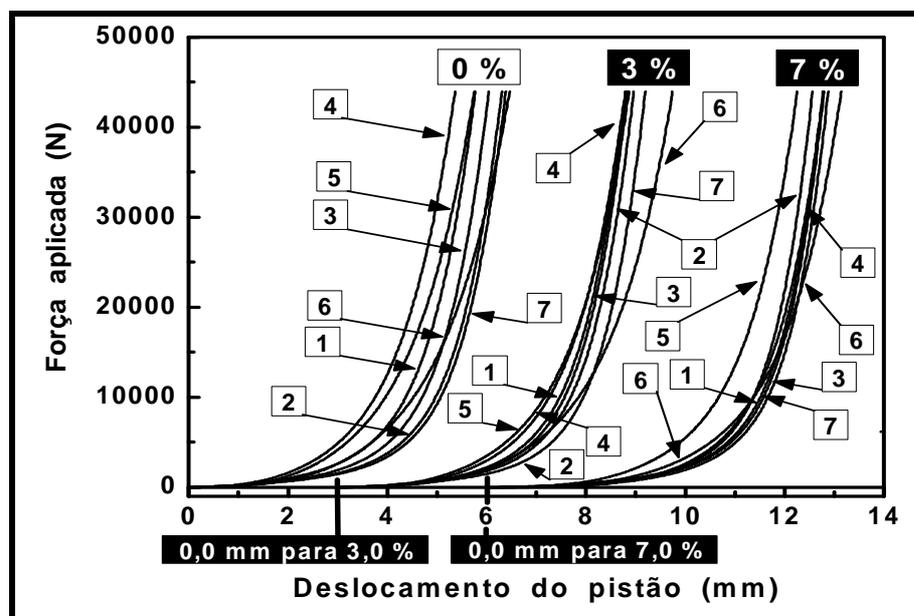


Figura 6.24 – Curvas do procedimento de compactação das massas cerâmica com teores de umidade de 0,0, 3,0 e 7,0 % – deslocamento do pistão *versus* força aplicada pela máquina universal de ensaios.

Deve-se observar na Figura 6.24 que o aumento do teor de umidade promoveu um maior deslocamento dos pistão, além de diminuir a taxa de variação da intensidade da força aplicada ($\partial F(h) \cdot [\partial h]^{-1}$; $F(h) \rightarrow$ força na direção da altura (h) no estágio inicial dos conjuntos de curvas. Essas curvas permitiram a determinação do dispêndio de energia ($\tau_{\bar{F}(h)}$, trabalho realizado pela força $\bar{F}(h)$, a ação do pistão sobre a massa contida na cavidade do molde (matriz)) na compactação através da seguinte definição:

$$\tau_{\bar{F}} = - \int_{h_i}^{h_f} \bar{F}(h) \cdot d\bar{h} \quad (= \text{Área sob as curvas da Figura 6.24}) \quad (37)$$

onde h_i e h_f foram as alturas inicial e final, respectivamente, da massa contida na cavidade do molde de compactação, com $h_i > h_f$ sempre; $\bar{F}(h)$ foi a força aplicada pela máquina universal de ensaios; e, $d\bar{h}$ representou os deslocamentos

infinitesimais do pistão ao compactar a MC. No entanto, para a determinação dos valores do dispêndio de energia foi utilizado o aplicativo *Origin*, que aplica um método numérico baseado na definição da Equação 37.

Verifica-se na Figura 6.24 que não há um padrão no tocante às posições das curvas esboçadas com a variação do teor de umidade. Isto está relacionado a variáveis como distribuição do tamanho e morfologia dos grânulos, plasticidade e fluidez das MC.

As Figuras 6.25 e 6.26 apresentam os diagramas de barras cujas alturas correspondem aos dispêndios das energias consumidas nas compressões das MC para os teores de umidade de 0,0, 3,0 e 7,0 %, em massa.

Observou-se para todas as MC uma redução no dispêndio de energia com o aumento do teor de umidade, e conseqüente maior compactidade.

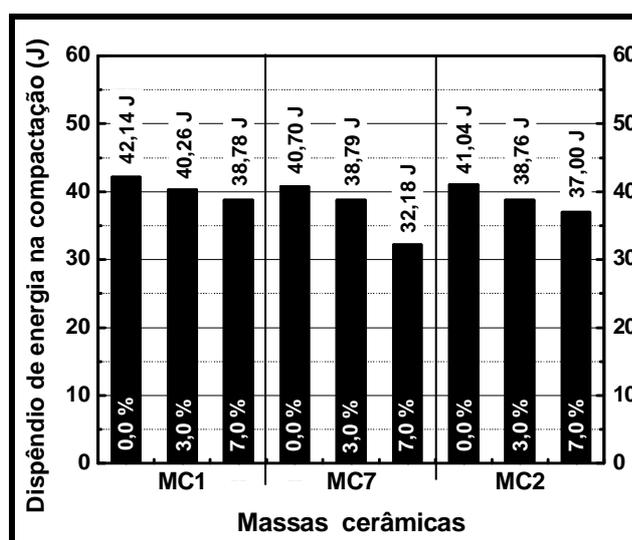


Figura 6.25 – Quantidade de energia consumida na compactação das massas cerâmicas, MC1, MC2 e MC7, por percentual de umidade.

Deve-se levar em consideração que nas energias calculadas, e apresentadas nas figuras em discussão, estão acumuladas as formas dissipadas, tanto pelo atrito entre as paredes do molde e o pistão superior, mais partículas da MC entre esses, como entre as próprias partículas da massa, e, entre as partículas sob compressão e as paredes do molde. Essa última forma de dissipação de energia é a que deve sofrer variações expressivas de uma MC para a outra, nem tanto pela alteração de MP, mas, pela adição de água e com o incremento do seu teor.

Embora o dispêndio de energia na conformação das MC não seja uma grandeza devidamente estabelecida para quantificar a plasticidade, esse gasto energético pode representar essa característica, proporcionando uma comparação qualitativa entre as MC. E, tal comparação é bastante razoável dada a precisão operacional da máquina universal de ensaios. Além disso, essa análise qualitativa, realizada pela comparação das quantidades dos dispêndios de energia nas conformações das MC, resulta de um único ensaio. Nisto reside a grande diferença em relação aos resultados apresentados pelos índices de plasticidade, que procede de uma diferença de medidas de dois ensaios totalmente distintos. Neste ponto é importante considerar que, erros sistemáticos e grosseiros estão bastante presentes na realização do ensaio do limite de plasticidade, principalmente, devido à interferência direta daquele que realiza o ensaio. Entretanto, ao analisar o estado plástico de uma MC através do dispêndio de energia, que é proporcional ao produto da intensidade da força aplicada, necessária para a conformação, pela deformação (igual ao deslocamento – altura h), verifica-se que esse dispêndio depende das características de cada MC, e não da quantidade de massa utilizada, ou da forma do molde. Com esse pensamento, inferiu-se acerca das plasticidades das MC.

Analisando as MC da Figura 6.25 percebeu-se que a MC7 é menos plástica do que a MC1, por ter ocorrido menor dispêndio de energia para experimentar a mesma pressão máxima de 80,0 MPa. Tal fato se deve a diferença de distribuição de tamanho de grânulos das MC, principalmente. Certamente, a MC7 com a argila ABR na composição de partida, experimentou maior empacotamento com a microgranulação, além de não ser representada por uma distribuição tão larga e com grande teor de uma fração muito fina como a MC1;

No caso da MC2, essa apresentou um comportamento elasto-plástico esperado, intermediário aos das MC1 e MC7. No entanto, o valor do dispêndio de energia da MC2 está próximo do valor da MC1, embora possua uma distribuição de tamanho de grânulos similar a da MC7. Essa proximidade de valores pode ser atribuída ao maior grau da cristalinidade (ou fator de ordem estrutural) do argilomineral caulinita da argila AAM, mesmo essa estando presente em menor proporção em relação a argila ABR na MC2.

É importante salientar que, um pequeno incremento no teor de matéria orgânica leva ao aumento do limite de plasticidade, sem influenciar o limite de liquidez. Com isso ocorre redução do índice de plasticidade, *i. e.*, da plasticidade

do material. Então, de acordo com a perda ao fogo das composições químicas apresentadas na Tabela 6.2, a argila AAM deveria ter proporcionado menor plasticidade a MC1. Como isso não ocorreu, conforme pode ser verificado pelos valores dos dispêndios de energia e dos limites de Atterberg, atribuiu-se esse resultado contraproducente a grande quantidade de partículas finas ($\emptyset < 175 \mu\text{m}$ ou $\# < 80$ mesh) presente na MC1 em relação a MC7.

Até este ponto há coerência entre os valores apresentados pelo índice de plasticidade e pelo dispêndio de energia.

Analisando as MC da Figura 6.26 percebeu-se que a substituição parcial de 3,0 % de FS por talco, o que leva a MC3 como uma alteração (ou reformulação) da MC2 (padrão), resultou na primeira MC com desprezível diferença no dispêndio de energia em relação à segunda; algo em torno de 1,0 % para os mesmos teores de umidade. Essa pequena diferença se deve apenas a ligeira diferença na distribuição de tamanho de grânulo, essa causada pela diferença estrutural em relação ao feldspato. O talco possui uma estrutura lamelar (fibrosa, suave), que provavelmente

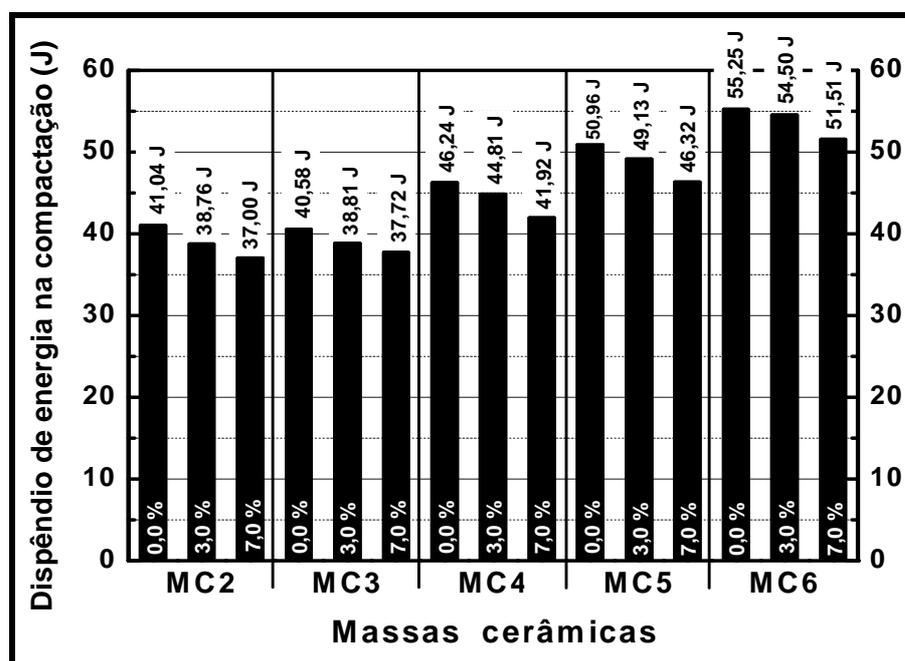


Figura 6.26 – Quantidade de energia consumida na compactação das massas cerâmicas, MC1, MC2 e MC7, por percentual de umidade.

facilitou a aglomeração, daí um ligeiro maior tamanho de grânulos atingido pela MC3 (Figura 6.22) em relação a padrão. Contudo, observou-se que a MC3 seca se tornou mais fácil de conformar que a com umidade. Tal comportamento pode estar

relacionado à hidratação do talco devido a presença do MgO, que pode sofrer expansão na presença de água. Sendo assim, uma vez expandido, consumiu-se um pouco mais de energia na conformação da MC3. Então, a redução do dispêndio de energia ao se substituir o feldspato por talco, quando das MC2 e MC3 secas, parece ter estado diretamente relacionada ao deslizamento dos planos (ou lamelas) do talco.

No tocante as massas cerâmicas com CaO em substituição ao feldspato, MC4, MC5 e MC6, observou-se que essa substituição promoveu a formação de uma fração fina de grânulos e, até de partículas, resultado da baixa aglomeração global da MC devido ao seqüestro da umidade pelo CaO. Dessa forma, com uma umidade provavelmente não homogênea, não se verificou uma melhora da plasticidade em relação ao padrão MC2. Pelo contrário, ocorreu aumento da plasticidade, que também está relacionada à expansão do CaO pela formação de hidróxido de cálcio.

Observando mais detalhadamente a Figura 6.26, percebeu-se que o incremento do teor de CaO, independente do teor de umidade, promoveu um incremento na plasticidade, cujo aumento do dispêndio de energia ocorreu praticamente de forma linear. Então, não foi observado uma correlação com a proporção do incremento da substituição do CaO em relação a MC2, uma vez que essa proporção obedeceu a uma progressão geométrica de razão 2, após o menor teor substituído.

Retomando a comparação do dispêndio de energia com o índice de plasticidade (Tabela 6.11), agora em relação as MC com CaO, percebe-se que não houve correlação entre os valores determinados. No entanto, o dispêndio de energia na conformação dessas MC apresenta boa correlação com o limite de plasticidade.

A Figura 6.27 apresenta as curvas de dispêndio de energia no procedimento de compactação para os percentuais de umidade de 0,0 3,0 e 7,0 % do conjunto de MC, e, as curvas do limite e do índice de plasticidade de Atterberg para essas mesmas MC.

Observa-se que a Figura 6.27 torna mais fácil de ver a semelhança de comportamentos entre as curvas de dispêndio de energia e do limite de plasticidade, logo, que essas grandezas apresentam boa correlação. Assim sendo, dado um conjunto de MC, pode-se, através do ensaio de compactação, inferir acerca da plasticidade “relativa” das mesmas.

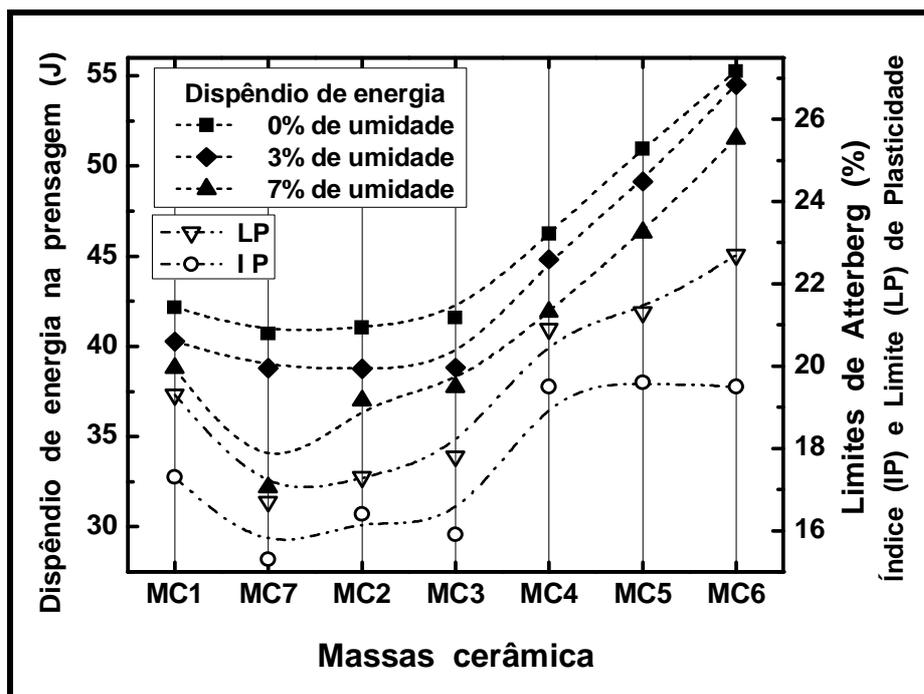


Figura 6.27 – Dispêndio de energia na etapa de prensagem, limite e índice de plasticidade de Atterberg para as massas cerâmicas.

De forma geral, com a determinação do dispêndio de energia para três distintos teores de umidade, observou-se que se consome menos energia à medida que se aumenta esse teor, o que facilita a conformação das MC. Logo, continua válida a afirmação de que, quanto maior for a plasticidade, mais água deve ser adicionada para desenvolver a conformação, o que foi observado mesmo quando houve seqüestro desse lubrificante por uma ou mais dentre matérias-primas que fazem parte da composição de partida de uma MC. Além disso, verificou-se que há maior precisão na determinação do dispêndio de energia na conformação das MC do que no índice de plasticidade de Atterberg, uma vez que o gasto energético foi bastante sensível à alteração de composições, principalmente. E, a menos da MC7, na qual o teor de umidade de 7,0 % levou a uma economia de aproximadamente 21,0 %, a economia média nas demais MC foi de 8,5 %, ambos os casos em relação as MC secas.

O fato do comportamento do dispêndio de energia na compactação ter discordado do índice de plasticidade (IP), definido por Atterberg, quando o CaO substituiu o feldspato na MC2, sugere que o IP não consegue sempre representar devidamente o futuro comportamento de conformação das MC. Logo, a avaliação da plasticidade de MC a partir do IP pode resultar em análises equivocadas.

Diante do que foi exposto até este ponto, mostrou-se quão imprescindível é o ensaio de compactação como passo prévio para a operação de prensagem dos corpos cerâmicos, uma vez que o conhecimento sobre o comportamento da plasticidade das MC é de suma importância para a determinação da densidade à verde. Verificou-se, então, que quanto maior for a plasticidade de uma MC, maior é a dificuldade de conformá-la, logo, maior quantidade de lubrificante, como a água no caso das MC, se faz necessário para se melhor compactar. Assim, com o teor de umidade de 7,0 %, em massa, obteve-se o menor dispêndio de energia em todos os ensaios. Então, será esse o teor de umidade para se proceder a etapa de prensagem dos corpos cerâmicos. No entanto, é a densidade à verde o parâmetro de grande interesse tecnológico e, a partir das medidas de dispêndio de energia poder-se-ia ter como próxima etapa, a determinação desse parâmetro através da curva pressão *versus* densidade a verde para o teor de umidade de 7,0 %, em massa. Contudo, com o objetivo de levar a confirmação sobre afirmações anteriores, serão apresentadas, em seguida, as curvas das MC para os três teores utilizados no presente trabalho.

A Figura 6.28 mostra a curva pressão *versus* densidade a verde para as MC com teor de umidade nulo.

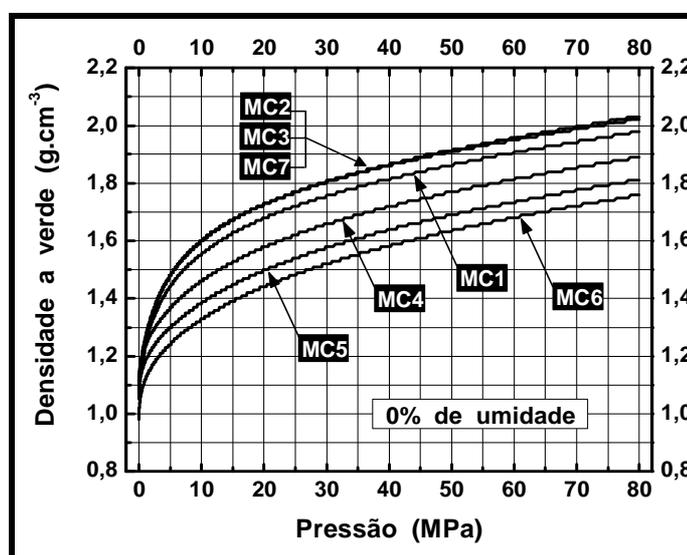


Figura 6.28 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 0,0 % de umidade.

Através da relação entre a pressão e a densidade buscou-se determinar as pressões de trabalho para cada MC, que permitisse atingir densidades a verde no intervalo $1,90 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \leq 2,10$, praticadas industrialmente na

fabricação de porcelanatos, e, que correspondam a pressões máximas de compactação de $50,0 \pm 5,0$ MPa. Então, é a densidade que determina a coesão necessária, condição inicial para se obter a microestrutura desejada. No entanto, são as reatividades das espécies químicas, mais o ciclo de sinterização, posteriores a conformação e secagem, que determinarão a consolidação e, por conseqüente, a microestrutura.

Focando a atenção no intervalo de densidades mencionado anteriormente, verificou-se que, na Figura 6.28, para as sete MC do presente trabalho, sem qualquer umidade as densidade estão contidas no intervalo $1,60 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \leq 1,95$. Percebeu-se, então, que apenas as massas cerâmicas MC2, MC3 e MC7 atingiram o intervalo de densidades, a 50,0 MPa, para a fabricação de porcelanatos.

É importante chamar a atenção para a distribuição das curvas no diagrama cartesiano da Figura 6.28, que está em plena conformidade com os dispêndios de energia apresentados, para umidade nula, nas Figuras 6.25 e 6.26. Ou seja, na ausência de umidade as MC são mais plásticas, portanto, gastou-se mais energia para conformá-las.

A Figura 6.29 apresenta as curvas da densidade a verde em função da pressão de compactação para as MC com 3,0 % de umidade, em massa.

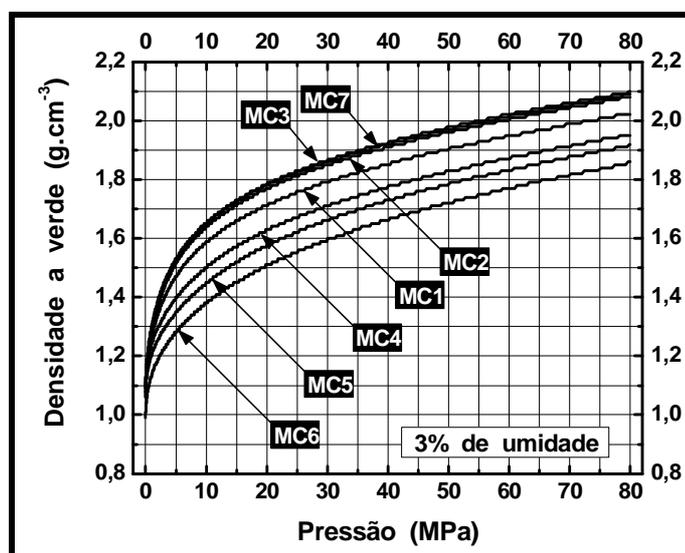


Figura 6.29 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 3,0 % de umidade.

Verificou-se com o incremento de 3,0 % no teor de umidade que se atingiu maiores limites, inferior e superior, de densidades em relação à situação anterior,

i. e., ausência de umidade. Então, o intervalo de densidades para a pressão de 50,0 MPa para o teor de 3,0 % de umidade, em massa, foi de $1,70 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \leq 2,00$. Novamente, a distribuição das curvas esteve em pleno acordo com o dispêndio de energia das Figuras 6.25 e 6.26, para o teor de 3,0 % de umidade, em massa. Além disso, a distribuição das curvas foi mantida em relação a da figura anterior.

A Figura 6.30, que apresenta as curvas da relação entre a pressão de compactação e a densidade a verde das MC para 7,0 % de teor de umidade, em massa, continuou, como para o percentual anterior (Figura 6.29), revelando o aumento da compacidade com o incremento da umidade. Então, elevando o teor de umidade para 7,0 %, em massa, o intervalo de densidades a verde correspondentes a pressão de compactação de 50,0 MPa passou a $1,80 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \leq 2,15$, mais uma vez em pleno acordo com os valores do dispêndio de energia. Também se observou que foi mantida a distribuição das curvas no diagrama da Figura 6.30, em relação aos anteriores.

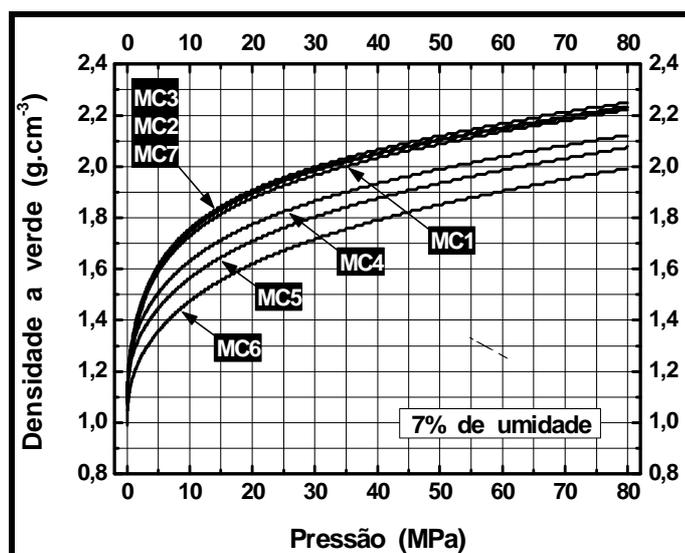


Figura 6.30 – Densidade a verde em função da pressão de compactação das massas cerâmicas com 7,0 % de umidade.

Deve ser observado que, com o aumento do teor de umidade de 3,0 a 7,0 %, em massa, as densidades da MC1 se aproximaram das densidades das massas cerâmicas MC2, MC3 e MC7.

Diante do exposto nas discussões acerca das Figuras 6.28, 6.29 e 6.30, verificou-se que o teor de umidade mais indicado para a conformação das MC foi o de 7,0 %, considerado o intervalo de densidades $1,90 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \leq 2,10$, para a

pressão de 50,0 MPa. Em verdade já se havia chegado a essa conclusão a partir das análises sobre os valores determinados dos dispêndios de energia. Entretanto, neste ponto ocorreu apenas a confirmação anteriormente prevista acerca do melhor teor de umidade para a conformação das MC.

Aprofundando a discussão sobre os comportamentos das curvas pressão de compactação *versus* densidade a verde, perante os diferentes teores de umidade, justifica-se o aumento da compacidade ($= 1 - \varepsilon$, onde ε é a porosidade) com a umidade, analiticamente através do parâmetro $\Delta\rho.P^{-1}$, que indica o comportamento da variação da densidade ($\Delta\rho$) em relação a um valor fixo de pressão (P).

Deve ser observado que os conjuntos de curvas das Figuras 6.28 a 6.30 sofreram um afastamento do eixo das abscissas com o aumento do teor de umidade, que pode ser justificado pela maior densificação. Essa elevação da densificação pode ser compreendida pela aproximação dos conjuntos de curvas em relação ao eixo das ordenadas, mais facilmente observado até o valor de 10,0 MPa. A partir dessa pressão as curvas, em cada conjunto, e para cada teor de umidade mantêm, muito aproximadamente, as diferenças de densidade entre si.

Devido ao comportamento apresentado acima de 10,0 MPa, acima mencionado, se percebeu ser possível dividir cada conjunto de curvas em dois intervalos de pressão, de 10,0 a 40,0 MPa e de 40,0 a 80,0 MPa, nos quais cada trecho de curva apresentou menor afastamento em relação a um segmento de reta. Sendo assim, verificou-se que os segmentos de reta apresentavam a mesma inclinação de 10,0 a 40,0 MPa para os três teores de umidade, de aproximadamente $7,5.10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{cm}^{-3} \cdot \text{MPa})^{-1}$; de 40,0 a 80,0 MPa, verificou-se que ocorreu diminuição da inclinação do segmento de reta, para aproximadamente $3,8.10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{cm}^{-3} \cdot \text{MPa})^{-1}$, referentes aos conjuntos das curvas dos teores de 0,0 e 3,0 % de umidade, e, para o teor de 7,0 % a redução da inclinação foi ligeiramente inferior, de $5,0.10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{cm}^{-3} \cdot \text{MPa})^{-1}$. Esse comportamento de uma maior densificação para todas as MC com teor de umidade de 7,0 %, indicou que uma maior quantidade de água promoveu a redução da magnitude dos atritos (entre partículas e, entre essas e as paredes do molde) e um melhor rearranjo do sistema particulado acima de 40,0 MPa até 80,0 MPa ($P_{\text{máx}}$), logo, maior densificação no estágio final de compactação. Assim sendo, justificou-se ainda mais a escolha pelo teor de 7,0 % de umidade, em massa, para a conformação dos corpos-de-prova do presente trabalho.

De acordo com os comportamentos das curvas, apresentados na Figura 6.30, no tocante às densidades verificou-se que, para uma mesma pressão de compactação as densidades aumentam nas MC na seguinte ordem: MC6, MC5, MC4, MC1, e (MC7, MC2 e MC3, muito próximas), para 7,0 % de umidade, em massa. E, quanto mais densas se tornaram as MC, para 50,0 MPa, por exemplo, maior será a redução de porosidades (maior compacidade), o que favorece a redução da permeabilidade (característica de massas argilosas), resultado da maior pressão aparente de fluência. Com esse raciocínio, na seqüência, a maior pressão de fluência caracteriza uma forte tendência a uma microestrutura homogênea, devido ao maior grau de avanço da compactação (característico do maior teor de umidade) e posterior maior dificuldade de eliminação dos poros isolados; embora a porosidade leve a redução de propriedades como o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura, a mesma promove a redução da retração na sinterização.

As pressões de fluência ($P_f(MC)$; $MC = 1, \dots, 7$) das MC com 7,0 % de umidade obedecem a seguinte ordem decrescente:

$$P_f(6) > P_f(5) > P_f(4) > P_f(1) > P_f(2, 3 \text{ e } 7).$$

Isto significa que a pressão de fluência da MC6 é a maior dentre as MC do presente trabalho, todas com 7,0 % de umidade, e, que a das massas cerâmicas MC2, MC3 e MC7 correspondem a valores muito próximos. A pressão de fluência de uma MC é tão maior quanto maior for a sua plasticidade. Quanto maior for a pressão de fluência, menos compressível é a MC.

Conforme comentado anteriormente, a partir de 10,0 MPa, independente do teor de umidade e da pressão de compactação, os conjuntos de curvas (Figuras 6.28 – 6.30) se comportaram de forma muito similar, mantendo as diferenças (separação entre as curvas) de densidades até atingir o máximo produto da pressão pela densidade. Sendo assim e, diante do que foi exposto até este ponto sobre a compactação das MC, tornou-se possível escrever uma relação de proporcionalidade para justificar, de forma analítica, o aumento da densidade com o incremento do teor de umidade de uma MC para uma determinada pressão de compactação. Logo, ponto a ponto ou, em cada instante, ρ se relaciona proporcionalmente com P como segue:

$$\rho \propto \frac{m_{MC}}{\tau_{dissipada} + E_P} \cdot \frac{V_i}{V} \cdot P \quad \begin{cases} m_{MC} = m_{sólido} + m_{água}; \\ \tau_{dissipada} = F_{máx.} \cdot d; \\ E_P = P_{máx.} \cdot V, \end{cases} \quad (38)$$

onde

ρ : é a densidade atingida ao final da compactação;

m_{MC} : é a massa da MC;

V_i : é o volume inicial de MC colocada no molde;

P : é a pressão máxima atingida ao final da compactação;

$\tau_{m\acute{a}x.}$: é a dispêndio máximo de energia (trabalho realizado pela força imprimida sobre o pistão durante a compactação (compressão));

E_P : é a energia transferida ao volume final. Trata-se de uma energia potencial, ou seja, armazenada no sistema de partículas compactado e, associada à coesão responsável pela forma definida do compacto;

V : é o volume do corpo cerâmico atingido durante a conformação.

Deve-se salientar que $\tau_{m\acute{a}x.}$ e E_P são limitadas ou, dependem de \bar{F} . Então, as constantes iniciais da Relação de Proporção 38 são m_{MC} , que deve ser a mesma para as várias alíquotas de diferente MC e, V_i que só é constante para cada MC, pois depende das características das espécies e proporções de cada matéria-prima.

É possível ver que a Relação de Proporção 38 determina que, com a evolução da compactação (prensagem), o dispêndio e a transferência diminuem com o aumento do teor de umidade (água, no caso do presente trabalho), o que leva a uma maior densidade para uma mesma MC. Então, para que essa relação seja transformada numa equação, será necessário determinar uma constante de proporcionalidade que, provavelmente, dependerá fortemente das características de cada MC; características tais como: espécies e proporção das mesmas na composição de partida, morfologia e tamanho dos grânulos, ou partículas, se for o caso, dentre outras.

Outra forma analítica, determinada por Freire e colaboradores, para quantificar a densidade a partir da pressão desejada é

$$\rho = a \cdot \ln P + b(\ln P)^n + c \quad (\text{Freire et al., 2004}) \quad (39)$$

onde as constantes **a**, **b** e **c**, podem estar relacionadas ou dependem fundamentalmente das características das MC, a saber, distribuição de tamanho e forma dos grânulos, espécies químicas e suas proporções, do teor de umidade; e, **n** está relacionado a mudança de estágio e a taxa de densificação, que depende intensamente da porosidade intergranular, principalmente, presente no volume inicial

da MC a ser prensada. Como n depende da taxa de densificação, o mesmo está diretamente relacionado à energia transferida (E_P , da Relação 38) ao compacto. No presente trabalho o valor de n é muito próximo de um terço. Decerto, posteriormente, com um aprofundamento através da aplicação de um cálculo numérico, será possível determinar a constante de proporcionalidade da Relação de Proporção 38, mais as constantes da Equação 39, para as MC do presente trabalho. Além disso, poderá ser averiguado se há relação entre as duas últimas expressões analíticas apresentadas.

A Figura 6.31 apresenta o comportamento da variação dos valores das densidades à pressão máxima de compactação para as MC formuladas no presente trabalho.

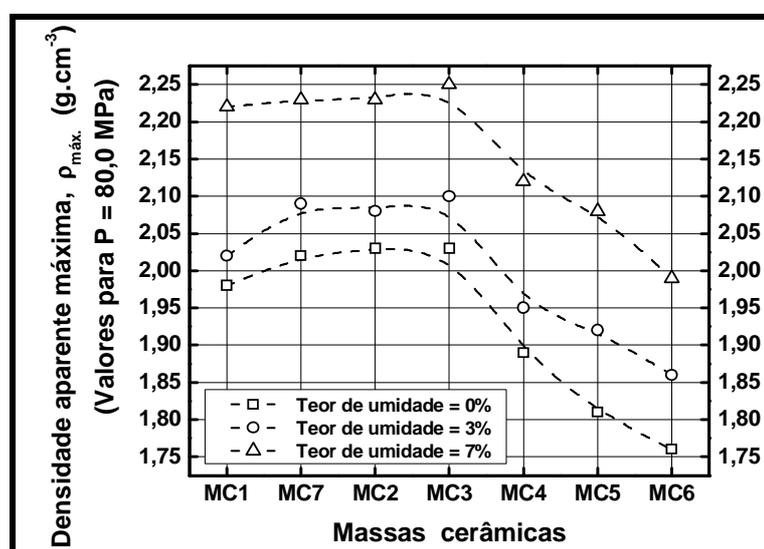


Figura 6.31 - Curvas indicadoras do comportamento da variação da densidade aparente na pressão máxima de compactação (80,0 MPa) do conjunto de massas cerâmicas para os diferentes teores de umidade.

Do ensaio de compactação determinou-se as densidades finais atingidas na pressão máxima de compactação de 80,0 MPa. Então, observa-se que as medidas das densidades obtidas e apresentadas graficamente na Figura 6.31, confirmam as afirmações feitas acerca de suas relações com plasticidade e com a compressibilidade das MC. Isso significa, reafirmando, que as menores densidades foram atingidas nas MC de maior plasticidade e menor compressibilidade. Isto pode ser verificado pela inversão, ou melhor, pela simetria das curvas denotativas dos comportamentos (não se tratando de uma

função) das densidades máximas (Figura 6.31) e dos dispêndios de energia (Figura 6.27) das MC, para os três teores de umidade utilizados.

O procedimento de prensagem com o teor de umidade de 7,0 %, limite superior para se processar via seca as MC, possibilitou atingir os valores de densidades previstos na literatura, sem que fosse aplicado valores de pressão de compactação muito superiores a 50,0 MPa, que é o valor usual para compactação de MC para o porcelanato.

Sendo a densidade a verde úmida o parâmetro mais importante ao final da etapa de prensagem, foram estabelecidos valores no intervalo de 1,90 a 2,08 g.cm⁻³, uma vez que nesse seria possível atingir valores de pressão de aproximadamente 50,0 MPa. Deve ser claro que, existe uma certa esperança em torno desses valores, pois ao longo da bibliografia revista e da discussão, até o presente, se comenta e se afirma sobre a possibilidade de se obter o produto final desejado. Isto decorre de que ainda se conta com a provável eficácia das variáveis tempo e temperatura, ao longo dos ciclos térmicos projetados, e de que nessas condições, as reações químicas e a formação das fases desejadas venham ocorrer. Nesse contexto, os tipos e proporções das espécies químicas envolvidas, previamente estabelecidas pelo método de formulação, se tornam os pilares não perfeitamente sólidos, pois não há garantia de reações estequiométricas completas. Sendo assim, deve-se ressaltar que o método de formulação e a densidade a verde úmida estabelecida não são exatos, mas que resultam na minimização do empirismo clássico, dado o número de variáveis inerente às características e ao processamento de materiais cerâmicos policristalinos.

A Tabela 6.12 apresenta os valores da força aplicada, da pressão de compactação, de densidade aparente a verde úmida (medida imediatamente após compactação), e dos respectivos valores de carga que foram aplicados (real) no ensaio de compactação, para conformação dos corpos-de-prova, e esse valor corrigido para leitura (nominal).

Deve ser observado na Tabela 6.12 que os diferentes valores de cargas e forças e, conseqüentemente pressões, estiveram relacionados às diferenças de distribuição de grânulos das MC, assim como às respectivas plasticidades. Logo, quanto maior foi a plasticidade de uma MC, maior foi a intensidade da força aplicada

e, em casos como os das MC com CaO, as densidades atingidas foram as menores, mesmo para os maiores valores de pressão aplicadas. Então, vê-se quão influenciou

Tabela 6.12 – Parâmetros da etapa de prensagem das massas cerâmicas.

Massa cerâmica	F (N)	P (MPa)	ρ_{aap} (g.cm ⁻³)	Carga real (CR – prevista) (ton)	Carga nominal (CN – aplicada) (ton)
MC1	135.577,90	47,70	2,08	13,8	14,0
MC7	126.908,87	44,65	2,08	12,9	13,0
MC2	125.516,14	44,16	2,08	12,8	13,0
MC3	118.865,15	41,82	2,08	12,1	12,0
MC4	143.081,58	50,34	1,99	14,6	14,0
MC5	142.285,74	50,06	1,99	14,5	14,0
MC6	166.445,32	58,56	1,90	17,0	17,0

- ρ_{aap} : densidade aparente após prensagem ou, densidade a verde com umidade.
- Os valores de carga nominal, aqueles lidos no instrumento, foram obtidos pela seguinte equação de calibração para a prensa utilizada: $CN = \frac{CR - 0,40833}{1,00238}$;

CN e CR medidos em toneladas.

- Deve-se ressaltar que, os valores de carga nominal determinados por essa equação, sofreram aproximações para números inteiros devido a precisão da escala do instrumento de leitura de carga da prensa utilizada.

a substituição parcial do feldspato pelo CaO, quando se compara a MC2 com MC4, MC5 e MC6. Essas últimas MC, de maior plasticidade, necessitariam de maior quantidade de água para melhor desenvolver a sua conformação. Obviamente, neste ponto está se desprezando o potencial da reatividade química do CaO, ou seja, em geral, tem se tratado propriedades físicas e químicas de forma disjunta. E, isso é uma das limitações do método de formulação, inclusive. Então, a reatividade química de uma determinada matéria-prima pode até corrigir a densidade não atingida, o que ocorre dentro de certos limites.

A Figura 6.32 mostra micrografias (MEV) das superfícies de fratura de um corpo cerâmico submetido à flexão após secagem. Esse corpo cerâmico é referente a MC1.

Na Figura 6.32 tem-se uma visão geral da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC1, nas ampliações de 50 e 100 vezes, Figura 6.32a e 6.32b, respectivamente. E, um com um pouco mais de detalhe nas ampliações de 200 e 500 vezes, Figura 6.32c e d, respectivamente. Nas micrografias a e b, percebe-se a presença de poros com diâmetros com até 350 μm , aproximadamente. Mas, a

maioria dos poros tem tamanho inferior a $100\ \mu\text{m}$. Esses poros são necessariamente intergranulares, uma vez que no processamento via seca é praticamente inexistente a porosidade intragranular. Além disso, os poros menores apresentam-se razoavelmente distribuídos. Na MC1 ocorreu baixa granulação, ou seja, houve

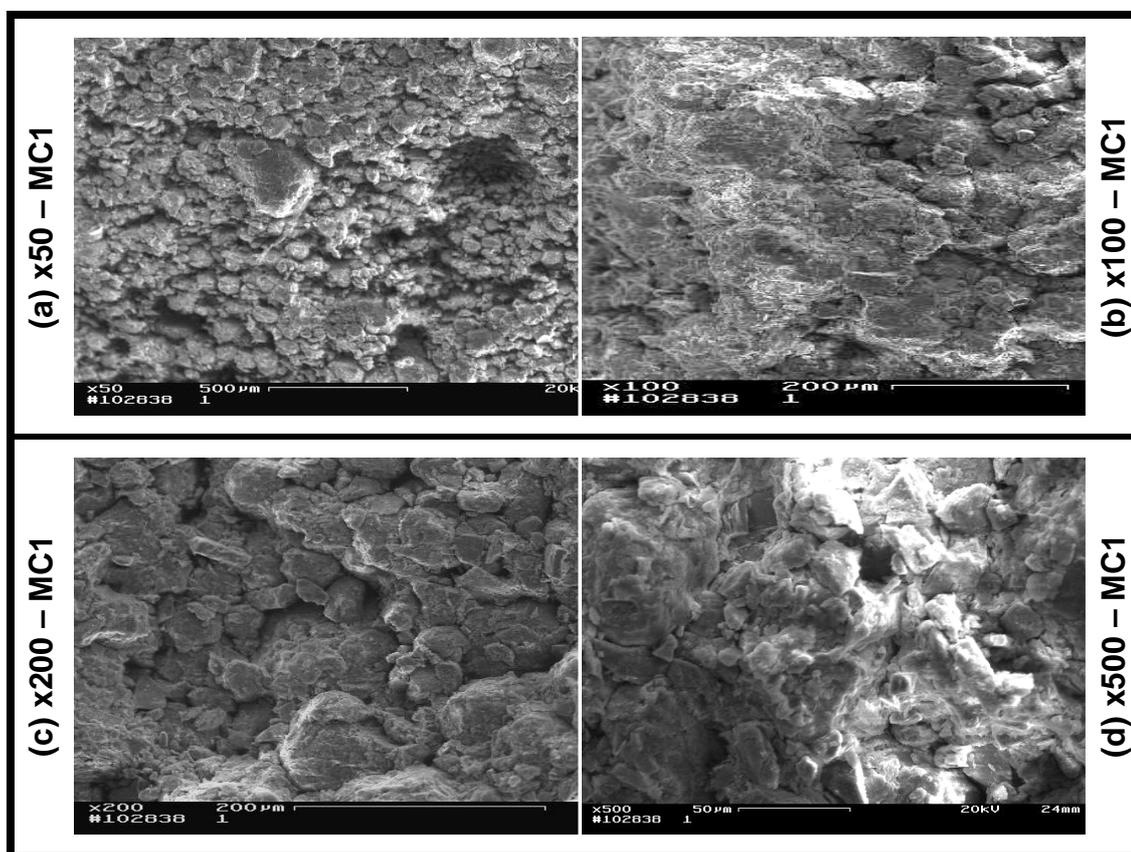


Figura 6.32 – Microestruturas obtidas via MEV da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC1.

grande quantidade ($\sim 30,0\%$) de partículas que não formaram grânulos, permanecendo com seus tamanhos anteriores ao processo de granulação. Antes, dessa etapa de preparação da MC as partículas tinham tamanho (ou diâmetro equivalente) inferior a $74\ \mu\text{m}$ ($< \# 200$ mesh) e, esse tamanho pequeno de partícula é bastante visível nas ampliações maiores, ou seja, micrografias c e d. Logo, praticamente não se percebe partículas fraturadas (resultante de cisalhamento) nessas micrografias, uma vez que as partículas são mais resistentes ao cisalhamento e a deformação por compressão. Então, de forma geral, as regiões da superfície observada permitiu considerar a microestrutura como bastante porosa e heterogênea, pela textura rugosa apresentada. No entanto, deve-se ressaltar a

devida cautela na análise acerca de parte das regiões escuras visualizadas na superfície de fratura, uma vez que essas podem representar um baixo relevo devido apenas à extração de uma partícula, ou grânulo, pela ruptura durante a separação das superfícies. Logo, essa parte extraída é parte integrante da superfície complementar.

A Figura 6.33 apresenta duas regiões de ampliações da superfície de fratura de um corpo cerâmico iguais a: (a) 200 e (b) 500 vezes. Esse corpo cerâmico refere-se a MC3.

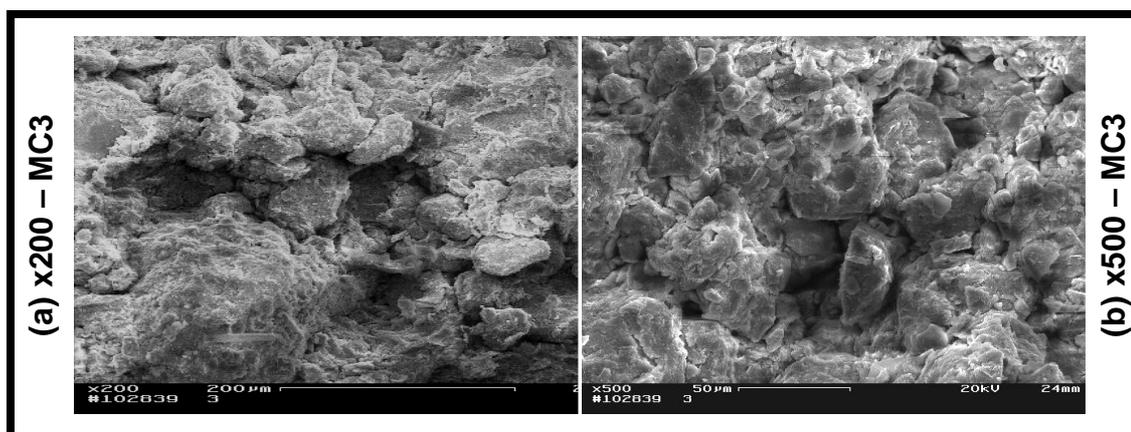


Figura 6.33 – Microestruturas obtidas via MEV da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC3.

Observou-se em ambas as ampliações da Figura 6.33, regiões escuras devidas, provavelmente, a densos grânulos extraídos durante a separação das superfícies de fratura. Também é possível ver regiões mais densas, possivelmente relacionadas à deformação a aglutinação de grânulos. Os contornos observados nas micrografias podem ser devidos a descolamentos pelo esforço cisalhante sofrido ao longo da superfície transversal, assim como encerram microporos intergranulares ou interpartículas, principalmente. Na micrografia (b) percebe-se a presença de algumas partículas que sofreram cisalhamento e, que podem ser do talco presente na composição de partida da MC3. As partículas de talco têm uma estrutura lamelar, logo, passíveis de deslizamentos entre si. De forma geral, as texturas apresentadas pelas micrografias da Figura 6.33 são muito similares as da MC1. Sendo assim, a microestrutura, considerando a representatividade da região observada, pode ser classificada como heterogênea.

A Figura 6.34 mostra microestruturas, com ampliações de 200 e 500 vezes, das superfícies de fraturas referentes às massas cerâmicas MC5 e MC6, um corpo cerâmico de cada.

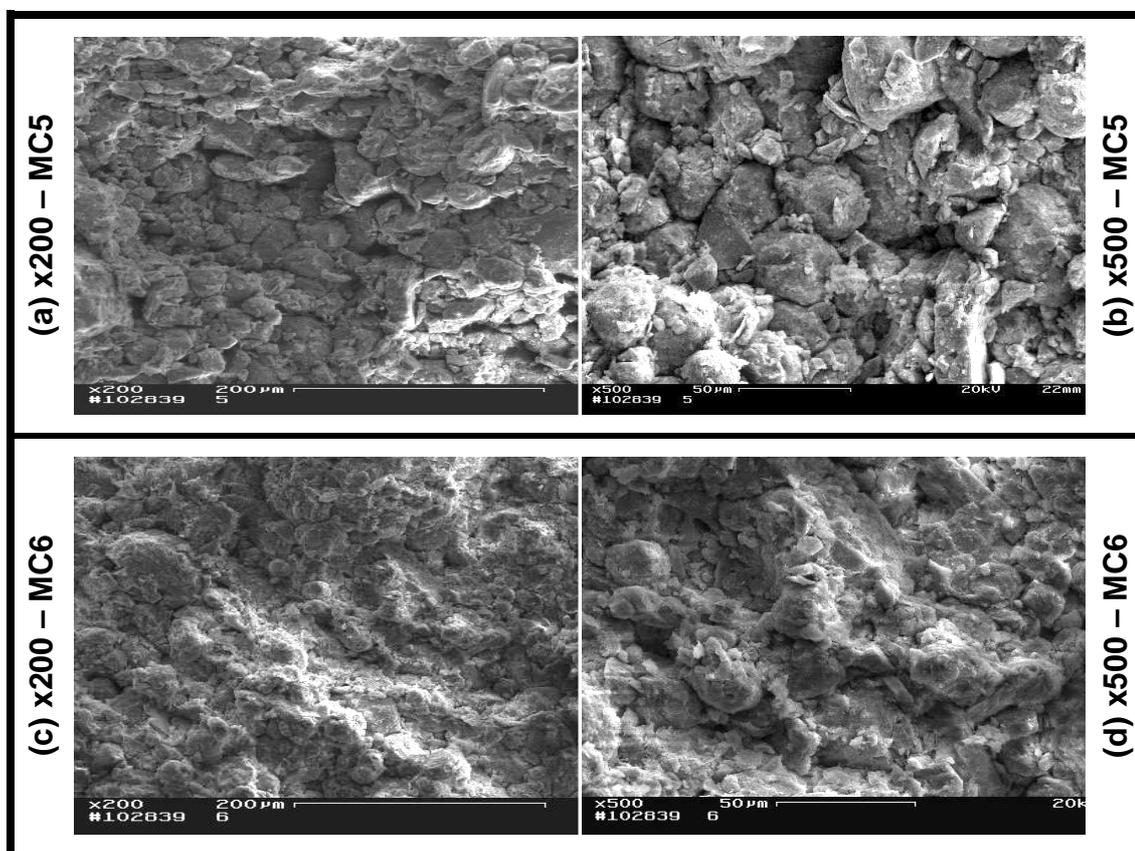


Figura 6.34 – Microestruturas obtidas via MEV das superfícies de fratura de corpos cerâmicos das MC5 e MC6.

Observaram-se apenas contornos bem definidos de partículas adjacentes em qualquer das ampliações observadas. Essas partículas apresentaram tamanhos oriundos das matérias-primas antes da etapa de microgranulação, inferior a $74\ \mu\text{m}$ ($< \# 200$ mesh) e, seus contornos encerram provavelmente grande quantidade de microporosidade, uma vez que as partículas em foco praticamente não apresentaram deformação. Nas micrografias da Figura 6.34 aparentemente não são apresentadas partículas que tenham sofrido ruptura por cisalhamento durante a flexão dos corpos cerâmicos. Assim, a textura heterogênea apresentada pelos corpos das massas cerâmicas MC5 e MC6, são provavelmente resultantes de rupturas sob

esforços de magnitudes inferiores aos dos corpos cerâmicos das massas cerâmicas MC1 e MC3.

Em geral, as microestruturas apresentadas das superfícies de fratura, após a secagem e ruptura dos corpos cerâmicos das MC em discussão, não denotaram amplas regiões que indicassem uma textura de baixa rugosidade. Assim sendo, pôde-se inferir acerca de uma provável porosidade, dada a aparente ausência de deformação ou fratura de partículas ou grânulos, que poderia afetar negativamente as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos após a sinterização. Deve-se levar em consideração que as microestruturas apresentadas estão diretamente relacionadas, ou melhor, são produtos da distribuição de tamanho de grânulos e partículas (Figuras 6.21 e 6.22), anteriormente discutidas. Contudo, no caso das massas cerâmicas MC5 e MC6, deve ser levado em consideração que, a maior porosidade, quando comparadas as MC1 e MC3, está relacionada a maior plasticidade das MC com CaO. E, que a necessidade de um maior teor de umidade, o que ultrapassaria o teor usual para o processo via seca, resultou do seqüestro por parte do CaO, da água adicionada. Esse seqüestro de água esteve estritamente relacionado à reação de hidratação do CaO, que promove a formação de um gel em torno de suas partículas, devido a alta reatividade entre essas espécies.

v) Propriedades Pós-Secagem dos Corpos Cerâmicos

A caracterização física, a seguir apresentada, resulta das medidas das grandezas relativas ao comportamento estrutural dos corpos cerâmicos, após a etapa de secagem. As grandezas mensuradas são: densidade aparente, quantificada a partir das medidas (dimensões) dos corpos cerâmicos; porosidade total; retração linear; e, tensão de ruptura à flexão (em três pontos).

A Tabela 6.13 apresenta as propriedades físicas mensuradas após a etapa de secagem dos corpos cerâmicos. Nessa tabela consta quantitativamente, a magnitude do comportamento estrutural dos corpos cerâmicos antes da etapa de sinterização. As magnitudes apresentadas na Tabela 6.13 representam as condições iniciais da consolidação da forma dos corpos cerâmicos.

Verifica-se na Tabela 6.13 que as massas cerâmicas desenvolvidas no presente trabalho, após conformação e secagem, em sua maioria, atenderam as

exigências (não estabelecidas por norma) no tocante às grandezas densidade aparente após secagem, retração linear e tensão de ruptura à flexão.

Tabela 6.13 – Propriedades físicas referentes ao comportamento estrutural dos corpos cerâmicos após secagem.

MC	ρ_{aas} (g.cm ⁻³)	ε_{Tas} (%)	RLs (%)	σ_{rup} (MPa)
1	1,98 ± 0,02	30,32 ± 0,47	0,0 ± 0,0	1,8 ± 0,4
7	2,00 ± 0,03	28,77 ± 0,68	0,0 ± 0,0	2,0 ± 0,4
2	2,01 ± 0,01	28,56 ± 0,62	0,0 ± 0,0	2,2 ± 0,1
3	1,99 ± 0,01	28,77 ± 0,52	0,0 ± 0,0	2,2 ± 0,2
4	1,86 ± 0,03	32,68 ± 1,02	0,1 ± 0,0	2,3 ± 0,5
5	1,83 ± 0,02	33,83 ± 0,68	0,1 ± 0,0	2,3 ± 0,3
6	1,81 ± 0,02	37,22 ± 0,69	0,2 ± 0,0	1,8 ± 0,3

ρ_{aas} : Densidade aparente após secagem ou, densidade a verde após secagem;
 ε_{Tas} : Porosidade total;
 RLs : Retração Linear de secagem;
 σ_{rup} : Tensão de ruptura à flexão após secagem.

Conforme discutido anteriormente, os valores aceitáveis para os resultados apresentados na Tabela 6.13 são: $\rho_{\text{aas}} \geq 1,90 \text{ g.cm}^{-3}$; $\text{RLs} \leq 0,3 \%$; e, $\sigma_{\text{rup}} \geq 2,0 \text{ MPa}$.

Analisando os valores de densidade aparente após secagem apresentados na Tabela 6.13, verificou-se que os mesmos, para cada MC, estão correlacionados com os valores de densidade real apresentados na Tabela 6.10. Essa correlação se estabeleceu quando foi levado em consideração o desvio padrão (ou incerteza em torno da média) dessas medidas de densidades. Dentre as densidades apresentadas, e mesmo considerando os desvios padrões, tornou-se possível prever que, até este ponto da discussão, provavelmente, as massas cerâmicas MC5 e MC6, representaram sistemas que tendem a não atingir as propriedades requeridas pelo porcelanato. Delineou-se essa previsão sobre as análises realizadas desde a determinação do dispêndio de energia e dos limites de consistência de Atterberg, através dos quais foi representada uma plasticidade crescente, às relações pressão versus densidade a verde, mais as microestruturas apresentadas. Através das mencionadas curvas ainda podia-se esperar que as propriedades requeridas fossem atingidas, dadas as magnitudes das densidades aparentes após secagem (densidade a verde seca) das MC5 e MC6 estarem muito próximas do limite inferior anteriormente estabelecido ($1,90 \leq \rho \text{ (g.cm}^{-3}) \leq 2,10$). A MC6, principalmente tem a maior tendência

não proporcionar a obtenção do porcelanato após sinterização, uma vez que para sua compactação foi uma pressão de aproximadamente 58 MPa, quase 20 % superior ao usual para a conformação de massas cerâmicas para porcelanato. O comportamento da pressão de fluência da MC6 está em acordo com essa suposição, uma vez que tendeu ao maior valor dentre todas as MC. Como se trata de parâmetros apenas circunstanciais, ainda não tendo sido os corpos cerâmicos submetidos a um ciclo de sinterização (a ação da temperatura), que ocorrem realmente fora do equilíbrio termodinâmico e, em cujos produtos não ocorrem reações estequiométricas, pode ocorrer o contrário do que se supõe. No entanto, em termos de possibilidades, dentre as MC5 e MC6, é mais provável que a segunda não leve ao produto desejado. Pois o CaO tem um comportamento muito similar ao do MgO e, em torno de 6,0 % em massa de CaO, deve ocorrer um comportamento reverso, ou seja, deve-se ter uma esperada estrutura de revestimento com maior teor de poros que o porcelanato, logo um produto de menor resistência mecânica.

É importante observar, na Tabela 6.13, o papel do CaO nas medidas da porosidade total, da retração linear de secagem e na tensão de ruptura à flexão nas MC formuladas com substituição do feldspato por esse óxido. Pois, mesmo não tendo atingido a densidade aparente após secagem (parâmetro de literatura e não de norma), comportamento denotado pela porosidade total, com o incremento do teor de CaO, verificou-se que os corpos cerâmicos dessas MC apresentaram as maiores retrações lineares e, suas tensões de ruptura estão dentre os maiores valores. Isto pode ser justificado pelo papel similar do CaO em argamassas para a construção civil, ou seja, aglomerante perante a umidade. Esse comportamento foi comentado quando se tratou sobre a retirada dessas MC da cuba de microgranulação, quando foi relatado que as mesmas eram constituídas de grandes aglomerados.

Deve-se ressaltar que o valor médio da tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos da MC1 não atingiu o valor previsto pela literatura, pois foi inferior a 2,0 MPa. Contudo, diante das considerações feitas anteriormente e, com base no teor de fundentes dessa MC, pode tornar-se possível que os corpos cerâmicos atinjam as propriedades requeridas pela NBR 13818 para o porcelanato. Ou seja, até o presente, as grandezas resultantes de fenômenos físicos e químicos são tratadas de forma disjuntas, logo, de forma isolada nenhuma delas tendem a representar uma verdade absoluta.

vi) Evolução Térmica via Curvas TG, TGD, TD e Dilatométricas

vi.1) Análise sobre as Curvas TG, TGD e TD

A Tabela 6.14 apresenta as temperaturas dos vales e picos associados as transformações experimentadas pelas MC durante a evolução térmica. Essas temperaturas estão associadas à absorção ou liberação de energia térmica, vales endotérmicos e picos exotérmicos, respectivamente, medidas durante os ensaios de evolução térmica gravimétrica (TG) e diferencial (TD). A curva de evolução térmica gravimétrica derivada (TGD) foi obtida através de *software* específico dos equipamentos utilizados no ensaio.

Tabela 6.14 – Temperaturas das transformações experimentadas por cada MC, ao serem submetidas aos ensaios de TG e TD.

MC	TGD		TD
	Temperatura dos vales endotérmicos (°C)	Temperatura dos picos exotérmicos (°C)	Temperatura dos vales endotérmicos (°C)
1	55,11	-	-
	306,01	-	253,48
	541,53	-	473,66
	-	Entre 925 e 1.000	-
7	-	-	CNA*
	269,15	-	CNA
	496,31	-	CNA
	-	853,62	CNA
2	-	-	40,35
	279,58	-	257,36
	515,92	-	477,33
	-	773,06	-
3	54,19	-	-
	293,83	-	254,98
	529,83	-	472,90
4	67,58	-	-
	292,88	-	249,93
	538,61	-	471,60
	Entre 650 e 700	-	-
5	76,85	-	-
	288,97	-	249,49
	525,78	-	472,39
	701,11	-	-
6	110,04	-	CNA
	273,17	-	CNA
	525,78	-	CNA
	628,21	-	CNA
	-	903,82	CNA

* CNA – Curva Não Apresentada.

A Figura 6.35 mostra as curvas representativas das transformações experimentadas pela MC1 quando submetida ao aquecimento com taxa constante e atmosfera ambiente (ar).

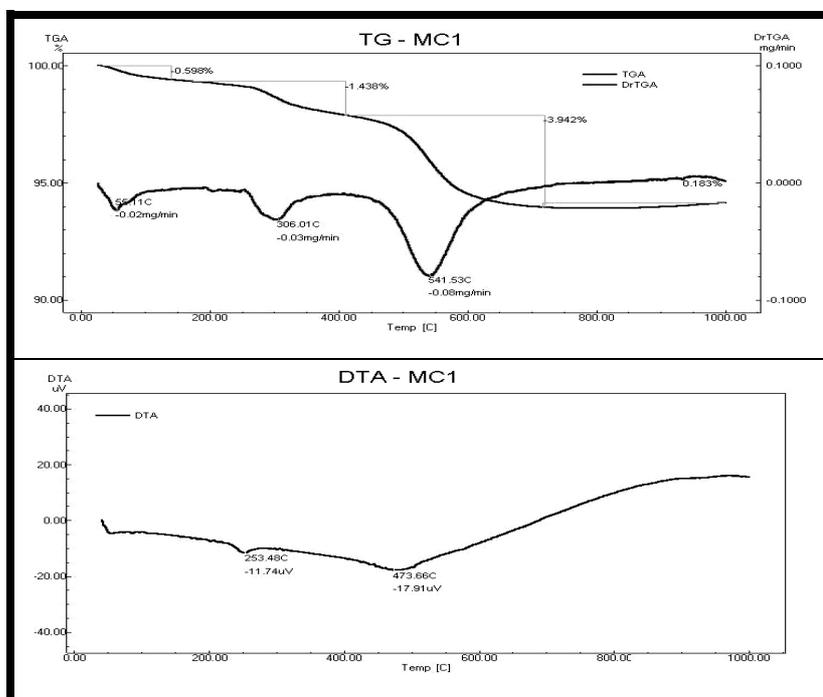


Figura 6.35 – Curvas TG (TGA), TGD (DrTGA) e TD (DTA) da massa cerâmica MC1.

Após analisar os dados apresentados pela Tabela 6.14, verificou-se que as MC formuladas no presente trabalho apresentaram um comportamento térmico similar e, de forma geral, pôde-se descrever a seguinte história térmica: até 120,0 °C ocorreu dessorção de água fisicamente adsorvida; de 240,0 a 680,0 °C deu-se início à oxidação da matéria orgânica presente, seguida de desidroxilação de goetita (não detectada devido às condições de realização e objetivo do ensaio de difração de raios-X e do argilomineral predominante (caulinita)), que intensifica a magnitude do vale endotérmico – nesse intervalo ocorre a formação da metacaulinita; acima de 900,0 °C teve início a transformação exotérmica associada a mudança estrutural com conseqüente formação das fases vítrea (amorfa) e devitrificada (cristalina) – o início desse intervalo pode ocorrer em temperaturas inferiores, por volta de 750,0 ou 860 °C, o que pode ser atribuído à baixa cristalinidade do argilomineral caulinita, predominante, conforme ocorreu com a MC7, principalmente.

A temperatura máxima para elaboração de cada curva térmica foi de 1.000,0 °C devido à limitação do equipamento. No entanto, seria esperado outro vale endotérmico acima dessa temperatura, devido à formação de fase líquida por fusão do feldspato sódico (FS). Além disso, para as MC com substituição parcial do FS pelas matérias-primas mais reativas (formadoras de eutético), como o talco e o CaO utilizados no presente trabalho a temperatura média do início (*on-set*) do vale endotérmico seria menor que para o FS, mas, ainda acima de 1.000,0 °C.

A perda de massa (PM) mensurada a partir da curva térmica gravimétrica foi de 5,68 %, valor próximo do previsto pelo cálculo da perda ao fogo na etapa de formulação, que foi de 5,98 %.

A Figura 6.36 apresenta as curvas representativas das transformações termodinâmicas sofridas pela MC7.

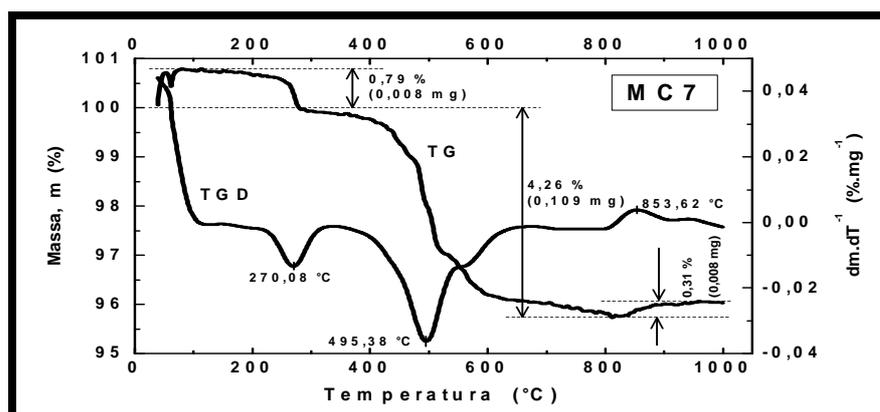


Figura 6.36 – Curvas TG e TGD da massa cerâmica MC7.

É importante observar na Figura 6.36 que, a intensidade (amplitude) do pico exotérmico (853,62 °C) apresentado na curva TGD da MC7 é maior do que aquele apresentado (925,0 a 1.000,0 °C) no mesmo tipo de curva da para a MC1. Além disso, o pico exotérmico da MC7 mais intenso que o da MC1, o que esteve relacionado à baixa cristalinidade da caulinita da argila ABR, conforme foi discutido quando da caracterização física por difração de raios-X.

No caso da MC7 não foi apresentada a curva térmica diferencial (TD) devido a problemas técnicos do equipamento utilizado. A PM da MC7 foi de 5,05 %, e o valor calculado foi de 4,92 %, valores muito próximo.

A Figura 6.37 mostra as curvas TG, TGD e TD, da MC2. Deve ser observado nessa figura que, o pico exotérmico da curva TGD, ocorreu em temperatura mais

baixa em relação a MC7, *i. e.*, a 778,06 °C. Isto aconteceu, provavelmente devido ao caráter mais fundente da argila AAM, mesmo que em menor proporção, em massa, em relação ao teor da argila ABR.

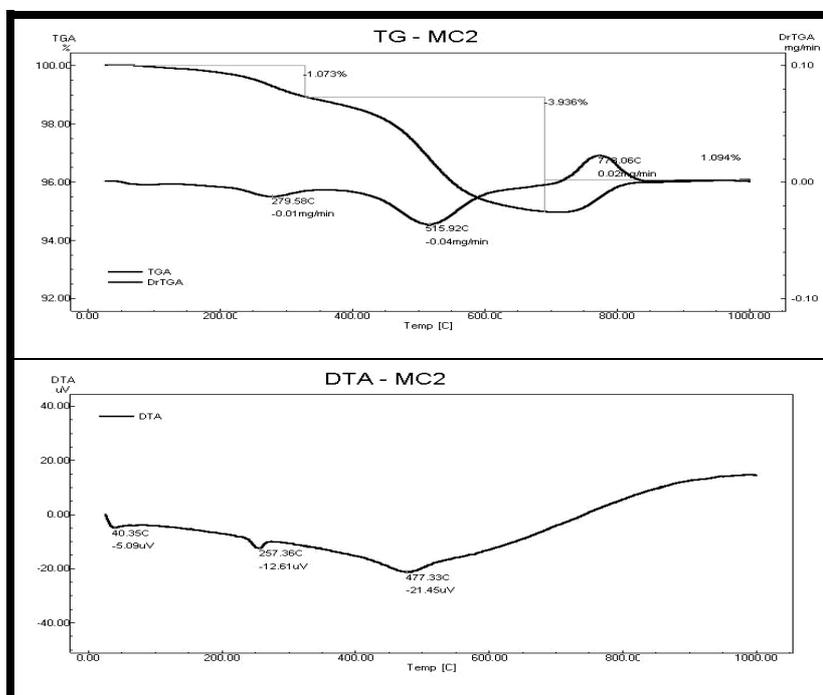


Figura 6.37 – Curvas TG (TGA), TGD (DrTGA) e TD (DTA) da massa cerâmica MC2.

A PM da MC2 foi de 5,01 %, e o valor calculado foi de 5,54 %, próximos.

A Figura 6.38 apresenta o comportamento da perda de massa com a evolução térmica comparativa entre as massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7. No caso, a presente perda de massa foi determinada a partir da diferença percentual das massas antes e após a sinterização dos corpos cerâmicos.

As medidas de perdas de massa apresentadas na Figura 6.38 estão em conformidade com as medidas realizadas através das curvas de TG. Obviamente, foram consideradas as diferenças reais, entre as amostras utilizadas no ensaio de TG e os corpos cerâmicos utilizados para a sinterização. Essas diferenças físicas estiveram diretamente relacionadas à permeabilidade de cada amostra ensaiada, o que dependeu da coesão dentre o sistema de partículas e grânulos. Deve-se ressaltar que, para a sinterização os corpos cerâmicos representavam as MC prensadas, enquanto para o ensaio de TG as massas estavam apenas granuladas.

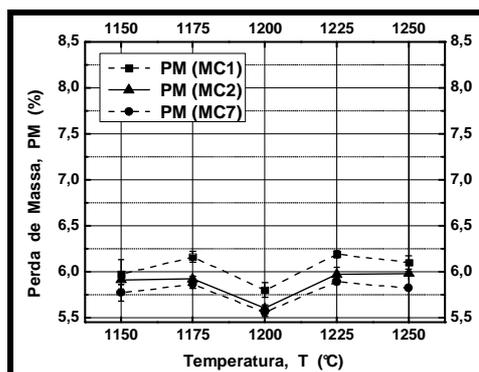


Figura 6.38 – Comportamento da perda de massa até a temperatura máxima de sinterização para as massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7.

Observou-se uma redução nas perdas de massa a 1.200,0 °C, apresentada na Figura 6.38. Isto pôde ser justificado por, em geral, iniciar-se a redução da porosidade aberta em torno dessa temperatura. E, a 1.225,0 °C, a máxima perda de massa para as MC dessa figura, provavelmente, esteve relacionada ao maior intervalo de tempo e temperatura de sinterização, para promover a liberação de massas gasosas, resultantes das oxidações e combustão de matéria orgânica. Essa liberação se dá através da porosidade ainda interconectada à superfície. Observou-se, então, que a perda de massa durante a evolução do ciclo térmico é diretamente proporcional à plasticidade, pois quanto mais plástica é uma MC, maior é a porosidade total após secagem e, maior é a permeabilidade dos corpos cerâmicos durante a sinterização.

A Figura 6.39 mostra as curvas térmicas referentes a MC3.

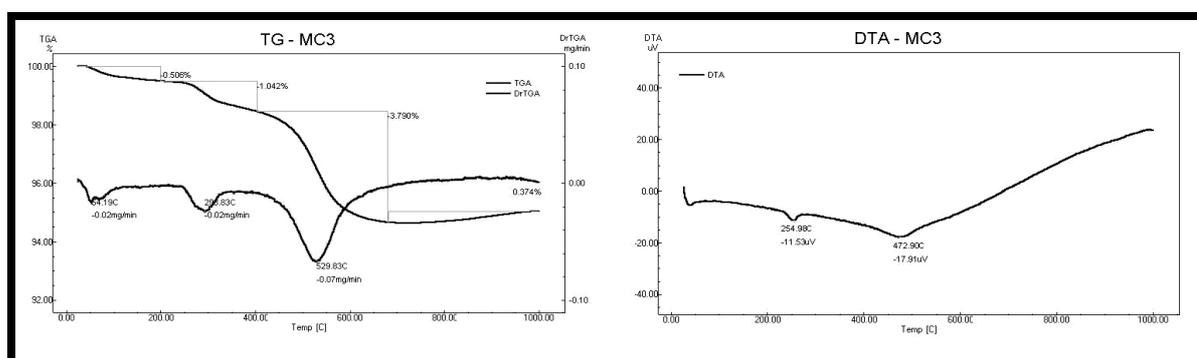


Figura 6.39 – Curvas TG (TGA), TGD (DrTGA) e TD (DTA) da massa cerâmica MC3.

A PM da MC3 foi de 5,34 %, e o valor calculado foi de 5,37 %, próximos.

A Figura 6.40 apresenta as curvas térmicas referentes a MC4.

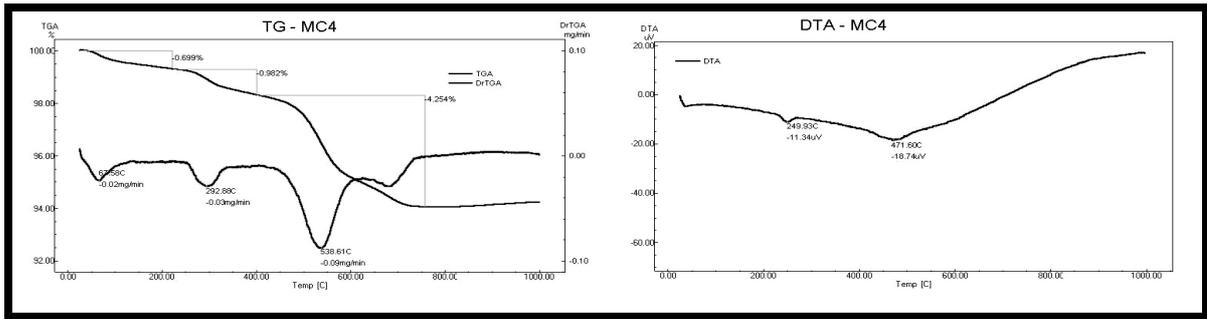


Figura 6.40 – Curvas TG (TGA), TGD (DrTGA) e TD (DTA) da massa cerâmica MC4.

A PM da MC4 foi de 5,94 %, e o valor calculado foi de 5,21 %, não tão próximos. A Figura 6.41 mostra as curvas térmicas referentes a MC5.

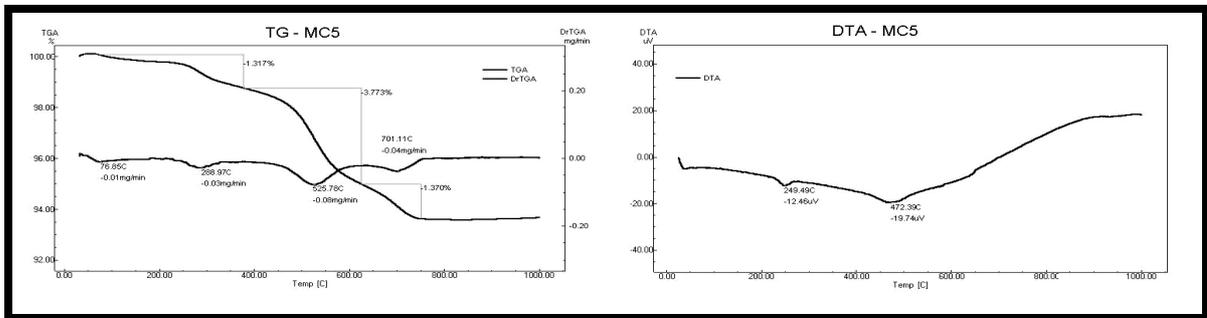


Figura 6.41 – Curvas TG (TGA), TGD (DrTGA) e TD (DTA) da massa cerâmica MC5.

A PM da MC5 foi de 6,46 %, e o valor calculado foi de 5,20 %, bastante inferior.

A Figura 6.42 apresenta o esboço das curvas térmicas referentes a MC6. E a Figura 6.43 apresenta o esboço das curvas do comportamento da perda de massa até a sinterização na temperatura máxima para as massas cerâmicas MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

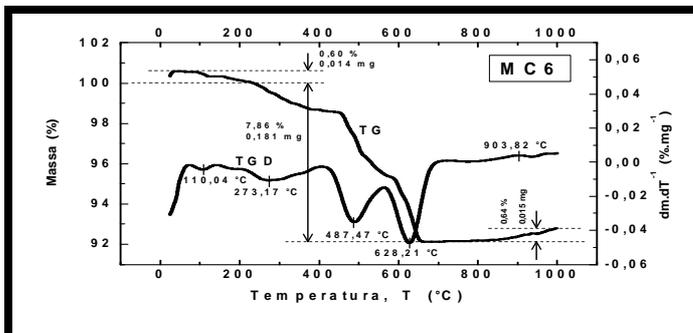


Figura 6.42 – Curvas TG e TGD da massa cerâmica MC6.

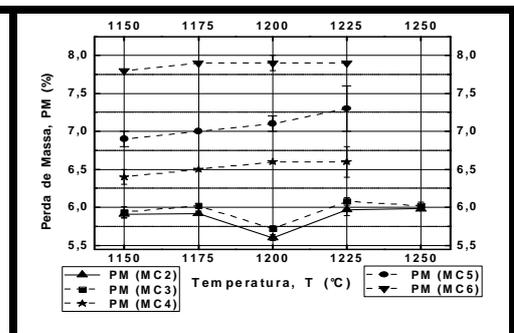


Figura 6.43 – Comportamento da perda de massa para as MC2, ..., 6.

A PM da MC6 foi de 8,46 %, e o valor calculado foi de 5,00 %, muito inferior.

É importante observar a influência de variáveis como a plasticidade de uma MC e, a respectiva porosidade dos corpos prensados, influenciam na diferença em relação ao valor calculado da perda de massa. Isto ocorre porque no método de formulação não se tem como estabelecer o comportamento físico da etapa de prensagem. Essa diferença se tornou mais acentuada quanto maior era a plasticidade, ou maior o dispêndio de energia para a compactação, de MC como as com presença de CaO na composição de partida. Então, quanto maior foi a plasticidade, menor foi a densidade para pressões de compactação próximas de 50,0 MPa, logo, maior foi a porosidade dos corpos cerâmicos verde após secagem, o que leva a uma maior permeabilidade. Assim sendo, com maior permeabilidade tem-se maior perda de massa após sinterização. No entanto, em se tratando da comparação entre os valores de PM expressados pela curva térmica gravimétrica e, os calculados pelo método matemático de formulação a partir das composições químicas das matérias-primas, a PM calculada foi inferior e aumentou a redução de seu valor quando da substituição parcial do feldspato sódico pelo CaO. A justificativa disso está no fato de ter sido considerado que o CaO tinha PF nula. Todavia, trata-se de uma substância altamente higroscópica, logo, durante o manuseio entre a secagem e a realização do ensaio de TG, pode umedecer-se parcialmente, o que pode influenciar ligeiramente na diferença de PM anteriormente mencionada. Em verdade, é mais provável o registro de maiores PM para as MC com CaO devido a formação de hidróxido de cálcio durante o processo de microgranulação e, cuja massa adquirida não é reduzida durante a etapa de secagem na temperatura utilizada, 150,0 °C no presente trabalho.

Verificou-se que curvas como as apresentadas nas Figuras 6.38 e 6.43 que, apresentam as PM em intervalos discretos de temperatura, são de suma importância, perante os resultados apresentados. Pois, através dessa figuras foi possível observar a temperatura em torno da qual se intensifica a redução e fechamento das porosidades total e aberta, respectivamente. Sendo assim, percebeu-se na Figura 6.43, a exemplo das afirmações anteriores, que nas massas cerâmicas MC2 e MC3 ocorreu a redução da PM por volta de 1.200,0 °C (temperatura média de fabricação de porcelanatos). E, que com o aumento da temperatura para 1.225,0 °C, volta a incrementar a PM, pois se retoma o

aumento da porosidade fechada por inchamento dos poros maiores e, que deve até facilitar o fechamento dos menores por expulsão dos gases neles contidos para o meio ambiente, durante a evolução da sinterização. No entanto, para MC de maior plasticidade, e conseqüente maior porosidade após conformação, observa-se um deslocamento para temperaturas maiores a intensificação da redução e fechamento das porosidades. Esse comportamento ocorreu com as sinterizações discretas dos corpos cerâmicos referentes as MC4, MC5 e MC6, conforme é apresentada na Figura 6.43. Esses comentários estão em pleno acordo com as medidas de distribuição de tamanho de grânulos, de plasticidade, do dispêndio de energia nas compactações, das porosidades e da densificação, segundo a evolução térmica utilizada.

De forma geral, no que diz respeito às curvas térmicas gravimétricas, a PM ocorreu intensamente até a temperatura de 750,0 °C (Figuras 6.35 – 6.37, 6.39 – 6.42), no máximo, quando já havia ocorrido a dessorção da água e a desidroxilação.

Comparando os valores de PM mensurados através das curvas térmicas gravimétricas com aqueles registrados nos gráficos temperatura *versus* perda de massa das Figuras 6.38 e 6.43 (as medidas de PM estão disponíveis na Tabela 6.16), verificou-se ter estado fundamentalmente relacionada a distribuição de tamanho de grânulos (e partículas) das MC, e à plasticidade dessas. Verificou-se, então, a menos da MC6 que, as demais MC formuladas atingiram maior PM para os corpos cerâmicos sinterizados do que apenas granuladas e submetidas a termogravimetria. Isso pode ser justificado, provavelmente, pela maior coesão entre as espécies químicas envolvidas promover uma maior reatividade, levando a densificação, logo, com conseqüente maior perda de massa. No entanto, no caso da MC6, a PM dos corpos cerâmicos foi inferior que com essa MC apenas granulada. Tal comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade porosidade isolada devida a separação entre as fases vítrea e cristalina, proporcionada pelo maior teor de CaO, o que poderia proporcionar baixa densificação. Sendo assim, a MC6, com 6,0 %, em massa, de CaO em substituição ao feldspato sódico, sinaliza esse teor como um provável fator limitante nas composições de partida de MC para a fabricação de porcelanato, assim como versou-se sobre o teor máximo do talco na revisão sobre a literatura.

vi.2) Análise sobre as Curvas Dilatométricas

A Figura 6.44 apresenta as curvas dilatométricas, variação dimensional e taxa de variação dimensional, referente às massas cerâmicas MC1, MC7 e MC2. Deve-se ressaltar que as variações e taxas de variações dimensionais dessas MC foram mensuradas na direção paralela a que foram prensadas, ou seja, como os corpos cerâmicos eram cilíndricos, a direção de variação dimensional estudada foi a paralela a geratriz desses cilindros.

As curvas mostradas na Figura 6.44a, c e e, mais 6.44b, d e f, apresentam, em geral, comportamentos similares, com ligeiras acentuações de fenômenos em dois intervalos de temperaturas específicos. Então, observou-se uma expansão máxima em torno de 5,0 % com o incremento da temperatura, até aproximadamente 850,0 °C, no caso da MC1. Essa temperatura ficou próxima de 900,0 °C para os corpos cerâmicos referentes a MC2 e a MC7. No caso dessas duas últimas MC, tal ocorrência esteve relacionada, principalmente a ordem estrutural do argilomineral predominante, a caulinita, e ao teor de quartzo, mais elevado na MC2 e na MC7, conforme ser verificado na Tabela 6.2, através da composição química da argila ABR, quando comparada à argila ABM.

Devido, provavelmente, a diferença de ordem estrutural das caulinitas das argilas AAM e ABR, componentes plásticos absolutos da MC1 e da MC7, respectivamente, a de menor ordem estrutural (ABR; mal cristalizada) sofreu desidroxilação antecipada, o que esteve relacionado a uma taxa de variação dimensional ligeiramente maior e mais duradoura – comparação a partir das Figuras 6.44a e c. Esse comportamento da taxa de variação dimensional esteve relacionado a perda de massa com a temperatura e, conseqüente formação da metacaulinita, o que pode ser observado através de vales endotérmicos próximos de 500,0 °C nas curvas térmica gravimétricas derivadas das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7. Então, sendo a desidroxilação um evento concorrente com a expansão do quartzo (mudança alotrópica), abaixo de 600,0 °C, verificou-se que o primeiro evento prevaleceu sobre o segundo, não denotando qualquer expansão entre 500,0 e 600,0 °C. Em verdade, houve uma expansão nesse intervalo de temperatura para as massas cerâmicas MC7 e MC2 (Figuras 6.44c e e). No caso da MC1, Figura 6.44a, a ocorrência dos citados eventos se deu de forma muito mais suave.

As mudanças de comportamento mais bruscas entre 500,0 e 600,0 °C,

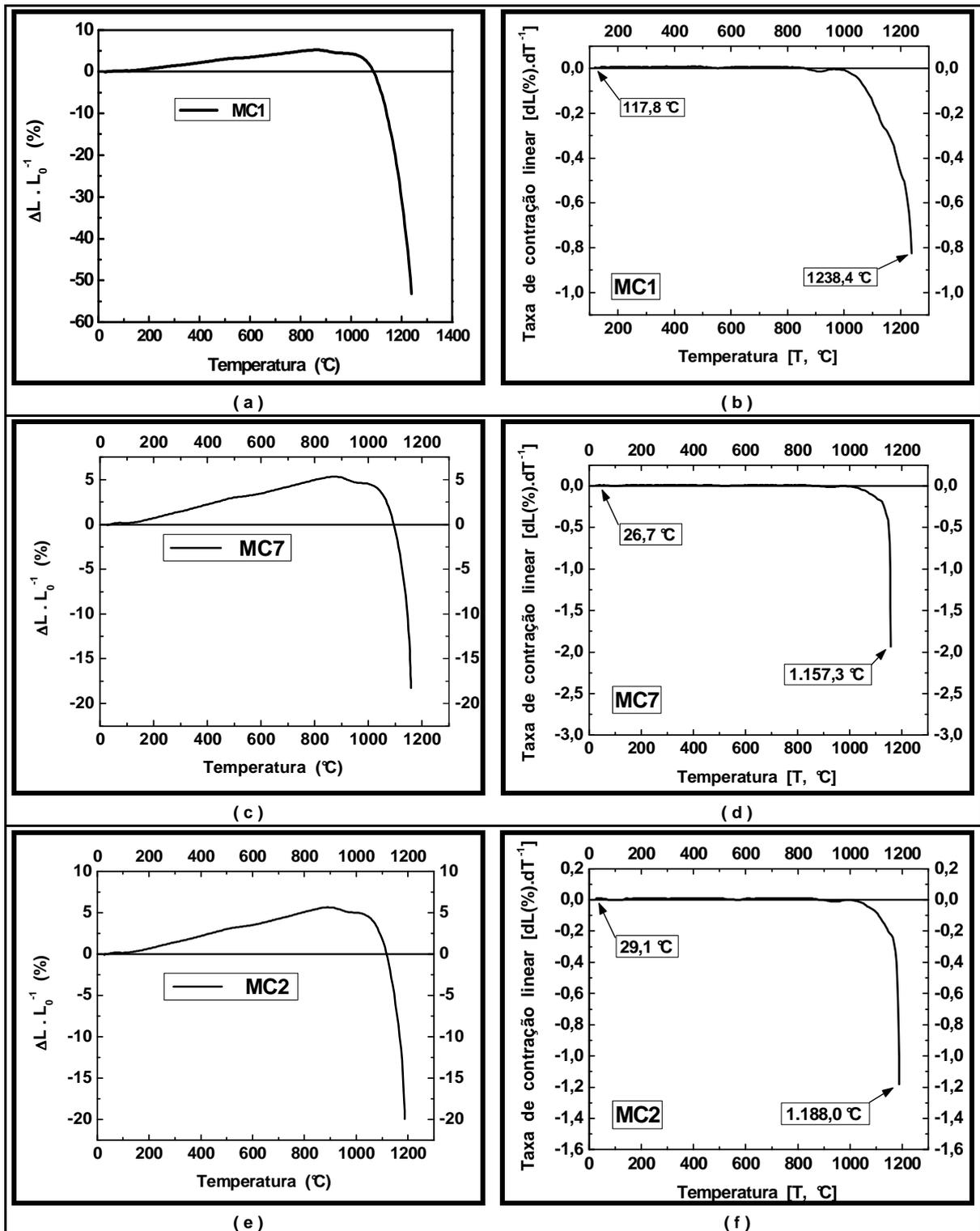


Figura 6.44 – Curvas dilatométricas de variação dimensional e taxa de variação dimensional: (a) e (b), referentes a MC1; (c) e (d), referentes a MC7; e, (e) e (f), referentes a MC2.

observadas nas curvas dilatométricas para as massas cerâmicas MC7 e MC2, que para a MC1, também esteve diretamente relacionada ao provável maior teor de

argilomineral da argila ABR em relação a AAM, conforme pode ser verificado pela relação $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 1,81 e 1,66, respectivamente, a partir da Tabela 6.2. Assim, através desses números pôde-se inferir que a plasticidade da MC7, já apresentada como menor em reação a da MC1, pôde ser justificada mais pelo provável maior teor de caulinita mal cristalizada que pelo também provável maior teor de sílica, de aproximadamente 9,0 % a mais na argila ABR, uma vez que não foi denotada expansão nas curvas dilatométricas.

A redução na expansão entre 500,0 e 600,0 °C levou a taxa $d(\Delta L \cdot L_0^{-1}) \cdot dT^{-1}$ praticamente nula, que pode caracterizar e fortalecer a contribuição do argilomineral ilita, pois esse mantém a sua estrutura em torno de 600,0 °C. Decerto, $\Delta L \cong 0$ se estenderia até 800,0 °C quanto maior for o conteúdo desse argilomineral.

A Figura 6.45 apresenta curvas dilatométricas, variação dimensional e taxa de variação dimensional, referente às massas cerâmicas MC3, MC4, MC5 e MC6.

Ao analisar a curva dilatométrica da MC3, formulada a partir da MC2 (padrão), percebeu-se um comportamento térmico similar ao da MC padrão. No entanto, foi possível identificar um ligeiro incremento na inclinação da curva até próximo de 900,0 °C. Esse incremento esteve relacionado ao teor de sílica livre, que proporcionou elevação do coeficiente de dilatação do material do corpo cerâmico referente a MC3.

No tocante as MC com CaO em substituição ao feldspato (massas cerâmicas também formuladas a partir da MC2), observou-se expansões iniciais até próximo de 150,0 °C, que possivelmente estiveram relacionadas a dilatação de fases ainda hidratadas do CaO. Essa hidratação poderia ainda ser resultado da não completa secagem dessas MC, dada a provável formação do hidróxido de cálcio quando da aplicação da umidade ou, resultante da umidade retirada do ar durante o manuseio dos corpos cerâmicos, mesmo após secagem. O CaO possui grande atividade higroscópica. Então, após a liberação dessa umidade, ocorreu expansão térmica do corpo cerâmico com inclinação da curva (taxa) inferior a da curva da MC2, devido a maior reatividade do CaO com a sílica, que provocou retração entre 550,0 e 600,0 °C, inclusive. Essa redução da inclinação da curva foi intensificada com o teor de CaO até 800,0 °C.

Nas curvas da Figura 6.44a, c e e, observou-se retração dos corpos cerâmicos ensaiados no intervalo de 850,0 a 1.000,0 °C, aproximadamente, ao que foi atribuído à nucleação e formação de mulita a partir da metacaulinita. De 1.000,0

a 1.100,0 °C a MC1 apresentou uma devitrificação mais intensificada, em relação a MC7, devido a formação de maior quantidade de fase líquida associada ao maior

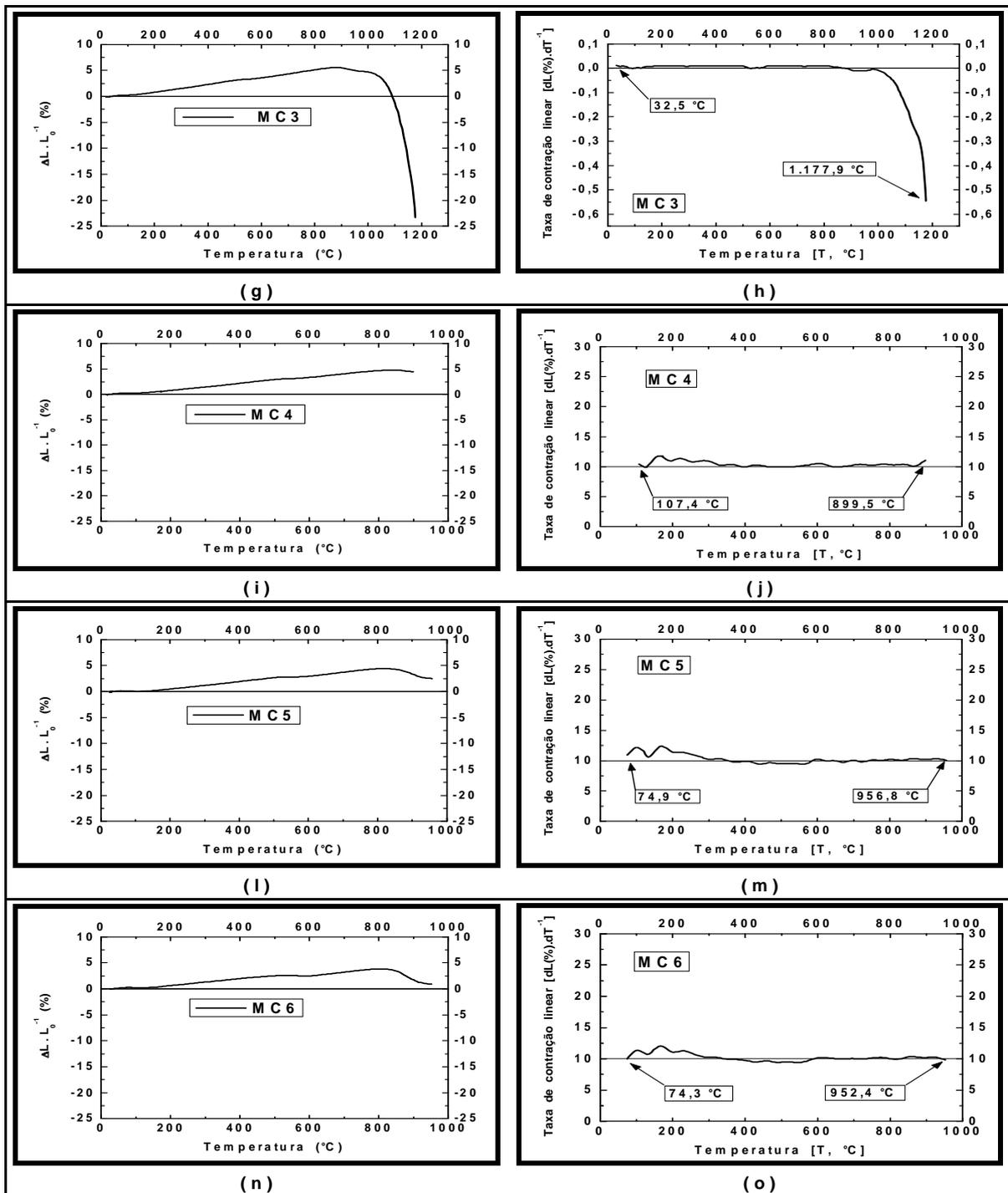


Figura 6.45 - Curvas dilatométricas das massas cerâmicas MC3, MC4, MC5 e MC6.

teor global óxidos fundentes da argila AAM, ~ 3,0 % em massa, a mais que na argila ABR. No caso das MC com CaO, MC4, MC5 e MC6, nada pôde ser

observado acima de 950,0 °C devido a reação dos corpos cerâmicos com o suporte de alumina, do dilatômetro utilizado, durante a sinterização.

Ainda comparando os trechos das curvas dilatométricas das massas cerâmicas MC1 e MC7, acima de 1.100,0 °C, devido ao caráter básico do líquido ligeiramente mais intenso para a MC1 (os teores Fe_2O_3 , CaO e MgO da argila AAM) são bastante superiores aos da argila ABR na MC7. Esse teor e caráter básico dos óxidos fundentes em análise levam a uma maior reatividade durante a sinterização na MC1 que na MC7. Dessa forma, durante a sinterização a MC1, que possui uma provável maior capacidade calorífica devido a maior quantidade de fase líquida formada, houve maior intervalo de tempo para as reações entre as espécies químicas, para maior formação de fase vítrea e, conseqüentemente, maior densificação que durante a sinterização da MC7 (considerou-se aqui que os calores específicos das fases líquidas das MC1 e MC7 possuam valores muito próximos).

A viscosidade da fase líquida aumenta com o tempo devido a maior quantidade de solução dos sólidos no líquido formado. Assim sendo, no estágio de solução-reprecipitação, que se estende até a total conversão de líquido em sólido, quanto maior for o período maior é a densificação.

A MC2 apresentou um esperado comportamento intermediário entre os apresentados pelas MC1 e MC7 e, mais próximo da MC7, também esperado, devido ao maior teor da argila ABR (60,0 % em massa) que o da argila AAM (40,0 % em massa) na MC2.

É importante ressaltar que o comportamento apresentado durante a variação dimensional, sob a evolução térmica acima de 1.100,0 °C, pelos corpos cerâmicos referentes a MC3, em relação aos da MC2, foi muito similar ao da MC1, em relação aos da MC7, o que reafirmou a efetividade do caráter fundente dos óxidos da argila AAM, mais o efeito combinado com a presença do talco. A substituição parcial do feldspato pelo talco proporcionou uma maior taxa de densificação, acima da mencionada temperatura, em relação as demais MC. Esse efeito de sinterização é facilmente visível na pendente da curva da Figura 6.45g.

6.4. Sinterização dos Corpos Cerâmicos

A Figura 6.46 mostra os comportamentos térmicos ocorridos no forno durante a etapa de sinterização a 1.225,0 °C. Essa temperatura máxima de sinterização foi a

escolhida por ter sido a que apresentou os melhores resultados de propriedades de acordo com a norma NBR 13816. Sendo assim, são apresentados os seguintes ciclos térmicos (curvas): o de projeto, conforme apresentado na figura anterior; o executado pelo programa de controle interno do forno; e, o obtido a partir das medidas das temperaturas realizadas pelo termopar (componente do forno) *versus* intervalos de tempo mensurados através de um cronômetro.

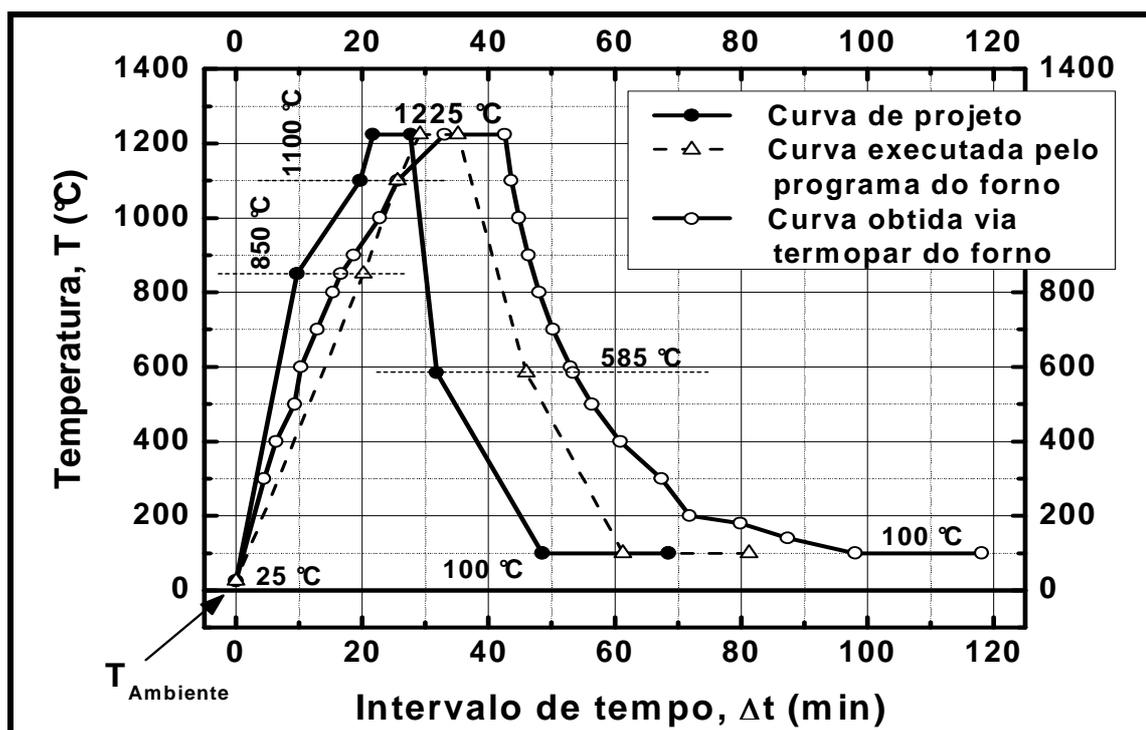


Figura 6.46 - Esboço de ciclos rápidos (curvas) para a temperatura máxima de sinterização de 1.225,0 °C.

Deve ser observado na Figura 6.46 que, a curva executada pelo programa do forno não conduziu evolução térmica esperada pela curva de projeto, o que dependeu apenas do controlador de temperatura desse equipamento. O deslocamento da curva executada pelo programa deveu-se aos estágios iniciais da taxa de aquecimento, que foi menor que a da curva de projeto. Vê-se, então, que a operação de aquecimento e resfriamento, comandada pelo controlador, foi executada num intervalo de tempo maior que o de projeto, e menor que o real, ou seja, menor do que o intervalo de tempo medido da curva obtida via termopar. No ciclo projetado estipulou-se aproximadamente 48 min e 31 s (temperatura máxima de 1.225,0 °C), e, verificou-se que o ciclo atingiu aproximadamente 98 min 6 s em condições reais. A maior diferença entre os intervalos de tempo dos ciclos,

projetado e real, deve-se intrinsecamente da inércia térmica dos materiais do forno, embora a etapa de resfriamento tenha sido assistida por fluxo de ar, controlado pelo programa do forno. De forma geral, o ciclo executado (real) pelo forno apresentou um comportamento similar ao projetado, e continua correspondendo a um ciclo rápido de sinterização, que pode durar até 3,0 h. Contudo, distanciou-se bastante do ciclo pretendido e, da realidade industrial, segundo a literatura.

Na Figura 6.46 poderia ter apresentado uma curva executada com maior precisão e muito mais próximo da real, caso tivesse sido utilizado um termopar calibrado externo ao sistema eletrônico do forno.

i) Diagramas de Gresificação

A Tabela 6.15 apresenta os resultados das grandezas físicas absorção d'água e retração linear, provenientes dos diagramas de gresificação. Estes resultados caracterizam a evolução da microestrutura das peças cerâmicas, obtidas a partir das MC, durante a sinterização.

Tabela 6.15 – Absorção d'Água (AA) e Retração Linear após sinterização (RLsi), nas temperaturas máximas de sinterização para as MC.

		Temperatura (°C)				
		1.150,0	1.175,0	1.200,0	1.225,0	1.250,0
MC1	AA (%)X	3,7 ± 4,4	1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,4
	RLsi (%)	5,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1	6,6 ± 0,1	6,3 ± 0,1	3,1 ± 0,4
MC7	AA (%)	5,4 ± 0,4	3,3 ± 0,1	3,1 ± 0,4	2,2 ± 0,4	1,5 ± 0,2
	RLsi (%)	5,1 ± 0,1	5,2 ± 0,0	5,4 ± 0,1	5,6 ± 0,0	5,9 ± 0,1
MC2	AA (%)	4,8 ± 0,5	2,9 ± 0,2	2,1 ± 0,4	1,2 ± 0,2	0,6 ± 0,1
	RLsi (%)	5,0 ± 0,1	5,5 ± 0,1	5,7 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6,1 ± 0,1
MC3	AA (%)	3,9 ± 0,5	1,5 ± 0,3	0,6 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0
	RLsi (%)	5,5 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,4 ± 0,1	6,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1
MC4	AA (%)	8,1 ± 0,9	1,6 ± 0,5	0,2 ± 0,2	0,0 ± 0,0	-
	RLsi (%)	4,8 ± 0,2	7,5 ± 0,1	7,9 ± 0,2	7,3 ± 0,4	-
MC5	AA (%)	13,4 ± 1,1	6,5 ± 1,9	1,3 ± 0,7	-0,2 ± 0,1	-
	RLsi (%)	2,6 ± 0,4	5,5 ± 0,7	7,8 ± 0,3	7,6 ± 0,3	-
MC6	AA (%)	18,0 ± 0,7	16,2 ± 0,7	11,5 ± 1,2	0,5 ± 0,5	-
	RLsi (%)	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	6,5 ± 0,2	-

O diagrama de gresificação é uma ferramenta importantíssima, pois além de permitir a análise da evolução térmica da microestrutura, leva a inferir acerca das possíveis alterações necessárias às massas cerâmicas para que seja

possível ajustar os intervalos de temperatura de sinterização. Dessa forma, obtém-se o produto desejado com menor consumo de energia e melhor qualidade.

As temperaturas máximas de sinterização da Tabela 6.15 foram escolhidas com base na literatura. Em geral, o intervalo de temperatura máxima varia de 1.180,0 a 1.230,0 °C.

A partir dos resultados da absorção d'água e da retração linear de sinterização de cada MC mostrados na Tabela 6.15, foram esboçadas duas curvas, que correspondem ao diagrama de gresificação (fechamento de porosidade), a saber, retração linear *versus* temperatura *versus* absorção d'água. Com base na análise dos diagramas de gresificação, determinou-se o intervalo de temperatura no qual poderá ser produzida as placas cerâmicas, atendendo em parte a NBR 13818. É importante ressaltar que, desse diagrama a grandeza que consta nessa NBR é a AA, e, que no caso da RLsi, procura-se utilizar comercialmente valores de 5,0 a 7,0 %, cujo produto final (a placa cerâmica) é considerado de excelente qualidade ou, maior que 7,0 %, atingindo um máximo de 9,0 %, para produtos de boa qualidade.

A seguir, são apresentados os diagramas de gresificação para massas cerâmicas experimentalmente em desenvolvimento. É importante salientar que a qualidade técnica do produto porcelanato é, na prática, em função da NBR 13818 especificada pela AA e pela tensão de ruptura à flexão.

A Figura 6.47 apresenta o diagrama de gresificação da massa cerâmica MC1.

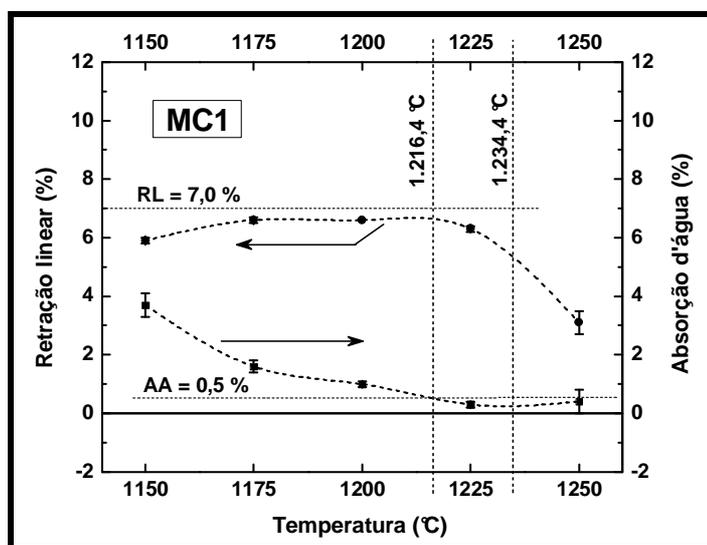


Figura 6.47 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC1.

Na Figura 6.47, o diagrama de gresificação dos corpos cerâmicos MC1, mostra que o intervalo de temperatura (ΔT) máxima de sinterização é de 18,0 °C, pois tem-se $1.216,4\text{ °C} \leq \Delta T \leq 1.234,4\text{ °C}$. Esse intervalo de temperatura foi determinado em função dos valores de absorção d'água (AA), ou seja, a partir da temperatura na qual ocorre $AA \leq 0,5\%$, até a temperatura na qual inicia-se o aumento da porosidade aberta, que pode levar a perda de estabilidade dimensional. É importante ressaltar que, na temperatura de 1.250,0 °C, os corpos cerâmicos sofreram deformação por não terem mantido as suas geometrias. Como as curvas de RLsi e de absorção d'água traçadas, ambas *versus* temperatura máxima de sinterização, corresponderem a um ajuste (*fit*), e que o mesmo dependeu do aplicativo utilizado (*Software Origin*, licenciado pela OriginLab Ltd – Gráficos Científicos e *Software de Análises*), essas poderiam ter sido melhoradas com menores intervalos de temperatura. Então, nas condições em que foi realizado o procedimento, a partir de 1.234,4 °C, a curva AA x T começa a denotar o aumento da porosidade aberta. A redução drástica na retração linear está relacionada a grande elevação da porosidade fechada, devido ao inchamento pelo aumento da pressão dos gases contidos nos respectivos poros. Com isso ocorre perda de estabilidade dimensional, conforme aconteceu com os corpos cerâmicos da MC1 na temperatura de 1.250,0 °C, mas que o diagrama de gresificação apresentado na Figura 6.47 indica que tal fenômeno ocorreria a partir de aproximadamente 1.234,4 °C.

É importante salientar que, de acordo com a literatura (Llorens, 2000), os intervalos de temperatura são sempre reduzidos para o caso de massas cerâmicas para porcelanato, o que está diretamente relacionado ao caráter reativo da(s) matéria(s)-prima(s) fundente(s).

A partir de 1.150,0 °C observou-se que já havia sido iniciada a sinterização, dada a contínua redução da porosidade aberta e concomitante incremento na retração linear. E, em torno de 1.175,0 °C ocorreu a densificação máxima, embora a gresificação ainda estivesse ocorrendo.

A Figura 6.48 mostra o diagrama de gresificação da massa cerâmica MC7. Observa-se nessa figura que não se atingiu a AA necessária, mesmo em 1.250,0 °C, para a obtenção do porcelanato, segundo a NBR 13818.

Os comportamentos apresentados pelas curvas da Figura 6.48 representam uma sinterização não eficiente dada às pequenas inclinações dessas curvas. Essa

ineficiência esteve diretamente relacionada à plasticidade da MC7 e, foi verificada no ensaio dilatométrico quando da baixa taxa de sinterização identificada.

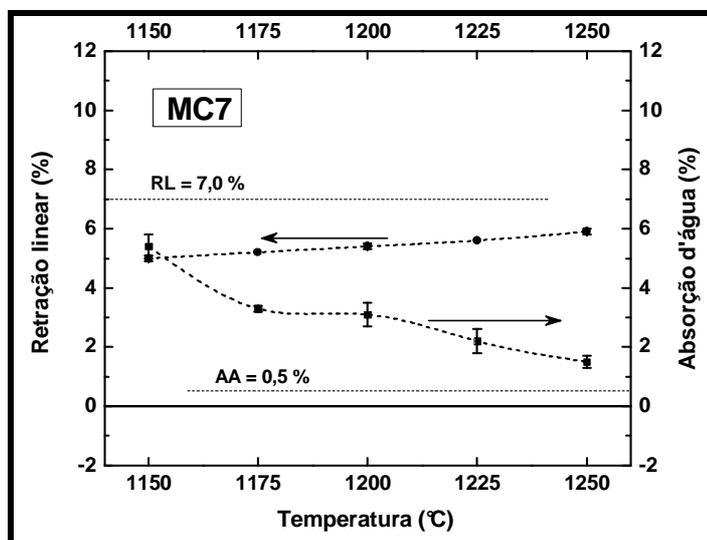


Figura 6.48 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC7.

A única diferença entre a MC7 e a MC1 foi o tipo de argila nas composições de partida. Então, como a MC7 resultou em valor de RL_{si}, a 1.250 °C, ligeiramente inferior a 6,0%, vê-se que é possível reformular a MC7 aumentando o teor do fundente, ou substituindo parcialmente o fundente utilizado por um mais energético (mais reativo), objetivando-se atingir as características técnicas exigidas para o produto final, o porcelanato. Dessa forma, certamente, também se reduzirá a temperatura mínima, implicando em menor gasto de energia, para obtenção desse produto. É importante ressaltar que, através das composições químicas das MC do presente trabalho, calculadas e apresentadas na Tabela 6.9, percebeu-se que a MC1 tinha 33,4 %, em massa, de teor de óxidos fundentes – Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂ e MgO.

A Figura 6.49 apresenta o diagrama de gresificação da massa cerâmica MC2, então considerada como massa cerâmica de referência, ou padrão. Essa MC tem como matéria-prima (MP) plástica uma mistura proporcional de 2:3 das argilas da MC1 e da MC7, respectivamente. E, a partir da MC2 foram formuladas as demais MC do presente trabalho. Novamente, podem-se compreender as demais MC, cujos diagramas de gresificação serão apresentados posteriormente, como uma reformulação da MC2, uma vez que a substituição de uma MP em uma MC, leva a

uma nova composição química, e, através dessa reformulação se busca melhorias nas características técnicas do produto final.

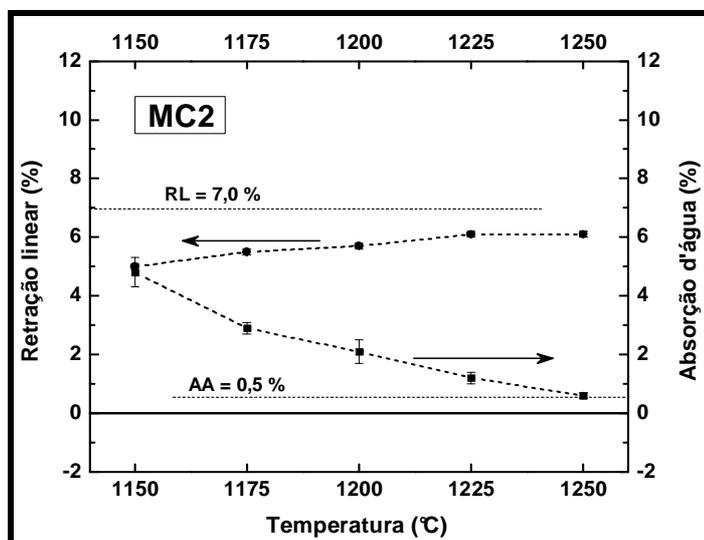


Figura 6.50 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC2.

A primeira observação acerca do diagrama de gresificação da MC2, apresentado na Figura 6.50, denota acerca do caráter mais reativo (fundente) da argila AAM, uma vez que proporcionou nessa MC, em relação a MC7 (da qual a MC2 pode ser também compreendida como uma reformulação devido à substituição parcial da argila ABR pela AAM), uma sinterização mais pronunciada. Isso foi percebido pela elevação dos valores de RLsi e pela redução dos valores de AA, a partir de 1.175,0 °C, principalmente.

Na Figura 6.50 verificou-se que, com o aumento da temperatura ocorreu a menor quantidade de porosidade, 0,5 %, somente na temperatura de 1.250,0 °C, quando levado em consideração o desvio padrão da medida da AA, conforme pode ser verificado na Tabela 6.15. Então, por um lado, a substituição parcial da argila amarela da MC1 por 60,0 %, em massa, de argila branca, levou as peças sinterizadas da MC2 a não terem problemas de geometria ou, por outro lado, a substituição de 40,0 %, em massa, da argila branca da MC7 pela argila amarela da MC1, tornou possível obter o produto porcelanato. Vê-se que a argila amarela, nessas condições, melhorou as características técnicas da MC7, quando essa foi reformulada, levando a MC2.

A Figura 6.51 apresenta, comparativamente, os diagramas de gresificação das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7. Através dessa figura, confirmaram-se graficamente, as afirmações anteriores acerca da MC2, por essa representar uma

mistura na proporção de 2:3 entre as argilas amarela e branca, nessa ordem. Verifica-se, que a curva referente à retração linear de sinterização da MC2

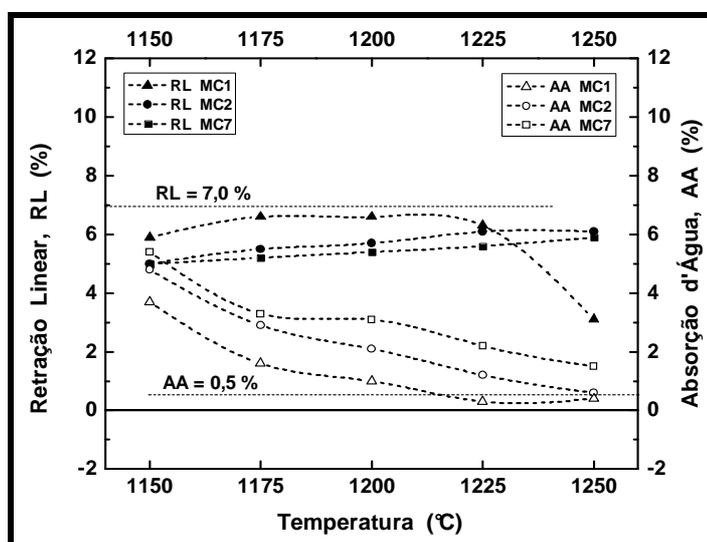


Figura 6.51 – Diagrama de gresificação comparativo entre as MC1, MC7 e MC2.

está mais próxima da linha dos 7,0 %, o que ocorre concomitantemente com a curva de absorção d'água dessa MC, ao aproximar-se da linha de 0,5 %. Sob esta ótica, estar-se considerando a melhoria causada pela argila (AAM) amarela em substituição à branca (ABR).

A Figura 6.52 mostra o diagrama de gresificação da massa cerâmica MC3. Essa massa cerâmica representa a substituição parcial do feldspato sódico por 3,0 % de talco, em massa, na massa de referência. Com essa substituição os corpos cerâmicos da MC3 atingiram a AA requerida pela norma brasileira para o porcelanato (B1a), o que levou a menor temperatura máxima de sinterização, com a redução de 50,0 °C em relação a maior dessas temperaturas (4,0 % da temperatura máxima de 1.250,0 °C). Entretanto, acima de 1.225,0 °C, a retração decresce intensivamente, o que lava ao aumento de poros isolados. Sendo assim, optou-se por uma análise sobre a retração linear de sinterização num intervalo de temperaturas máximas, no qual a menor delas correspondesse a máxima absorção possível para um porcelanato (0,5 %) e, a maior delas correspondesse ao início da absorção d'água nula. Logo, obteve-se $1.200,0 \leq \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1.234,0$, o que leva a $5,8 \leq RL_{si} \text{ (%) } \leq 6,4$.

Observa-se na Figura 6.52 que a porosidade aberta, medida pela AA, permanece mínima até os 1.250,0 °C. Certamente, uma reformulação da MC3 seria através de um ligeiro aumento do teor da argila ABR em substituição parcial ao quartzo, no sentido de clarear mais o produto final, assim como, poder-se-ia elevar o teor de talco, em substituição ao feldspato sódico, com o objetivo de reduzir a temperatura máxima de sinterização.

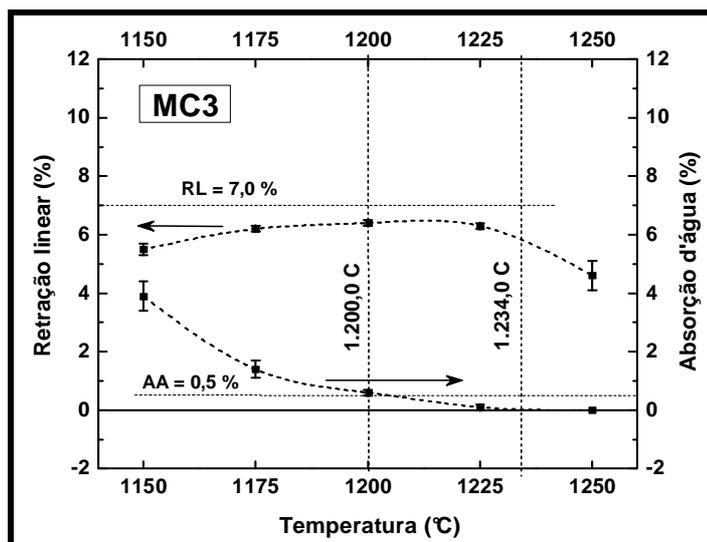


Figura 6.52 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC3.

A substituição do feldspato por 3,0 % de talco, em massa, levou a um aumento de apenas 0,5 % na RLsi da MC3 em relação a MC2. De forma geral, o talco reduziu a AA sem variar significativamente a RL de 1.175,0 a 1.225,0 °C, o que denota uma estabilidade dimensional do sistema para essa composição de partida. Acima de 1.225,0 °C ocorreu decréscimo na RL, que pode ser justificado pelo provável aumento da viscosidade da fase líquida, e a devitrificação de fases como cordierita e enstatita a 1.200,0 °C. Essa pequena variação na RL da MC3, perante uma sinterização mais eficiente quando comparada com a MC2, pode ser justificada pelo provável entrelaçamento das estruturas devitrificadas.

É importante observar a semelhança entre as formas (comportamento das curvas) dos diagramas de gresificação das massas cerâmicas MC3 e MC1, o que mais uma vez comprova a ação fundente da argila AAM.

A Figura 6.53 mostra, comparativamente, as curvas de gresificação da representatividade da substituição parcial de feldspato sódico por talco.

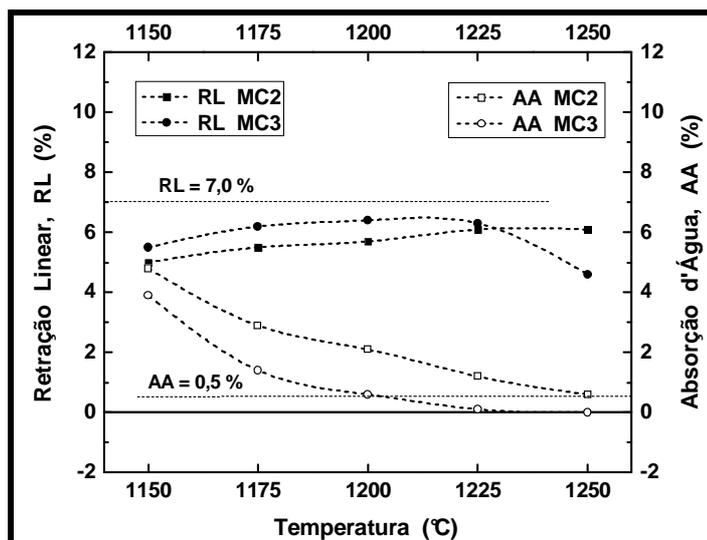


Figura 6.53 – Diagrama de gresificação comparativo entre a MC2 e a MC3.

A participação do talco na formulação levou o diagrama de gresificação da MC3 a se comportar de forma similar ao da MC1. No entanto, reteve a RLsi em aproximadamente 6,0 %, e reduziu a temperatura de sinterização máxima em 11,4 °C. Por essa semelhança, vê-se que a adição do talco intensificou a presença da argila amarela na MC3, em relação a massa cerâmica de referência.

Observando na Figura 6.53, comparativamente, os trechos das curvas de RL, de 1.225,0 a 1.250,0 °C, percebeu-se uma acentuada redução da propriedade na MC3 em relação a MC2, o que deve ter estado relacionado ao aumento da porosidade fechada, devido ao aumento da devitrificação e, conseqüente redução na densificação. Deve-se levar em consideração que um processo de sinterização é tão mais efetivo quanto maior for a redução de superfícies. Com efeito, a energia superficial aumenta do interior para o exterior do corpo cerâmico e, com ela o teor de fase vítrea no mesmo sentido. Contrariamente, aumenta o teor de fases devitrificadas. Assim, quanto maior for a quantidade de fase devitrificada no interior de um corpo cerâmico, maior é a separação da fase vítrea, logo, maior é quantidade de superfícies internas e a porosidade fechada.

A Figura 6.54 apresenta o diagrama de gresificação da MC4. Nessa MC, o feldspato sódico foi substituído parcialmente por 1,5 % em massa de CaO. Observou-se que esse percentual proporcionou atingir a temperatura máxima de sinterização de 1.185,9 °C. Esse valor representa, em relação a MC2, uma redução da temperatura máxima de sinterização de 5,1 %.

Comparando com o teor de talco, percebeu-se quão mais reativo é o CaO do que o talco. No entanto, o CaO se comportou de forma similar ao MgO do talco, se o MgO tivesse sido colocado isoladamente. Deve ser lembrado que, segundo a composição química da MP talco, o teor em massa de MgO esteve em torno de 0,81 %, menor que 1,5 % de CaO, em massa. Além disso, a composição química do talco também contribuiu majoritariamente com alumina e sílica, cujo efeito geral em termos de todas as propriedades, proporcionou melhores resultados que a adição desse teor de CaO. Isso é um indicativo de que se pode melhorar os resultados reformulando a MC4 com a redução do teor de CaO para aproximadamente 1,0 %, e aumentar o teor da argila ABR. Dessa forma, reduziria-se a RLsi e clarearia o produto após sinterização.

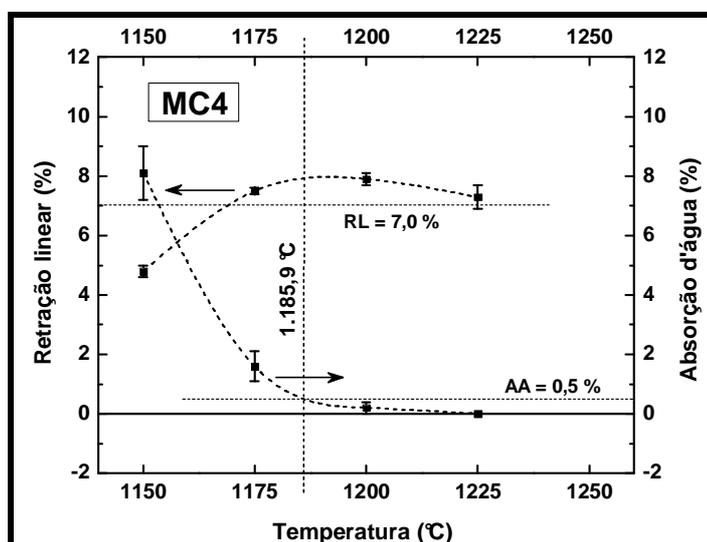


Figura 6.54 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC4.

De acordo com a NBR 13818, analisando apenas a AA, e, segundo demais literaturas, apresentadas na revisão sobre as mesmas, os produtos obtidos com a MC4, pelo diagrama de gresificação da Figura 6.54, verificou-se que a temperatura de 1.185,9 °C esteve muito próxima do limite inferior de fabricação de porcelanatos, que de 1.180,0 °C. Mas, a RLsi (não estabelecida por norma) ultrapassou os 7,0 %, requeridos para um produto de excelente qualidade. No entanto, Sánchez-Muñoz e seus colaboradores (Sánchez-Muñoz et al., 2002a) consideram como uma formulação correta aquela que leva a AA próximo de zero com RLsi máxima de 8,0 %, para temperatura próxima de 1.185,0 °C. Então, de acordo como diagrama de gresificação da MC4, a formulação dessa MC pode ser considerada como tal.

Tendo a temperatura de fusão de 2.580,0 °C, o CaO assume, na MC4, comportamento similar ao do MgO (via talco) na MC3. Logo, o CaO não deve ter agido como fundente, mas como ativador da fase líquida, ao ter proporcionado a formação de eutético, e influenciado no caráter básico da fase líquida formada, no que promove uma maior solubilização dos demais sólidos, sílica livre (quartzo) e argila. Com isso, torna-se possível a formação de um teor maior de fase vítrea na MC4 que na MC2. Devido a presença do CaO na composição de partida da MC4 e, por suas propriedades anteriormente comentadas, pode-se afirmar que ocorreu uma intensificação da sinterização, quando comparada a massa cerâmica de referência. Essa intensificação da sinterização, ou maior grau de sinterização, foi evidenciado pelo aumento da inclinação da reta tangente, tanto positiva como negativamente, às curvas do diagrama de gresificação, no intervalo de 1.150,0 a 1.175,0 °C, principalmente. Esse incremento de inclinação também garante maior teor de fase líquida durante a sinterização

Na Figura 6.54, verifica-se que não se fez presente o registro de dados de RLsi e de AA na temperatura máxima de 1.250,0 °C. Nessa temperatura ocorreu fratura dos corpos-de-prova no interior do forno de sinterização. Essa fratura se deu na etapa de resfriamento, provavelmente, uma vez que, devido ao efeito do teor em massa do CaO, associado a temperatura máxima de sinterização, os corpos-de-prova reagiram com os apoios do suporte (refratário de cordierita), conforme poderá ser visto em fotografias, posteriormente apresentadas. Esse comportamento de ruptura vem reforçar o caráter mais reativo desse óxido na presença do feldspato sódico, em comparação ao teor de MgO na MC3, anteriormente apresentado. Decerto, deve-se levar em consideração na suposição anterior, o teor em massa desses óxidos. Assim, reforça-se também a reformulação da MC4 com teor de CaO, em massa, inferior a 1,5 %.

A Figura 6.55 mostra o diagrama da MC5, que tem um teor de CaO em relação a massa de referência, MC2, correspondente ao dobro da substituição parcial do feldspato sódico realizada na MC4. Assim o teor de CaO na MC5 foi de 3,0 %, em massa.

Deve-se observar que o incremento do teor de CaO na MC5 em relação a MC4, promoveu a redução da intensidade da eficiência da sinterização, pois levou a diminuição da inclinação das tangentes às curvas no intervalo de 1.150,0 a 1.175,0 °C. Assim, pensou-se inicialmente num retardamento no fechamento da porosidade

(gresificação). No entanto, deve ser levado em consideração que, quanto maior o teor de CaO, um agente de fluxo que promove a nucleação, maior a quantidade de fase(s) cristalina(s) devitrificada(s), logo, maior a separação de superfícies das fases vítreas e cristalinas e, maior a porosidade. Sendo assim, o incremento do teor de CaO requer uma maior taxa de resfriamento.

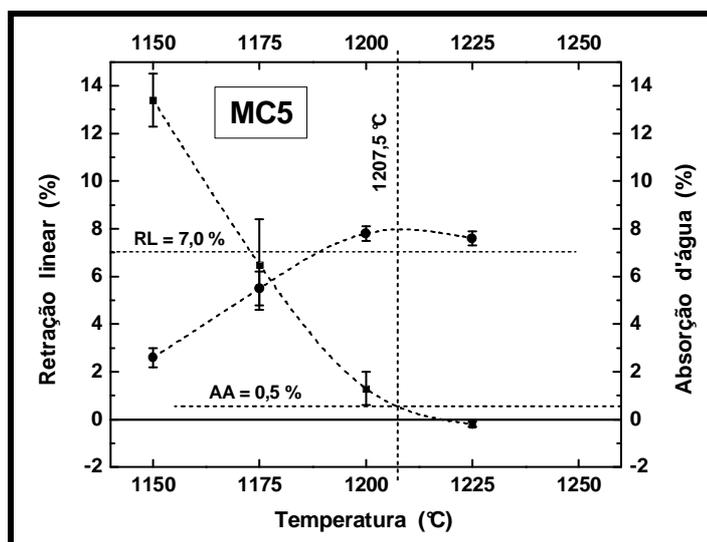


Figura 6.55 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC5.

De forma similar às peças sinterizadas da MC4, as da MC5 sofreram fratura antes de serem retiradas do forno de sinterização. Os corpos-de-prova fraturados também sofreram deformação piropiástica (arqueamento do corpo cerâmico sob ação da gravidade) entre os apoios do suporte (refratário de cordierita), além de terem reagido com os mesmos. Certamente, a deformação piropiástica ocorreu devido a grande quantidade de quartzo solubilizada em grande quantidade de fase líquida formada, e de baixa viscosidade – reações enérgicas causadas pelo CaO. Em verdade, quanto maior a quantidade de sílica na fase líquida, maior é a inibição de mulita secundária, responsável pela consolidação da forma do corpo cerâmico. Ao inibir a mulita secundária, esse tipo de fase líquida leva a rápida formação de mulita primária proveniente de espinélio, que resulta da decomposição da metacaulinita. A mulita primária é nucleada em grandes blocos e cristais lamelares que pouco contribuem para o aumento da resistência mecânica. Então, verificou-se que o incremento no teor de CaO, quando comparada a MC5 com a MC4, discutida no diagrama de gresificação da Figura 6.54, ou seja, tendo aumentado esse teor de 1,5 para 3,0 %, em massa, em substituição ao feldspato sódico, causou efeito

deletério na estabilidade dimensional do produto final na temperatura máxima de sinterização de 1.250,0 °C. Outra conjectura que pode se firmar sobre a fratura dos corpos cerâmicos sinterizados referentes a MC5 é a de que, enquanto apoiados sobre o refratário do forno, esses sofreram a ação da força normal. Então, essa ação provavelmente contribuiu, na região de contato (onde ocorreu reação química entre corpo cerâmico e suporte), como intensificadora de tensão via deformação compressiva sobre a parte inferior das peças. Logo, sobre a parte superior dos corpos cerâmicos, na direção dos apoios, havia uma ação trativa (tangente à superfície oposta a apoiada), devido a tendência ao arqueamento (deformação piropelástica) das parte livre (não apoiadas) pela ação da gravidade. Essa ação trativa se somaria as demais contribuições para a criação de superfícies e, fratura dos corpos cerâmicos na região dos apoios.

Diante do exposto acima e, analisando o diagrama de gresificação da Figura 6.55 em temperaturas até 1.225,0 °C, verificou-se que foi possível atingir a AA requerida pela NBR 13818 de 1.207,5 a 1.225,0 °C, com RLsi de 8,0 %, no máximo. Logo, 3,0 % em massa de CaO excedeu o limite superior já estabelecido pelo teor 1,5 % da MC4, uma vez que reduziu o intervalo de temperatura máxima de sinterização.

A Figura 6.56 apresenta o diagrama de gresificação da MC6. Nesse diagrama, como ocorreu com o da MC5 (Figura 6.55), não houve registro de dados para a temperatura máxima de 1.250,0 °C, também devido à fratura dos corpos cerâmicos ainda no interior do forno de sinterização.

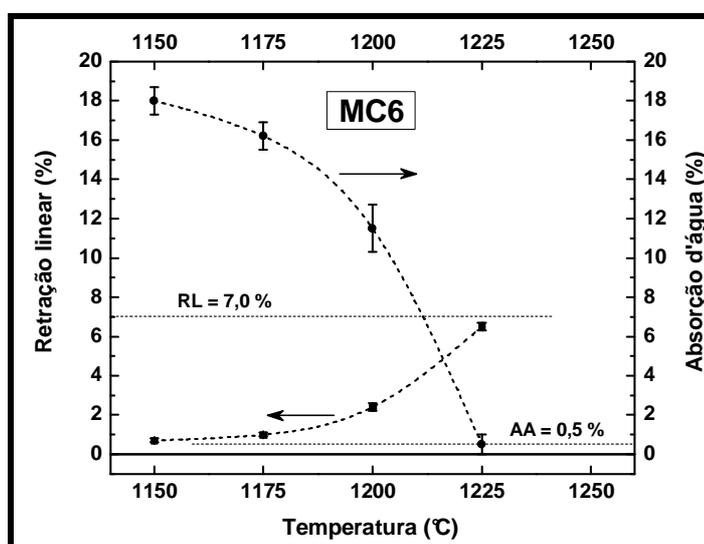


Figura 6.56 – Diagrama de gresificação da massa cerâmica MC6.

No pós-sinterização dos corpos-de-prova conformados com a MC6 (Figura 6.56), observou-se comportamentos similares aos do estágio final de placas porosas para revestimento. No entanto, a temperatura máxima de 1.225,0 °C, tornou possível atingir os valores requeridos de retração linear e absorção d'água, mas, de forma pontual. Esse tipo de resultado não mantém qualquer relação com a tecnologia de fabricação de porcelanatos. Logo, considerando o objetivo de atingir as propriedades requeridas pelo porcelanato a partir das MC formuladas no presente trabalho, percebe-se que a MC pode ser desprezada. Todavia, ainda considerou-se importante observar a grande diferença entre o diagrama de gresificação da MC6 e os das demais MC, que residiu numa alteração da distribuição das curvas no diagrama em discussão. Tal alteração é equivalente a uma rotação de 90° no eixo das abscissas, seguida de outra de 90° no eixo das ordenadas. Com isso, a MC6 levou a transformações mais repentinas com o incremento do teor de CaO que, foi duplicado mais uma vez, quando comparadas MC5 e MC4 e, MC6 e MC5. Conforme comentado sobre a MC5, as transformações rápidas levam a nucleação de mulita primária e outras fases devitrificadas. Então, o teor de 6,0 %, em massa, de CaO na MC6, favoreceu energeticamente a formação de quantidades de fases cristalinas maiores que a composição de partida da MC5. E, quando maior a quantidade de fases cristalinas, maior a porosidade do corpo cerâmico.

Devido às tangentes com inclinações crescentes na temperatura de 1.225,0 °C no diagrama de gresificação, para pequenas variações em torno dessa temperatura poderia ocorrer variações dimensionais maiores do que as suportáveis pelas estruturas dos materiais frágeis, ou seja, superiores aos coeficientes de expansão térmica. Uma maior variação dimensional provocaria a ruptura de ligações da estrutura do material, logo, ocorreria fratura dos corpos cerâmicos, até antes de seu manuseio, conforme ocorreu com os produtos das MC com CaO a 1.250,0 °C. Não há qualquer interesse em MC que levem grandes variações dimensionais entre produtos, quando de sua sinterização, o que significaria variação de calibre, entre peças ou entre lotes dessas, perante a qualquer pequena variação térmica de um forno.

As proporções das MP na MC6 proporcionou corpos cerâmicos que, com a sinterização, levou a rápida formação (devitrificação) de fases cristalinas, logo, criação de superfícies em todo o volume e, com a interseção dessas superfícies

surge a microporosidade interna de morfologia irregular, ou a microtrincas. Essa morfologia irregular leva a concentradores de tensão, que leva a produtos de resistência mecânica reduzida.

Assim, ocorreu com os corpos cerâmicos da MC6 um comportamento contrário (reverso), dada a intensa devitrificação, quando comparada as demais MC com CaO, principalmente, pois levou a um produto poroso, quando na formulação se projetou um produto gresificado. Essa devitrificação intensificada pelo incremento do teor de CaO não permitiu a deformação pirop lástica dos corpos cerâmicos da MC6, como ocorreu com os da MC5.

De forma geral, em relação a todas as MC do presente trabalho, às MC de maior sinterização (mais intensa ou mais eficiente, o que leva ao menor gasto de energia para obter uma mesma qualidade), discutidas através dos diagramas de gresificação, deve ser associada a redução da inclinação das curvas térmicas diferenciais (TD) acima de 850,0 °C. Sendo assim, possivelmente essa observação possa se estabelecer como um parâmetro sinalizador de sinterizações mais eficientes, ou intensas, no que pode contribuir, como um teste anterior a etapa de sinterização, para ajustes de formulação e de projeto do ciclo térmico.

A Figura 6.57 mostra as curvas de gresificação comparativas entre as massas cerâmicas MC2, MC4, MC5 e MC6.

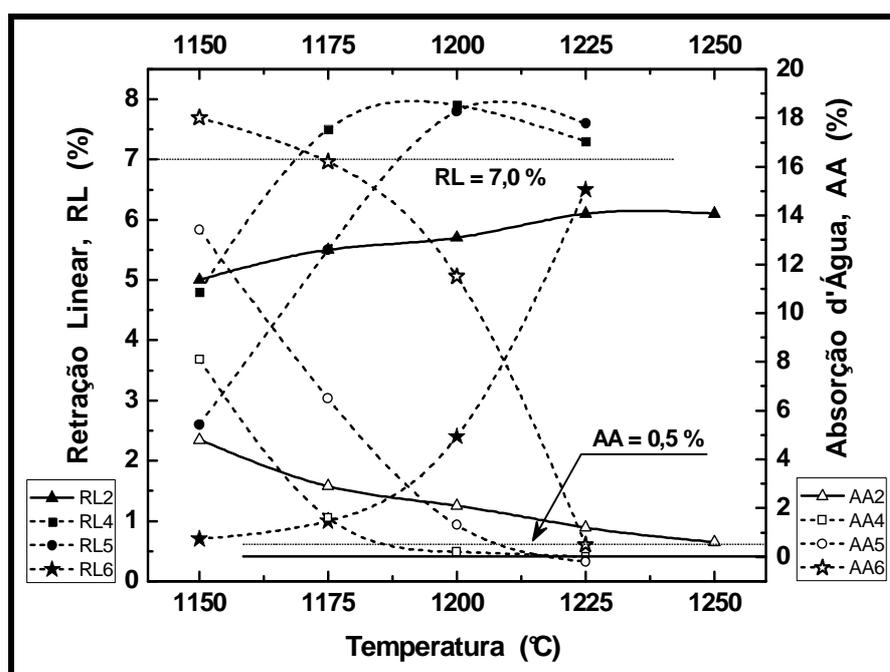


Figura 6.57 – Diagrama de gresificação das massas cerâmicas MC2, MC4, MC5 e MC6.

A Figura 6.57 permite visualizar melhor, conjuntamente, a influência da substituição parcial do feldspato sódico pelo CaO com os teores de 1,5, 3,0 e 6,0 %, em massa. Verificou-se que o teor de 1,5 %, em massa, significou um limite superior perante as composições das MP utilizadas e, nas condições nas quais foram processadas as MC. Isso se traduz na necessidade de reformulação da MC4, em vistas de se obter um produto de melhor qualidade. Essa reformulação leva a utilização de teores inferiores ao do CaO nessa MC, se mantidas as composições químicas das demais MP. No entanto, apesar da MC5 não representar uma composição ideal para a fabricação de porcelanato, a mesma leva a atingir as propriedades requeridas por esse produto num intervalo de temperatura bastante inferior ao proporcionado pela MC6.

A Figura 6.57 também permitiu perceber que o deslocamento das curvas referentes a MC5 no sentido de requerer uma maior temperatura para atingir os mesmos valores de RLsi e AA da MC4. Isso significa que o incremento do teor de CaO levou a redução da intensidade de sinterização, ou da eficiência dessa. E, com respeito a MC6 percebeu-se uma inversão na distribuição (posicionamento) das curvas de RLsi e AA, denotando um comportamento tipicamente de revestimento poroso, daí a afirmação anterior sobre comportamento contrário, pois as MC do presente trabalho foram formuladas para a obtenção de produtos gresificados, *i. e.*, com o mínimo de porosidade, como devem ser os porcelanatos. Além do mais, as MC formuladas com CaO não permitiram a consolidação dos corpos cerâmicos na temperatura máxima de 1.250,0 °C por, provavelmente, intensa devitrificação, mais o fato de que os corpos cerâmicos dessas MC terem reagido com o suporte refratário do forno utilizado. Após reagir, os corpos cerâmicos permaneceram fixados, o que dificultou a retração durante a etapa de resfriamento e, somando-se as contribuições da devitrificação, anteriormente mencionadas, contribuiu para a fratura dos corpos cerâmicos, sinterizados a 1.250,0 °C, ainda no interior do forno.

ii) Microestrutura dos Corpos Cerâmicos – Difractometria de Raios-X

A Figura 6.16 mostra a evolução da sinterização da MC1 com a temperatura via difratograma de raios-X. Nessa figura, pode-se observar que ocorreu formação de mulita a partir da temperatura de 1.100,0 °C, o que está relacionado ao caráter

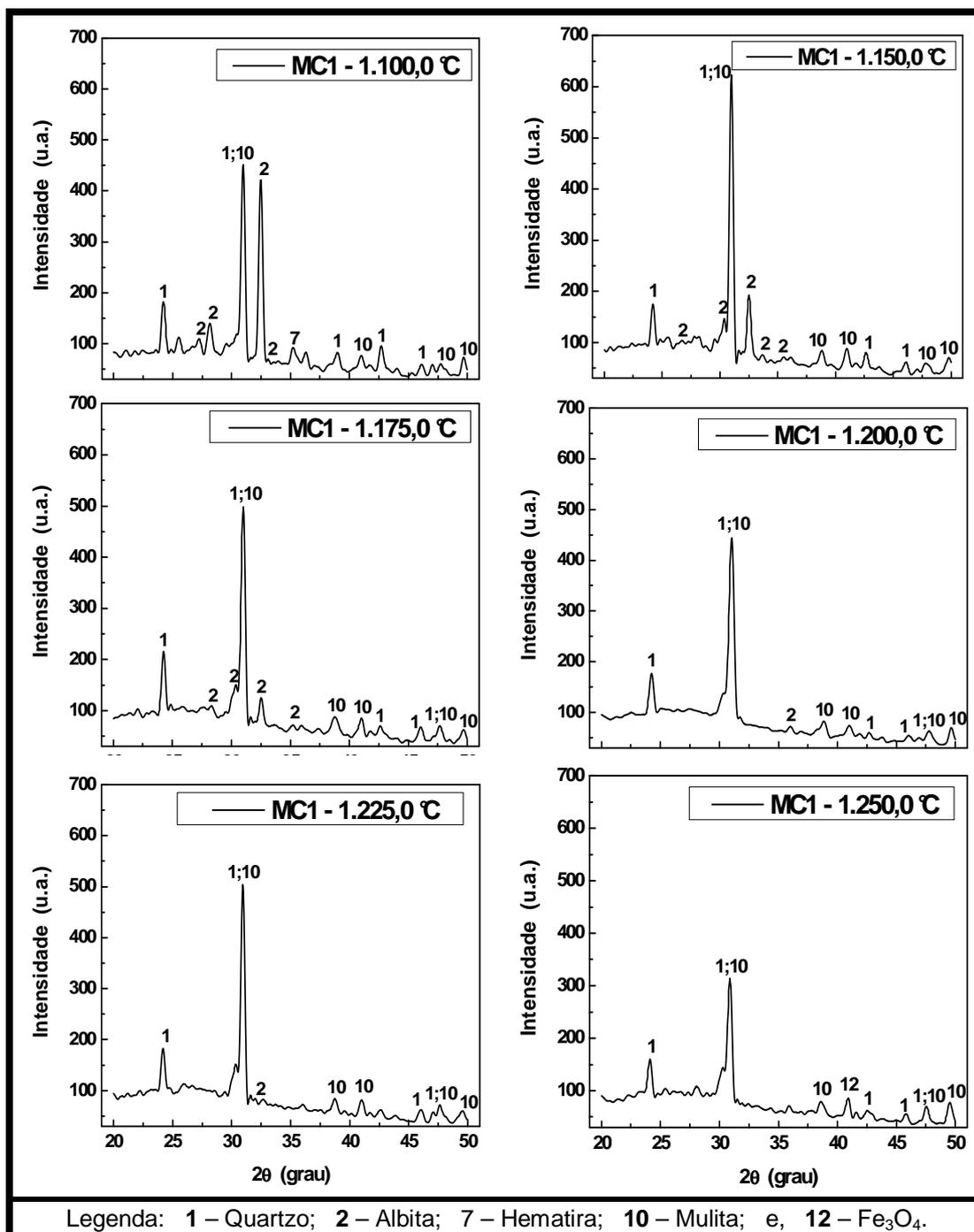


Figura 6.58 – Difratoigramas de raios-X dos corpos cerâmicos referentes a MC1, sinterizados nas temperaturas máximas de 1.100,0 a 1.250,0 °C.

da predominância do argilomineral caulinita, contribuição da argila amarela de Campos dos Goytacazes – RJ. Essa predominância foi comentada na caracterização física dessa argila. Vê-se no difratograma relativo à temperatura de 1.100,0 °C que os picos mais intensos são os de quartzo e feldspato sódico, sofrendo esse último, forte redução com o incremento da temperatura. Nessa temperatura, o feldspato sódico ainda se fez presente devido à proximidade desse valor com o seu ponto de fusão,

que é de aproximadamente 1.090 °C, e o tempo do ciclo térmico não ter sido suficiente para fundir todo o conteúdo. Os picos de quartzo e mulita também sofreram redução de intensidade, com o aumento da temperatura, o que aumenta a vitrificação do corpo cerâmico devido a quantidade de fase líquida formada.

Observa-se a presença do pico de hematita em 1.250,0 °C, o que justifica o intenso escurecimento da cor marrom dos corpos cerâmicos.

É importante observar na Figura 6.58, a partir da temperatura de 1.150,0 °C, o aumento do espalhamento de fundo (*background*), indicando a formação de fase vítrea (amorfa) e, concomitante desaparecimento de picos, o que sugere a dispersão das fases cristalinas na fase amorfa.

A Figura 6.59 apresenta o difratograma de raios-X de um corpo cerâmico referente a MC2 após sinterização a 1.225,0 °C.

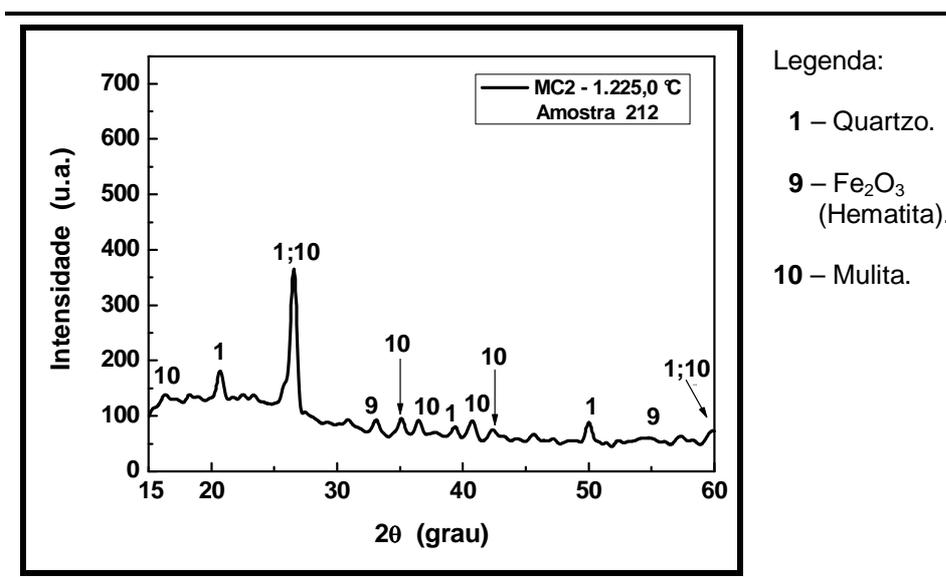


Figura 6.59 – Difratograma de raios-X do corpo cerâmico referente à massa cerâmica MC2 sinterizado a 1.225,0 °C.

O difratograma da Figura 6.59 refere-se a um corpo cerâmico sinterizado cuja composição de partida (MC2) continha a mistura das argilas AAM e ABR, apresenta-se com um espectro similar ao da MC1 na Figura 6.58 à mesma temperatura. Não obstante, o comportamento comparando os espalhamentos de fundo, vê-se uma ligeira diferença com provável menor quantidade de fase amorfa para a MC2, em relação a MC1, na mesma temperatura.

A Figura 6.60 mostra os difratogramas de raios-X de corpos cerâmicos referente a MC3, sinterizados nas temperaturas de 1.200,0 e 1.250,0 °C.

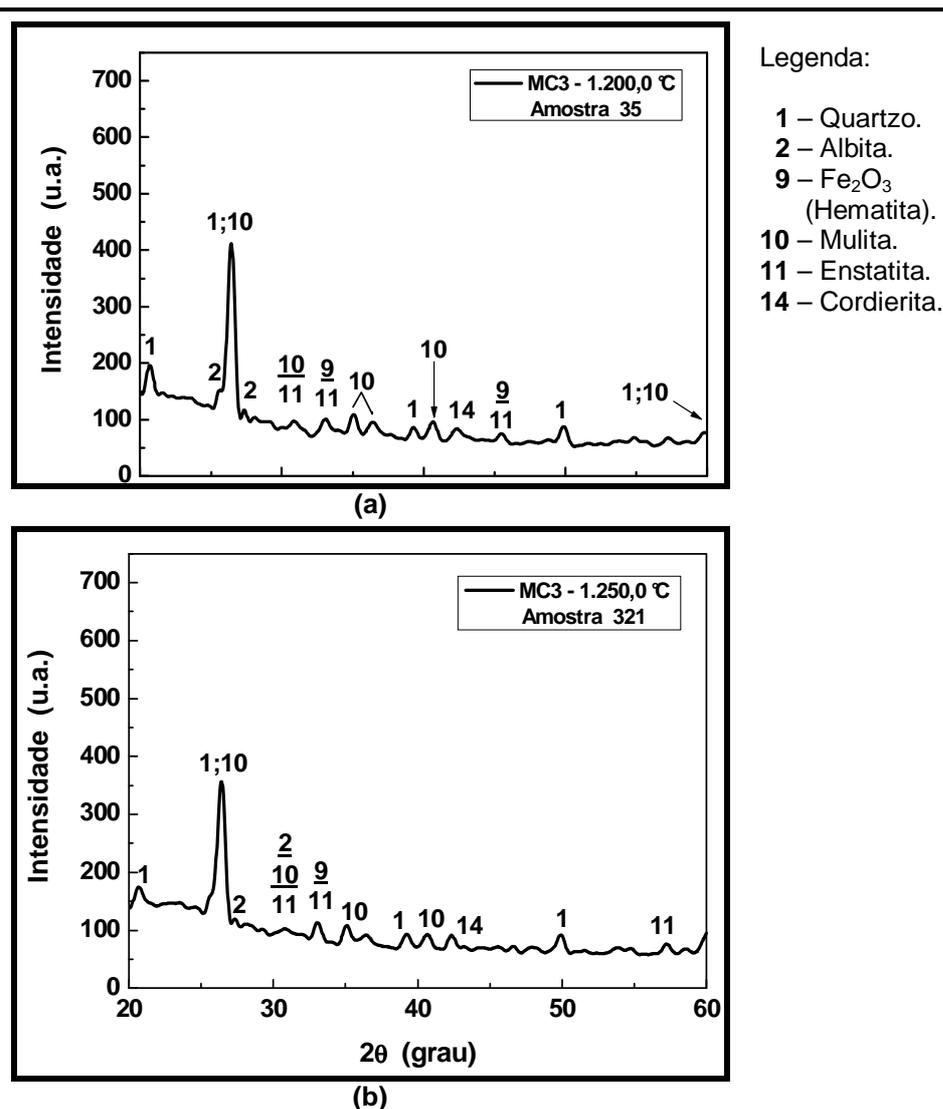


Figura 6.60 – Difratomogramas de raios-X de corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC2 sinterizados a: (a) 1.200,0 °C e (b) 1.250,0 °C.

Os difratogramas da Figura 6.60 registram a identificação da presença da fase enstatita (ou protoenstatita), que não foi prevista através do método de formulação utilizado. Logo, verificou-se um desvio em relação a esse método, que foi atribuída às limitações estabelecidas em suas considerações iniciais. Como a MC3 pode representar uma reformulação da MC2, foi possível inferir que a presença do talco na formulação da primeira promoveu ao longo de toda a varredura angular, picos menos intensos e, um deslocamento do espalhamento de fundo para maiores intensidades com maiores temperaturas. Esses fatores podem ser associados a um maior teor de fase vítrea no corpo cerâmico sinterizado da MC3, com a temperatura e, em relação a MC2, o que pode ser atribuído ao aumento da reatividade da fase líquida devido à redução de sua viscosidade.

A Figura 6.61 apresenta os difratogramas de raios-X dos corpos cerâmicos referente a MC4 nas temperaturas de 1.200,0, 1.225,0 e 1.250,0 °C.

Os difratogramas da Figura 6.61 apresentam um comportamento muito similar

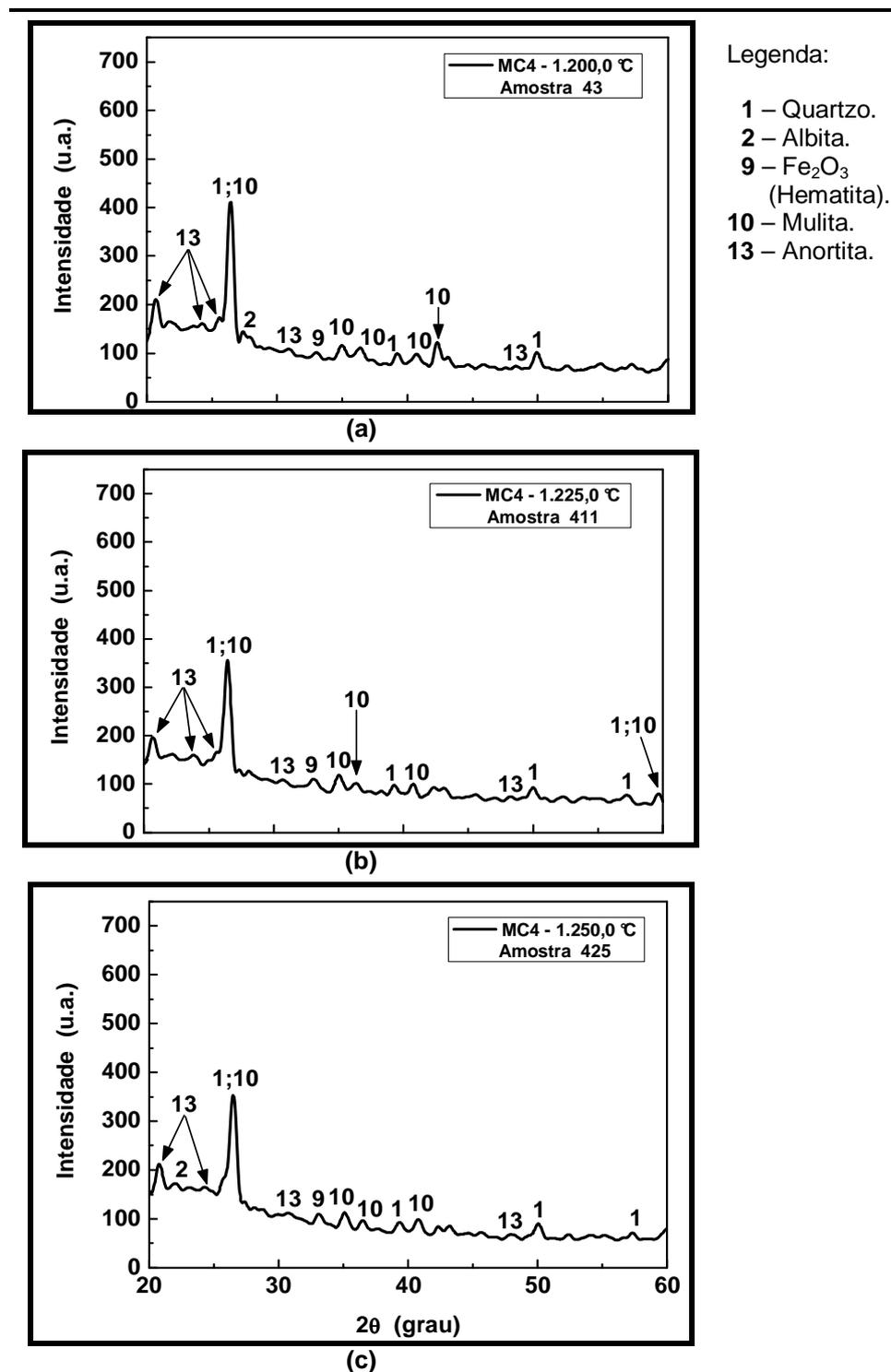


Figura 6.61 – Difratogramas de raios-X de corpos cerâmicos, referentes à massa cerâmica MC4, sinterizados a: (a) 1.200,0 °C; (b) 1.225,0 °C; e, (c) 1.250,0 °C.

aos da Figura 6.60. Da mesma forma, ocorre uma elevação do espalhamento de fundo. Além disso, os difratogramas da Figura 6.61, em geral, indicam uma redução da quantidade de fase vítrea, devida a devitrificação do CaO para a formação da fase cristalina anortita, prevista na formulação. Deve ser observada a presença de hematita (óxido férrico), uma vez que o óxido de cálcio, devido a sua devitrificação facilitada pelo caráter básico da fase líquida, inibe a associação do óxido férrico à matriz vítrea. Em geral, esses difratogramas apresentam os elementos necessários e suficientes para a composição de fases de um produto final como o porcelanato, a saber, sílica e mulita. A presença da albita a 1.200,0 °C está em conformidade com a literatura e, pode estar relacionada à recristalização desse fundente. No entanto, com a elevação da temperatura, a partir de 1.225,0 °C, ocorre o desaparecimento do pico referente a albita remanescente. Também com a elevação da temperatura, deve-se observar uma pequena redução da intensidade dos demais picos, o que representa uma tendência a razoável estabilidade do sistema entre 1.200,0 e 1.250,0 °C.

Os corpos cerâmicos sinterizados referentes às massas cerâmicas MC5 e MC6 não foram caracterizados por difratometria de raios-X por ter sido considerado que seriam muito semelhantes com os resultados, as fases cerâmicas, daqueles referentes a MC4. Decerto, ter-se-ia no máximo, a presença de uma ou outra fase não diferente das pertencentes ao diagrama ternário dos sistemas triaxiais considerado durante a formulação. Além do mais, não estão sendo quantificadas as fases presentes nos corpos cerâmicos sinterizados. Em verdade, realizou-se a presente caracterização apenas de forma qualitativa.

A Figura 6.62 mostra os difratogramas de raios-X dos corpos cerâmicos referentes a MC7, sinterizados nas temperaturas de 1.200,0 e 1.225,0 °C.

De forma geral, os difratogramas da Figura 6.62 apresentam qualitativamente baixo conteúdo de fase vítrea, o que pode ser observado através do encurvamento praticamente ausente do espalhamento de fundo (*Background*). Certamente, tal comportamento está relacionado à presença de alguns picos de albita. Observa-se nesses difratogramas que também ocorreu a formação de mulita, o que se deve ao caráter predominantemente caulínico da argila ABR. Observou-se ainda, a não ocorrência de qualquer

pico relacionado a óxidos de ferro, no que conduz a um produto cerâmico bastante claro (razoável brancura).

Comparando o difratograma da Figura 6.62b com a Figura 6.59, referente a MC2, verificou-se uma pequena diferença devida, no caso da

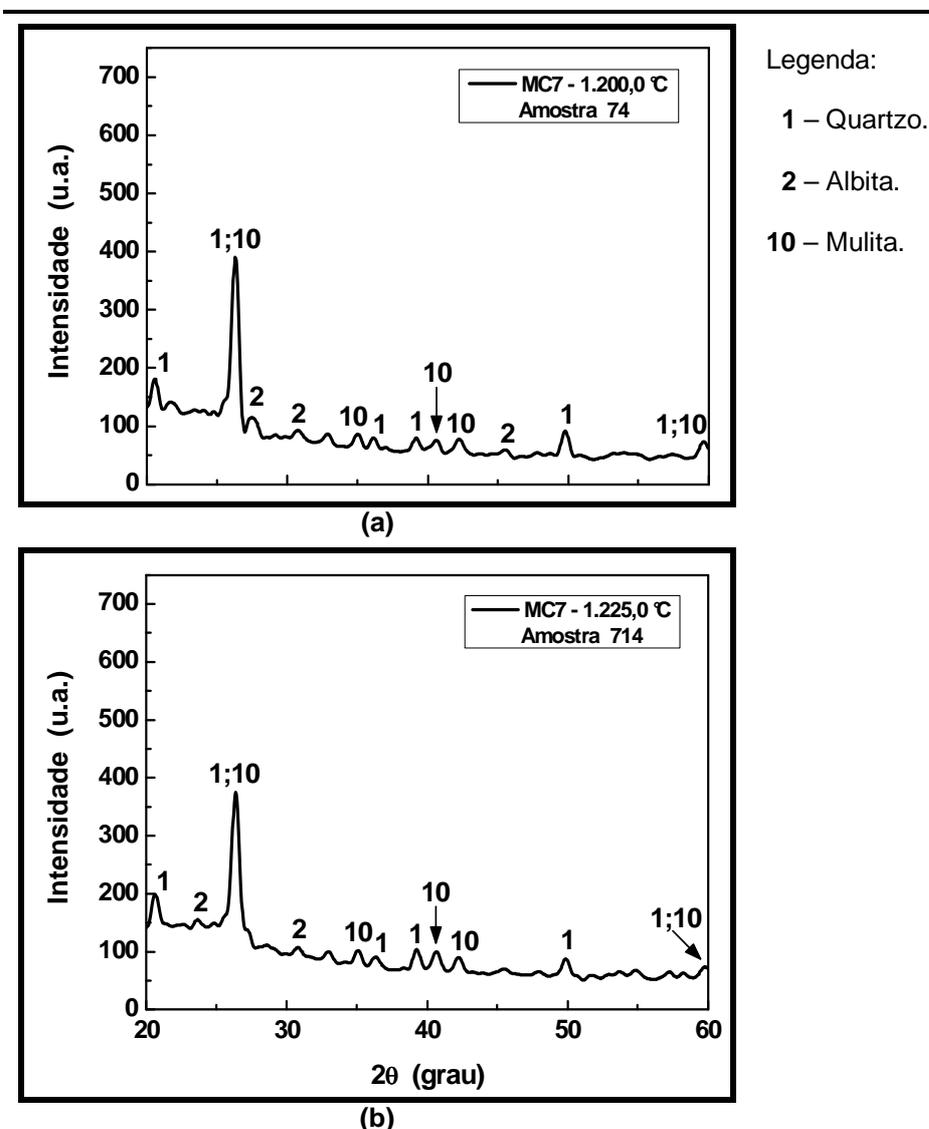


Figura 6.62 – Difratogramas de raios-X de corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC7 sinterizados a: (a) 1.200,0 °C e (b) 1.225,0 °C.

MC2, ao papel marcante do óxido férrico que intensifica o caráter fundente.

De forma geral, as análises das estruturas dos corpos cerâmicos, realizadas via difratometria de raios-X, não fugiram do padrão estabelecido a partir da literatura, nem do previsto no método de formulação. No entanto, pode ocorrer a identificação de fases formadas e não previstas nesse método, o que resulta do não equilíbrio termodinâmico.

iii) Avaliação das Propriedades Físicas

A Tabela 6.16 apresenta os valores percentuais das perdas de massa e das densificações sofridas pelos corpos cerâmicos com a evolução térmica durante os procedimentos de sinterização.

Tabela 6.16 – Perda de massa e densificação mensuradas até as temperaturas máximas de sinterização.

Massas Cerâmicas	T (°C)	Perda de Massa, PM_{asi} (%)	Densificação, δ (%)
MC1	1.150,0	$5,97 \pm 0,16$	$88,16 \pm 0,32$
	1.175,0	$6,16 \pm 0,06$	$86,48 \pm 0,38$
	1.200,0	$5,80 \pm 0,08$	$85,71 \pm 0,80$
	1.225,0	$6,19 \pm 0,04$	$88,66 \pm 1,04$
	1.250,0	$6,10 \pm 0,07$	$106,00 \pm 4,39$
MC7	1.150,0	$5,77 \pm 0,09$	$91,58 \pm 0,61$
	1.175,0	$5,86 \pm 0,04$	$91,56 \pm 0,76$
	1.200,0	$5,56 \pm 0,05$	$90,54 \pm 0,48$
	1.225,0	$5,89 \pm 0,03$	$90,06 \pm 0,53$
	1.250,0	$5,82 \pm 0,07$	$88,80 \pm 0,21$
MC2	1.150,0	$5,91 \pm 0,05$	$91,58 \pm 0,64$
	1.175,0	$5,92 \pm 0,03$	$89,98 \pm 0,39$
	1.200,0	$5,60 \pm 0,04$	$88,75 \pm 0,41$
	1.225,0	$5,97 \pm 0,08$	$88,50 \pm 0,19$
	1.250,0	$5,98 \pm 0,02$	$87,95 \pm 0,34$
MC3	1.150,0	$5,94 \pm 0,07$	$89,38 \pm 0,55$
	1.175,0	$6,02 \pm 0,03$	$87,86 \pm 0,36$
	1.200,0	$5,72 \pm 0,04$	$87,18 \pm 0,51$
	1.225,0	$6,08 \pm 0,05$	$87,73 \pm 0,25$
	1.250,0	$6,02 \pm 0,05$	$97,78 \pm 2,88$
MC4	1.150,0	$6,45 \pm 0,08$	$91,35 \pm 0,66$
	1.175,0	$6,52 \pm 0,03$	$83,79 \pm 0,51$
	1.200,0	$6,59 \pm 0,03$	$83,96 \pm 0,49$
	1.225,0	$6,64 \pm 0,19$	$87,65 \pm 3,19$
	1.250,0	FDPS	FDPS
MC5	1.150,0	$6,87 \pm 0,06$	$98,11 \pm 1,16$
	1.175,0	$7,01 \pm 0,02$	$88,26 \pm 2,08$
	1.200,0	$7,11 \pm 0,05$	$82,36 \pm 1,30$
	1.225,0	$7,33 \pm 0,29$	$85,81 \pm 2,05$
	1.250,0	FDPS	FDPS
MC6	1.150,0	$7,82 \pm 0,04$	$105,58 \pm 0,79$
	1.175,0	$7,90 \pm 0,03$	$104,57 \pm 0,98$
	1.200,0	$7,95 \pm 0,07$	$98,86 \pm 1,03$
	1.225,0	$7,85 \pm 0,03$	$84,71 \pm 1,13$
	1.250,0	FDPS	FDPS

FDPS: Fraturou durante o processo de sinterização.

As médias das PM apresentadas na Tabela 6.16 foram aproximadamente proporcionais àquelas determinadas pelas curvas TG. Nos resultados apresentados nessa tabela, deve-se levar em consideração a diferença de que, para a termogravimetria usou-se as MC em forma de pó, e que os resultados apresentados da PM na Tabela 6.16 são provenientes de corpos prensados com temperatura máxima de sinterização até 1.225,0 (todas as MC) ou 1.250,0 °C (MC1, MC2, MC3 e MC7). Deve-se considerar também que, a permeabilidade é reduzida para os corpos prensados, além da diferença nas etapas de aquecimento que, na TG levou-se 100,0 min para atingir 1.000,0 °C, enquanto na sinterização dos corpos cerâmicos o intervalo de tempo para atingir 1.250,0 °C foi de aproximadamente 28,7 min. Observou-se, então, que as PM foram maiores durante a sinterização para as MC com CaO e, que aumentou com o teor desse óxido. Esse comportamento esteve relacionado ao anteriormente comentado seqüestro de água e, quão mais intensas foram essas ligações com o CaO, tendo dificultado a liberação de parte dessa água durante a etapa de secagem. Diante dessas comparações e, independente das diferenças inerentes à coesão entre os grânulos (MC apenas granuladas ou prensadas), pôde-se considerar que as medidas de PM apresentadas na Tabela 6.16 estiveram bastante coerentes com os respectivos valores determinados através da curva TG, uma vez que, em ambas as medidas de PM, o material a MC encontrava-se seca.

As condições iniciais de sinterização foram representadas pelas propriedades dos corpos cerâmicos após a etapa de secagem. A partir dessas condições iniciais, com a evolução do aquecimento dos corpos cerâmicos, em geral, foram retirados: água adsorvida fisicamente pelo argilomineral caulinita e água estrutural (quimicamente ligada) representada pela desidroxilação desse argilomineral, que leva a sua transformação em metacaulinita; monóxido e dióxido de carbono, relacionados à combustão e conseqüente oxidação de matéria orgânica presente na(s) argila(s), principalmente. As retiradas dessas substâncias foram caracterizadas por perdas de massas em relação às condições iniciais. Assim, através da Equação 32 verificou-se que o fenômeno da densificação foi regido por dois fenômenos concorrentes (ou combinados), a saber, perda de massa e redução volumétrica. A perda da massa influenciou muito pouco na variação da densidade, pois leva a ligeiras modificações em torno de 2,0 %. No entanto, a matéria orgânica é transformada em gases, que ficam encerrados na porosidade fechada após cessar

(ou tornar-se desprezível) o rearranjo do sistema, que leva a redução de superfícies com a temperatura, reduzindo a sua permeabilidade. Então, os gases encerrados na porosidade fechada sofrem aumento de pressão com a elevação da temperatura e, quando a sua pressão supera a tensão superficial da fase líquida, ocorre o inchamento. A porosidade fechada de sinterização depende fortemente da porosidade inicial intergranular (e intragranular, se for o caso, porém, incomum no processo via seca) remanescente da etapa de prensagem e, o seu inchamento na sinterização, embora possa ser associado ao efeito benéfico no sentido de impedir a retração excessiva, reduz drasticamente a intensidade da resistência mecânica.

Na Tabela 6.16 verificou-se o registro de densificações superiores a 100,0 %, fato esse associado aos efeitos combinados apresentados pelas relações entre as massas e entre os volumes, antes e após a sinterização, conforme é apresentado pela Equação 32, reescrita na forma a seguir:

$$\delta = \frac{m_s}{m_{si}} \cdot \frac{V_{si}}{V_s} \cdot 100, \quad (37)$$

onde

m_s é a massa do corpo cerâmico após a secagem, em g;

V_{si} é o volume do corpo cerâmico após a sinterização, em mm^3 ;

m_{si} é a massa do corpo cerâmico após a sinterização, em g;

V_s é o volume do corpo cerâmico após a secagem, em mm^3 .

Deve-se ressaltar que, conforme foi definida a densificação, essa medida esteve relacionada a efeitos combinados das variações de massa e de volume. Logo, a Equação 32 pode levar a $\delta \geq 100,0 \%$, o que pode resultar do inchamento da porosidade fechada com o incremento da temperatura, mesmo com uma ligeira redução volumétrica. Decerto que a intensidade da densificação depende fortemente das espécies químicas envolvidas na composição de partida da MC, do processamento da MC, da prensagem e da temperatura e tempo de sinterização. Então, a densificação superior a 100,0 %, de acordo com a definição reescrita através da Equação 37 é possível devido à densidade aparente após secagem (ρ_{aps}) dos corpos cerâmicos (cinco de cada massa; respeitando as densidades — Tabela 6.13, escolhidas pelas características de cada MC) que corresponde a valores com desvios padrão muito pequeno, *i. e.*, variou de 0,50 a 1,61 % em torno do valor médio. Ou seja, para cada conjunto de

cinco corpos-de-prova secos, as densidades são valores praticamente constantes. E, com respeito à densidade aparente após sinterização, esta aumentou com o aumento da temperatura, daí a redução no valor da densificação mensurada através da Equação 32.

É importante ressaltar que a densificação, mensurada pela Equação 37, refletiu um caráter mais intensificado da redução volumétrica em relação à perda de massa. Esta afirmação pôde ser verificada após a quantificação das perdas de massa para o conjunto de corpos cerâmicos referentes às MC1, MC2, MC3 e MC7, que variaram de aproximadamente 0,6 %, enquanto que para o conjunto MC4, MC5 e MC6, essa variação foi de 2,6 %. E, no tocante às variações volumétricas, verificou-se que esses mesmos conjuntos assumiram valores de 446,7 % no caso do primeiro conjunto, e de 701,1 %, para o segundo. Com esses resultados, foi possível confirmar sobre a maior contribuição, na sinterização, da redução volumétrica que da perda de massa, mesmo perante a Equação 37 que apresenta esses fenômenos, ou efeitos, de forma combinada (concorrentes).

Quanto menor for a perda ao fogo das matérias-primas que compõem as massas cerâmicas, menor será a possibilidade do inchamento da porosidade, o que se pôde inferir através da Equação 38. Além disso, observou-se através da Tabela 6.16 uma maior perda de massa (PM) para as MC nas quais foram feitas as substituições parciais do feldspato sódico por CaO. Verificou-se também que, a PM aumenta com incremento do teor desse óxido. Isto se deve ao fato de que essas MC apresentaram maior permeabilidade causada pela maior porosidade nas condições iniciais de sinterização, e, que esse óxido levou a uma maior devitrificação. Essa maior devitrificação pode ser comparada principalmente em relação a MC3, que continha o talco, e que também favorece a formação de fases cristalinas, devido a presença do MgO na composição dessa matéria-prima.

O fato de ter ocorrido densificações superiores a 100,0 %, revelou, no caso da MC1, a 1.250,0 °C, o efeito deletério do aumento do tamanho da porosidade (engrossamento), seja por união de poros menores, seja pelo inchamento dos poros fechados, devido ao aumento da pressão dos gases neles aprisionados superar a tensão superficial da fase líquida. O aprisionamento desses gases ocorreu via redução da permeabilidade dos corpos cerâmicos, e conseqüente aumento da viscosidade da fase líquida, com a evolução térmica no procedimento de sinterização. Devido a esse

inchamento, os corpos cerâmicos da MC1 sofreram deformações a 1.250,0 °C, que resultou na perda do calibre, do paralelismo entre as faces, e levou a uma superfície bastante rugosa. Com alguns corpos cerâmicos da MC6, a 1.150,0 e 1.175,0 °C, também ocorreu densificação superior a 100,0 %. Nesse caso, justificam-se os resultados pelo efeito combinado da redução volumétrica com a perda de massa, conforme mostra a Equação 37. Talvez tivesse sido possível observar a tendência a densificação igual ou superior a 100,0 %, quando analisamos a alta porosidade total dos corpos cerâmicos após a etapa de secagem, dada a alta reatividade do CaO que proporciona a formação de eutético e de fase líquida de baixa viscosidade pelo seu caráter básico. Teria-se levado em consideração também que a intensificação da reatividade favorece o rápido aumento da viscosidade que encerra a porosidade fechada e diminui a retração.

A redução drástica da resistência mecânica, devido a redução na densificação, e conseqüente aumento da porosidade fechada, foi registrada na Tabela 6.17 através da acentuada diminuição nas magnitudes da tensão de ruptura à flexão (em três pontos) e do módulo de elasticidade flexural.

A Figura 6.63 apresenta as curvas dos comportamentos da densificação com a temperatura máxima de sinterização para as massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7.

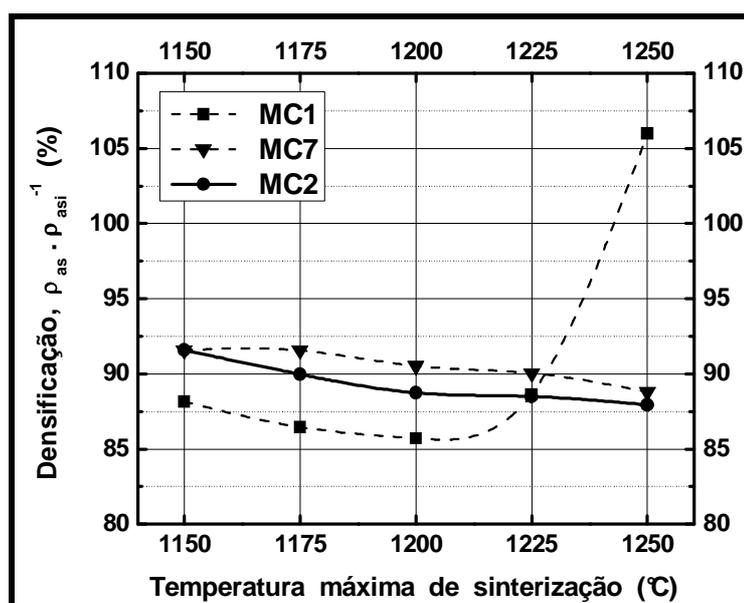


Figura 6.63 – Comportamento da densificação versus temperatura máxima de sinterização para os corpos cerâmicos das MC1, MC2 e MC7.

Na Figura 6.63 percebeu-se quão afetada foi a estrutura dos corpos cerâmicos referentes a MC1 sinterizados a 1.250,0 °C e, que pelo aumento da densificação, ultrapassando os 100,0 %, deve representar o aumento da porosidade fechada. Também se vê nessa figura que, a mistura das argilas AAM e ABR na composição da MC2 (massa cerâmica de referência, ou padrão, indicada pela curva contínua) controlou fortemente esse efeito da perda de calibre, pois ainda se percebe claramente um ligeiro aumento da inclinação da curva a partir de 1.200,0 °C, em relação a curva da MC7.

O comportamento apresentado pela MC1 esteve relacionado tanto ao maior teor de fundentes da argila AAM (de Campos dos Goytacazes – RJ) como a larga distribuição de tamanho de grânulos e a grande quantidade de grânulos (ou partículas) de diâmetro equivalente (\emptyset) inferior a 104 μm (# < 150 mesh).

A Figura 6.64 apresenta as curvas dos comportamentos da densificação com a temperatura máxima de sinterização para as massas cerâmicas MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

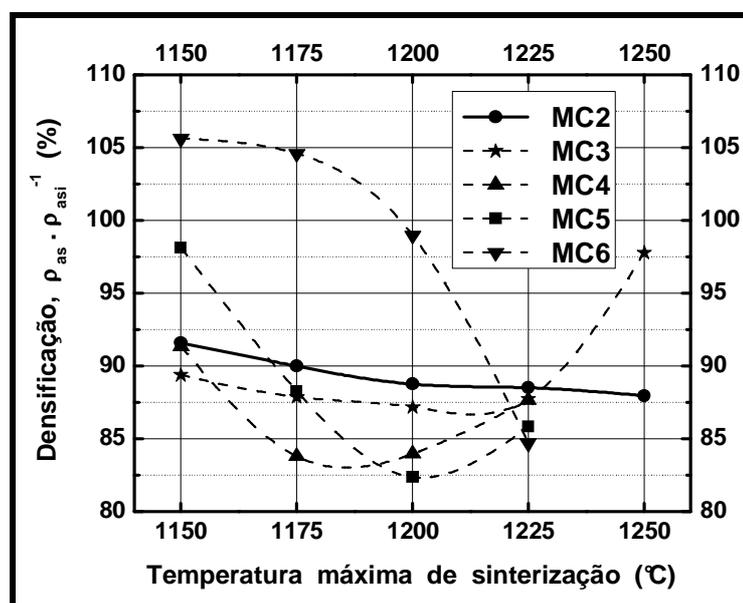


Figura 6.64 – Comportamento da densificação versus temperatura máxima de sinterização para os corpos cerâmicos das MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

Verifica-se na Figura 6.64 que o comportamento da curva de densificação da MC3 se assemelha ao da MC1 (Figura 6.63), porém com uma taxa de densificação ligeiramente menor, facilmente observado nos intervalos 1.150,0 – 1.200,0 °C e 1.225,0 – 1.250,0 °C. Essa redução na taxa de densificação está intimamente

associada ao papel do talco, via MgO. No entanto, a semelhança no intervalo de 1.225,0 – 1.250,0 °C se deve ao papel a reatividade do talco, por favorecer a formação de eutético e proporciona fase líquida de baixa viscosidade e mais reativa — o que se deve ao caráter básico da fase líquida; embora o talco também promova aumento dessa viscosidade mais rapidamente devido a devitrificação de fases que reduzem a retração, no que leva a menor densificação. Obviamente, deve-se levar em consideração que a matéria-prima plástica da MC3 corresponde a mistura das argilas da MC1 e da MC7 numa proporção de 2:3, nesta ordem; e, ao papel desenvolvido pelo talco, por intensificar a redução da densificação nas duas maiores temperaturas de sinterização, com apenas 3,0 %, em massa, em substituição ao feldspato sódico.

No tocante as MC com CaO em substituição ao feldspato, MC4, MC5 e MC6, a Figura 6.64, mostra como quão reativo se comportou esse óxido nas MC. O comportamento das curvas dessa figura mostra também que o aumento do teor do CaO levou a redução na densificação. Comparando as massas cerâmicas MC4 e MC5 (com substituição do feldspato por 1,5 e 3,0 % de CaO, respectivamente), observa-se que a MC5 apresenta taxas maiores de aumento e redução de densificação, antes e após 1.200,0 °C, respectivamente, que a MC4. Como o ponto de inflexão da curva para a MC4 está entre 1.175,0 e 1.200,0 °C, significa que essa MC atinge máxima densificação nesse intervalo e, em temperatura inferior a da MC5. Além disso, a curvatura em torno desse ponto é mais suave para a MC4 que para a MC5, o que permite inferir sobre uma melhor estabilidade térmica e de variação dimensional dos corpos cerâmicos da primeira. Essa análise está em pleno acordo com os diagramas de gresificação dessas MC (Figura 6.57). Da mesma forma, a Figura 6.64 apresenta uma variação na densificação para a MC6 em conformidade com a redução da porosidade aberta do digrama de gresificação correspondente (Figura 6.57).

Neste ponto torna-se importante tecer um comentário mais específico, e comparativo, sobre a variação dimensional (retração linear ou volumétrica) e de massa para a MC6, comparando o diagrama de gresificação dessa MC e seu comportamento de densificação com a temperatura, no sentido de fortalecer a discussão anterior acerca da Equação 32 (ou 37). Assim sendo, conforme comentado anteriormente, embora tenha ocorrido retração linear após sinterização nas temperaturas máximas de 1.150,0 e 1.175,0 °C, com valores de 0,7 e 1,0 %, respectivamente, as correspondentes perdas de massas prevaleceram sobre as respectivas reduções volumétricas. Com isso, houve

redução da densidade após sinterização dos corpos cerâmicos em cada uma das temperaturas no intervalo mencionado, o que não leva a densificação, por definição.

Diante do exposto acima, uma avaliação mais aprofundada acerca da densificação, devidamente sustentada pela aplicação de um método matemático, poderia torná-la, juntamente com o diagrama de gresificação, uma ferramenta poderosa, no que diz respeito estabilidade dimensional e intervalo de temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos.

A Tabela 6.17 apresenta os valores das grandezas mensuradas após a sinterização dos corpos-de-prova, a saber, densidade aparente, tensão de ruptura à flexão, módulo de elasticidade e porosidade para as massas cerâmicas MC1 – MC7.

É importante observar, na Tabela 6.17, três resultados apresentados que causam estranheza, por sua magnitude, ou por terem sido apresentados como negativos:

i) O valor do módulo de elasticidade flexural médio na temperatura de 1.200,0 °C, para a MC3, apresentou um desvio padrão de aproximadamente um terço da medida. Essa magnitude do desvio padrão deve-se ao fato de que, uma das medidas individuais do módulo de elasticidade correspondeu a um valor inferior a metade da média dos outros quatro valores – as médias calculadas e apresentadas na Tabela 6.17 referem-se a conjuntos de cinco corpos-de-prova. Caso esse reduzido valor fosse retirado do conjunto de medidas, ter-se-ia como resultado para o módulo de elasticidade flexural médio o valor de $41,8 \pm 7,9$ GPa. A causa para o valor apresentado na Tabela 6.17 foi o maior valor de flecha medido;

ii) O valor médio negativo para a porosidade aparente após a sinterização, na temperatura de 1.225,0 °C, para a MC5, é decorrência das medidas da absorção d'água, e, a porosidade aparente é função dessa grandeza. O fato de ter ocorrido uma medida de AA negativa pode significar que, ao ser retirada a água da superfície do corpo, após o ensaio, foi retirada água residual contida na porosidade aberta, presente antes desse ensaio. No entanto, os corpos-de-prova são submetidos ao ensaio de absorção d'água após a etapa de sinterização e imediata colocação em dessecador, ou em estufa. Sendo assim, uma justificativa plausível é a provável presença de fase(s) higroscópica(s), com ou sem CaO remanescente da etapa de sinterização, que rapidamente absorve(m) umidade da vizinhança (ambiente), durante o período de manuseio até a realização do ensaio de AA; ou, a porosidade aberta desses corpos, associada ou não à presença de alguma fase higroscópica,

Tabela 6.17 – Propriedades físicas mensuradas após sinterização.

MC	T (°C)	ρ_{apsi} (g.cm ⁻³)	σ_{rupsi} (MPa)	E_f (GPa)	ϵ_A (%)	ϵ_F (%)	ϵ_{Tasi} (%)
1	1.150,0	2,24 ± 0,03	25,5 ± 4,8	29,2 ± 4,2	8,2 ± 0,9	8,3 ± 1,4	16,5 ± 1,1
	1.175,0	2,30 ± 0,02	38,0 ± 2,7	40,6 ± 5,4	3,7 ± 0,5	10,9 ± 1,1	14,6 ± 0,6
	1.200,0	2,30 ± 0,03	35,5 ± 2,6	39,5 ± 3,9	2,4 ± 0,3	12,3 ± 1,0	14,7 ± 0,9
	1.225,0	2,24 ± 0,04	39,9 ± 2,6	41,6 ± 2,1	0,7 ± 0,2	16,1 ± 1,6	16,8 ± 1,4
	1.250,0	1,87 ± 0,07	25,9 ± 2,1	28,9 ± 3,1	0,8 ± 0,6	29,9 ± 2,2	30,6 ± 2,7
7	1.150,0	2,16 ± 0,02	18,8 ± 1,3	20,6 ± 3,3	11,6 ± 0,9	6,5 ± 0,7	18,1 ± 0,6
	1.175,0	2,19 ± 0,02	27,0 ± 1,5	28,6 ± 5,8	7,1 ± 0,4	10,4 ± 1,1	17,2 ± 0,8
	1.200,0	2,20 ± 0,02	30,0 ± 2,7	34,0 ± 2,4	6,7 ± 0,8	9,9 ± 0,9	16,7 ± 0,8
	1.225,0	2,23 ± 0,02	32,6 ± 3,2	38,8 ± 4,3	4,9 ± 0,8	10,5 ± 1,3	15,4 ± 0,7
	1.250,0	2,24 ± 0,01	33,2 ± 2,9	42,7 ± 3,8	3,3 ± 0,5	11,8 ± 0,9	15,1 ± 0,5
2	1.150,0	2,18 ± 0,03	21,5 ± 2,4	25,0 ± 5,1	10,4 ± 1,0	7,6 ± 0,8	18,0 ± 1,1
	1.175,0	2,25 ± 0,02	28,1 ± 3,9	31,5 ± 5,4	6,5 ± 0,4	8,8 ± 0,5	15,3 ± 0,6
	1.200,0	2,26 ± 0,01	32,8 ± 5,0	36,5 ± 5,7	4,6 ± 0,8	10,6 ± 0,4	15,2 ± 0,5
	1.225,0	2,27 ± 0,02	33,0 ± 2,2	36,6 ± 5,9	2,6 ± 0,4	12,0 ± 0,9	14,7 ± 0,7
	1.250,0	2,28 ± 0,01	37,1 ± 4,0	40,1 ± 6,8	1,4 ± 0,3	13,1 ± 0,1	14,4 ± 0,3
3	1.150,0	2,22 ± 0,02	28,3 ± 1,2	30,0 ± 3,0	8,7 ± 1,1	8,8 ± 1,2	17,5 ± 0,6
	1.175,0	2,27 ± 0,01	32,1 ± 2,9	35,9 ± 3,5	3,3 ± 0,7	12,3 ± 1,0	15,6 ± 0,4
	1.200,0	2,28 ± 0,02	36,6 ± 5,5	37,2 ± 12,4	1,5 ± 0,2	13,8 ± 0,7	15,3 ± 0,7
	1.225,0	2,26 ± 0,02	40,5 ± 2,6	47,6 ± 5,1	0,3 ± 0,2	15,6 ± 0,7	15,9 ± 0,8
	1.250,0	2,03 ± 0,06	32,5 ± 3,7	35,8 ± 1,9	0,0 ± 0,0	24,4 ± 2,4	24,4 ± 2,4
4	1.150,0	2,04 ± 0,03	18,6 ± 1,5	17,5 ± 1,9	16,7 ± 1,7	8,5 ± 1,2	25,1 ± 1,2
	1.175,0	2,24 ± 0,03	31,5 ± 2,1	27,8 ± 3,4	3,5 ± 1,1	14,5 ± 0,8	18,0 ± 1,2
	1.200,0	2,23 ± 0,03	39,9 ± 1,9	40,4 ± 2,9	0,4 ± 0,3	18,0 ± 1,3	18,4 ± 1,2
	1.225,0	2,13 ± 0,05	39,1 ± 2,7	32,1 ± 2,7	0,0 ± 0,1	22,0 ± 1,7	22,0 ± 1,7
	1.250,0	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS
5	1.150,0	1,86 ± 0,03	9,1 ± 2,2	7,8 ± 1,5	25,0 ± 1,6	5,6 ± 0,8	30,6 ± 1,3
	1.175,0	2,07 ± 0,05	23,9 ± 4,2	24,7 ± 4,4	13,5 ± 3,5	9,3 ± 1,7	22,8 ± 1,9
	1.200,0	2,23 ± 0,03	35,1 ± 3,3	36,5 ± 2,0	2,8 ± 1,6	14,0 ± 1,0	16,8 ± 1,0
	1.225,0	2,14 ± 0,03	36,4 ± 3,7	29,0 ± 4,2	-0,4 ± 0,1	20,6 ± 1,1	20,2 ± 1,2
	1.250,0	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS
6	1.150,0	1,73 ± 0,02	5,4 ± 0,4	4,5 ± 0,5	31,2 ± 0,9	3,9 ± 0,3	35,1 ± 0,6
	1.175,0	1,74 ± 0,02	11,5 ± 1,7	9,4 ± 1,9	28,3 ± 1,0	6,5 ± 0,7	34,7 ± 0,8
	1.200,0	1,84 ± 0,02	21,5 ± 2,0	19,0 ± 2,6	21,2 ± 2,1	9,5 ± 1,7	30,7 ± 0,6
	1.225,0	2,13 ± 0,03	36,7 ± 3,1	34,0 ± 5,8	1,1 ± 1,1	18,6 ± 1,5	19,8 ± 1,0
	1.250,0	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS	FDPS

T: Temperatura máxima de sinterização; ρ_{apsi} : Densidade aparente após sinterização;
 σ_{rupsi} : Tensão de ruptura à flexão; E_f : Módulo de elasticidade flexural;
 ϵ_A : Porosidade aparente; ϵ_F : Porosidade fechada; ϵ_{Tasi} : Porosidade Total;
FDPS: Fraturou durante o processo de sinterização.

possui uma morfologia e/ou dimensão capilar que, quando esses permaneceram imersos numa atmosfera bastante úmida, favoreceu a captura de um significativo teor de água desse ambiente. Contudo, também seria plausível ter sido cometido um erro grosseiro. No entanto, deve ser salientado que, todos os valores individuais de

AA, dessa MC e nessa temperatura, também foram determinados como negativos. De qualquer forma, deve-se levar em consideração que o teor de CaO foi de 3,0 % em massa na MC5 e, que pode ter ocorrido CaO remanescente dessa matéria-prima no produto final, o que pode não ter sido identificado via difração de raios-X por representar apenas um traço dessa matéria-prima; e,

iii) O desvio padrão da medida da porosidade aparente média foi igual a medida, para os corpos-de-prova da MC6, em 1.225,0 °C. Esse resultado também decorre da medida da AA, que variou de 0,0 a 1,3 % em massa, individualmente.

Os resultados apresentados na Tabela 6.17 foram utilizados para o esboço de curvas comparativas entre grandezas mensuradas de uma MC ou, entre MC para uma mesma grandeza, que serão apresentados deste ponto em diante. Entretanto, faz-se necessário uma breve discussão sobre alguns resultados sobre as MC formuladas e desenvolvidas no presente trabalho que, de antemão, permitem apontar os produtos finais com potencial para a produção do porcelanato. Além da Tabela 6.17, reportar-se-á à Tabela 6.15, por que essa apresenta os resultados da absorção d'água (AA – estabelecida pela NBR 13818) e da retração linear (RL – com limites estabelecidos pela literatura, anteriormente comentados) nas temperaturas máximas de sinterização aplicadas no presente trabalho e, aos diagramas de gresificação. Sendo assim, e obedecendo a seqüência das MC apresentadas na Tabela 6.17, vem que:

i) Os corpos cerâmicos da MC1, sinterizados na temperatura máxima de sinterização de 1.225,0 °C, atendem as exigências da NBR 13818, pois $AA = 0,3 \pm 0,1 \%$ e $\sigma_{rup} = 39,9 \pm 2,6 \text{ MPa}$, com $RL_{si} = 6,3 \pm 0,1 \%$. Perante o diagrama de gresificação verificou-se que o intervalo de temperatura (ΔT) foi de 1.216,4 a 1.234,4 °C, *i. e.*, $\Delta T = 18,0 \text{ °C}$, um intervalo próximo de um acordo com a literatura, uma vez que os intervalos praticados estão em torno de 25,0 a 30,0 °C, no máximo. Para o intervalo de temperatura de 18,0 °C tem-se $5,3 \% \leq RL_{si} \leq 6,7 \%$, *i. e.*, $\Delta RL_{si} = 1,3 \%$, o que permitiria a produção de uma placa de 30,00 cm de lado, por exemplo. Pois, $RL_{si} = 6,3 \%$ levaria essa placa a uma possível variação de 29,97 a 30,03 cm de lado. Essa variação estaria, então, contida na variação estabelecida pela ISO 13006 (padrão internacional no qual foi baseada a NBR 13818/1997, que trata da especificação e dos métodos de ensaio de placas cerâmicas para revestimento) que é de $\pm 0,5 \%$, para produtos com área igual a 2.500 cm², obrigatoriamente maior ou igual a 900 cm², para espessura inferior a 7,5 mm.

Então, a variação da medida do lado da peça seria de 29,85 a 30,15 cm, de acordo com a ISO 13006.

Percebeu-se que o intervalo de temperatura, 18,0 °C, deve ser ampliado para que se torne possível se adequar a MC1 à produção industrial, se for o caso, pois é sabido acerca da oscilação da temperatura dos fornos, seja industrial ou do ambiente de pesquisa. Também é conhecida a sensibilidade dos diagramas de gresificação diante da alteração de matérias-primas, ou nelas mesmas, e do processamento. Dessa forma, algumas possíveis alterações a serem realizadas com o objetivo de ampliar o intervalo de temperatura máxima de sinterização dos corpos cerâmicos com a MC1 são: (a) de formulação – reduzir ligeiramente o teor de sílica livre, possivelmente de 10,0 para 8,5 – 7,0 %, em massa, com respectiva elevação do teor do feldspato sódico, dado o caráter fundente da argila AAM devido ao teor dos óxidos com essa característica. Assim, se promoveria uma mudança no caráter fundente, uma vez que o feldspato sódico proporcionaria estabilidade dimensional, além de fase líquida de baixa viscosidade. Em geral, quanto maior o teor de sílica livre, de elevada área específica como a utilizada, maior será a tendência à perda de calibre e a piroplasticidade; (b) de processamento – mantendo a formulação atual, otimizar a distribuição de tamanho de grânulos para que o diâmetro esférico equivalente (\emptyset) concentre-se intervalo $246 \leq \emptyset \text{ (mm)} \leq 420$, similar ao previsto na literatura (base branca), o que evitaria a ocorrência concentração de partículas muito finas, que aumentam a segregação, prejudicam a homogeneidade no preenchimento do molde e aumentam, por sua reatividade devido à elevada área específica, a possibilidade de perda de calibre (que ocorreu a 1.250,0 °C), e de possível piroplasticidade; aumentar a densidade a verde úmida para 2,20 g.cm⁻³ (valor provavelmente próximo de um limite superior) e, realizar novo estudo de compactação para determinar a pressão de compactação que, deve estar em torno de 50,0 MPa, aproximadamente (para o presente trabalho foi utilizada 47,70 MPa, que levou a 2,08 g.cm⁻³ de densidade à verde úmida). É importante ressaltar que o diagrama de gresificação de uma MC é bastante sensível a qualquer alteração, no processamento dos materiais, inclusive. Logo, diante das mudanças propostas, espera-se a ocorrência da ampliação do intervalo de temperatura máxima de sinterização dos corpos cerâmicos, com conseqüente redução do valor dessa grandeza, mais redução da retração linear e da porosidade fechada, o que proporcionará elevação da magnitude das propriedades físicas; (c) de sinterização – corrigir os ciclos de sinterização em termos das taxas de

aquecimento e resfriamento para que se execute a curva de projeto. Essa alternativa trás não somente redução no dispêndio de energia, mas, principalmente, busca minimizar os efeitos da devitrificação com o tempo; (d) em último caso, poder-se-ia sugerir uma alteração combinando as opções (a), (b) e (c). No entanto, essa alternativa refletiria um caso extremo, se os resultados apresentados pelos diagramas de gresificação e na Tabela 6.17 procedessem de um empirismo absoluto (método de tentativa e erro), o que não foi o caso, uma vez que as composições de partida das MC do presente trabalho foram fundamentadas em método de formulação, embora as proporções iniciais tenham sido escolhidas com base em formulações para produtos de base branca;

ii) A sinterização dos corpos cerâmicos conformados com a MC7 não proporcionou a tensão de ruptura à flexão e a absorção d'água na temperatura até a temperatura de 1.250,0 °C, nas mesmas condições de processamento e sinterização utilizada com a MC1. Essas condições estão em conformidade com a literatura para a obtenção de placas para revestimento cerâmico tipo porcelanato. Os fatores que podem ter levado a esses resultados certamente estão relacionado à distribuição de tamanho de grânulos e ao caráter caulinítico associado ao maior teor de sílica, esse último verificado pela maior razão $\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$ da argila ABR em relação a AAM (1,8 e 1,6, respectivamente). Foi considerado também o fato de que o teor de óxidos fundentes na composição química da primeira argila representar a metade em relação à segunda. Como a distribuição de tamanho de grânulos esteve concentrada, com um teor superior a 60,0 %, para diâmetro esférico equivalente maior que 147 μm (# > 100 mesh), provavelmente, a formação desse grânulos considerados grandes esteve relacionada diretamente à má cristalização (baixa ordem estrutural) do argilomineral caulinita – quanto menor a ordem estrutural maior a área específica e maior é a capacidade de aglomeração. Sendo assim, as possíveis alterações para o caso da MC7 estão diretamente relacionadas à formulação e à preparação da MC (procedimento de granulação), ou seja: (a) formulação – deve-se aumentar o teor de fundente, ou substituí-lo parcialmente por outro que promova a formação de eutéctico, como o talco ou o CaO, por exemplo, e também deve-se reduzir o teor de sílica livre; (b) processamento – selecionar devidamente o tamanho de grânulos para que a sua variação esteja contida no intervalo mencionado para a MC1. Embora as alterações estejam mais diretamente relacionadas à formulação e a preparação da MC, deve-se levar em consideração

que o ciclo de sinterização também deve ser corrigido, uma vez que o executado pelo forno utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho não obedeceu ao ciclo projetado. Essa alteração associada ao ciclo de sinterização será considerada implícita nas discussões das demais MC. É importante salientar que há margem para alterações em termos de composição de partida, principalmente em relação ao fundente, o que foi estabelecido pelos baixos valores de retração linear apresentados na Tabela 6.15. Além disso, sugere-se elevar a densidade aparente dos corpos cerâmicos ainda úmidos para $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ (para o presente trabalho foi utilizada $44,65 \text{ MPa}$, que levou a $2,08 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidade à verde úmida). E, esse aumento na densidade proporcionará menores retrações lineares de sinterização. Como para a MC1, novamente deve-se realizar novo estudo de compactação para se determinar a pressão de compactação, que deverá ser próxima de $50,0 \text{ MPa}$;

iii) Os corpos cerâmicos da MC2 (MC considerada padrão por motivos apresentados anteriormente) somente atingiram os valores de tensão de ruptura à flexão e de absorção d'água, estipulados pela NBR 13818, quando sinterizados na temperatura máxima de $1.250,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Como essa MC continha como material plástico a mistura das argilas AAM (40,0 % em massa) e ABR (60,0 % em massa), usadas na MC1 e MC2, respectivamente, tornou-se possível verificar a influência das duas matérias-primas. Percebeu-se, então, que foi possível atingir as propriedades físicas requeridas para um porcelanato, segundo a NBR 13818, devido à presença da argila AAM na composição de partida e, a temperatura na qual foram atingidas essas propriedades, considerada alta para a produção de placas como o porcelanato, esteve relacionada à participação da argila ABR nessa composição. Sendo assim, as possíveis alterações a serem sugeridas para melhorar as propriedades físicas após sinterização dos corpos cerâmicos da MC2, são as mesmas para a MC7, uma vez que a MC2 contém maior teor em massa da argila AAM, o que garante um efeito mais marcante nas propriedades físicas dessa MC em relação a MC1. Então, de forma similar ao proposto para a MC7, deve-se trabalhar com uma densidade em torno de $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ (para o presente trabalho foi utilizada $44,16 \text{ MPa}$, que levou a $2,08 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidade à verde úmida), e realizar novo estudo de compactação para determinar a pressão de compactação para essa MC;

As demais MC (MC3, MC4, MC5 e MC6) do presente trabalho, a serem discutidas a seguir, não representam alterações da MC2 em relação às etapas de preparação e de conformação, mas, significam mudanças em relação à composição

de partida e, conseqüentemente alteram a composição química dessa MC. No entanto, devido as características das espécies envolvidas, talco e CaO; esse último em três diferentes teores, ocorreram diferentes distribuições de tamanho de grânulos, dificultou manter a constância do valor da densidade à verde, tanto à úmido como após secagem, como parâmetro de igualdade de condições iniciais na etapa de sinterização. Dessa forma, as MC com CaO serão comparadas apenas entre si.

iv) Os corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC3 representaram uma alteração em relação à MC2 devido à substituição parcial do fundente feldspato sódico por 3,0 %, em massa, de talco. Essa substituição foi realizada com base na literatura e, a escolha por esse valor foi conseqüência de bons resultados de investigações experimentais preliminares. Objetivou-se, então, com a incorporação do talco, proporcionar a formação de fase líquida de viscosidade mais baixa, na MC3 em relação a MC2, mas que não provocasse grande variação nos valores da retração linear, uma vez que os resultados dessa grandeza no caso da MC2 já estavam contidos no intervalo (5 a 7 %) considerado de interesse tecnológico, inclusive. Concomitantemente esperava-se elevar a resistência mecânica e reduzir a porosidade aberta, medida pela absorção d'água. Então, ocorreu elevação dos valores de tensão de ruptura à flexão e do módulo de elasticidade flexural, o que levou a redução da absorção d'água e, manteve-se a retração linear sem grande variação, conforme dados apresentados na Tabela 6.17. Essa melhoria nas propriedades, em relação a MC2 (referência), resultou da formação de fases como mulita, enstatita e cordierita, identificadas via difratometria de raios-X, registradas nas Figuras 6.60, (a) e (b). A incorporação do talco contribuiu para a redução da retração linear, devido ao provável entrelaçamento das estruturas das fases cristalinas anteriormente comentadas, assim como também contribuiu para a ampliação do intervalo de temperatura máxima de sinterização. No entanto, como ocorrido nas demais MC anteriormente discutidas, a porosidade fechada atingiu valores superiores àqueles desejados para produtos como o porcelanato que, conforme a literatura, devem estar em torno de 5 a 12 %, em produtos comerciais. O aumento da porosidade fechada contribui fortemente para a redução da retração linear, o que é benéfico ao comportamento térmico da MC, embora afete negativamente a resistência mecânica. Deve ser observado que, em relação a MC2, a substituição do talco levou a uma porosidade ligeiramente maior no intervalo de

temperatura de 1.150,0 a 1.225,0 °C e, aumentou drasticamente na temperatura de 1.250,0 °C, quando apresentou um incremento de aproximadamente 86,3 %. Esse aumento brusco na porosidade fechada foi denotado pela redução nos valores da tensão de ruptura à flexão, do módulo de elasticidade flexural e da retração linear, de 19,7, 24,8 e 27,0 %, respectivamente. Em verdade, a temperatura de 1.250,0 °C não está contida no intervalo de temperatura praticado pela indústria. Logo, no presente trabalho, os limites de temperatura praticados, de 1.150,0 a 1.250,0 °C, tinham o objetivo único de proporcionar a interpolação daquele praticado pela indústria, a saber, 1.180,0 a 1.220,0 °C, aproximadamente. Neste ponto, deve-se focar a atenção no intervalo de temperatura associado a esses limites, que é de 40,0 °C, o que justifica o reduzido intervalo de temperatura máxima de sinterização das MC para porcelanatos, de 25,0 a 30,0 °C – como comentado anteriormente, e constante nos diagramas de gresificação da literatura. De acordo com o diagrama de gresificação referente a MC3, apresentado na Figura 6.52, algumas alterações podem ser realizadas com o objetivo de ampliar o intervalo de temperatura máxima de sinterização são: (a) de formulação – dado o caráter fundente da argila AAM (amarela de Campos dos Goytacazes – RJ), que está associado ao seu teor de óxidos fundentes, anteriormente comentado e, ao comportamento da pendente da curva acima de 1.225,0 °C (similar ao da MC1, que pode ser atribuído à argila AAM, uma vez que não ocorreu na MC7 e, provavelmente foi amenizado na MC2 pela mistura com da argila ABR – branca de Silva Jardim). Esse comportamento também pode ter a contribuição do argilomineral illita, que se caracteriza por reduzir o intervalo de temperatura máxima de sinterização, ao promover forte desenvolvimento de fase líquida, logo, verificou-se que se faz necessário determinar a quantidade desse argilomineral, para que se torne possível prever a magnitude de sua influência no caráter fundente da MC. Então, no tocante à formulação da MC3, uma possibilidade de alteração seria a substituição dos 3,0 % de talco em lugar da fração correspondente a argila, o que provocaria uma ligeira variação na plasticidade dessa MC; (b) de processamento – conforme tem sido proposto para as MC anteriormente comentadas, deve-se otimizar a distribuição de tamanho de grânulos para que o diâmetro esférico equivalente (\emptyset) concentre-se no intervalo $246 \leq \emptyset \text{ (mm)} \leq 420$, o que melhoraria a compacidade da MC e reduziria a quantidade de poros isolados, e incrementaria a intensidade da resistência mecânica. Também deve ser aumentada a densidade a verde úmida

para $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ e realizar novo estudo de compactação para determinar a pressão de compactação próxima de 50,0 MPa (no presente trabalho foi utilizado 47,70 MPa de pressão de compactação, que levou a $2,08 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidade à verde úmida); e, (c) de sinterização – que é a mesma para as MC comentadas anteriormente, i.e., a de adaptar a programação do forno utilizado para cumprir um ciclo de sinterização num intervalo de tempo inferior a uma hora. Para isso será necessário um projeto do ciclo sendo cauteloso no que diz respeito às transformações de fases que envolvem variações volumétricas, principalmente, e para que não ocorra intensa devitrificação.

Com as sugestões acima expostas, decerto ocorrerá melhora na resistência mecânica via incremento na magnitude da tensão de ruptura à flexão e do módulo de elasticidade, além de redução das porosidades aparente e fechada, mais redução da temperatura máxima de sinterização.

No caso da MC3 e, de acordo com os valores de absorção d'água e de tensão de ruptura apresentados nas Tabelas 6.15 e 6.17, respectivamente, seria possível produzir o porcelanato no intervalo de temperatura de 1.200,0 a 1.250,0 °C. No entanto, nas três temperaturas utilizadas nesse intervalo, obteve-se valores de porosidade fechada além daquele intervalo anteriormente mencionado – situação provavelmente contornável com as propostas apresentadas no parágrafo anterior. Todavia, para o intervalo de temperatura de $1.200,0 \leq \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1.234,0$, determinado através do diagrama de gresificação (Figura 6.52), o que poderia ser o intervalo para fabricação de placas cerâmicas a partir da MC3, frente as presentes condições de processamento, tem-se $5,8 \leq \text{RLsi (\%)} \leq 6,4$, i. e., $\Delta\text{RLsi} = 0,6 \%$. Esse intervalo de RL permitiria a produção de uma placa de porcelanato de 30,00 cm de lado, por exemplo, conforme proposto para os corpos cerâmicos obtidos da MC1 após a sinterização. Essa afirmação tem fundamento na consideração da pequena dispersão nas medidas da RL, que correspondem a um máximo de 1,6 % em torno da média. Então, a MC3 permitiria a fabricação de um produto com 30,00 cm de lado, sem necessidade de retificação, uma vez que se tem estabelecido uma variação dimensional de $\pm 0,5 \%$, o que garante o calibre. Logo, essa hipotética placa cerâmica sofreria uma variação de 29,97 a 30,03 cm de lado de acordo com a dispersão mencionada (oscilação na média, ou desvio padrão, da RLsi). Essa variação estaria contida no intervalo estabelecido pela ISO 13006 (padrão internacional no qual foi baseada a NBR 13818/1997) para produtos com

área igual a 2.500 cm², obrigatoriamente maior ou igual a 900 cm², para espessura inferior a 7,5 mm, pois a variação da medida do lado da peça seria de 29,85 a 30,15 cm, segundo o padrão internacional. Além disso, a maior retração mensurada está contida no intervalo de 5,0 a 7,0 %, para o intervalo de temperatura considerado, $1.200,0 \leq \Delta T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1.234,0$. Para temperaturas maiores que 1.234,0 °C, mensurado no presente trabalho a 1.250,0 °C, verificou-se incremento intensivo da porosidade fechada, conforme pode ser verificado na Figura 6.52. Esse incremento da porosidade fechada se deu via inchamento causado pelo aumento da pressão dos gases com o aumento da temperatura. Dessa forma, a pressão superou a tensão superficial da fase líquida, e agiu durante a sinterização como um mecanismo de redução da retração linear.

v) Os corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC4 representaram uma alteração em relação à MC2 devido à substituição parcial do fundente feldspato sódico por 1,5 %, em massa, de CaO. Essa substituição foi realizada em caráter inovador no que diz respeito à literatura, e a escolha por esse teor percentual teve como base o máximo valor de 3,0 %, em massa (a massa de CaO representa uma quantidade ligeiramente inferior a 50,0 % da massa de calcita antes da calcinação), estabelecido para a presença da calcita na composição de MC para placas cerâmicas gresificadas (percentual praticamente nulo de porosidade fechada). Objetivou-se, então, com a incorporação do CaO, devido a similaridade desse óxido com o MgO, proporcionar a formação de fase líquida de viscosidade mais baixa, na MC4 em relação a MC2, e que também provocasse redução na retração linear. Concomitantemente, esperava-se um aumento na resistência mecânica e redução na porosidade aberta, o que ocorreu de fato, conforme se pôde verificar pelos valores de tensão de ruptura à flexão, do módulo de elasticidade flexural, e da absorção d'água, apresentados na Tabela 6.17. Todavia, os corpos cerâmicos da MC4 apresentaram uma RL_{si} maior que os da MC2, o que pôde ser justificado pelo caráter mais básico, logo mais reativo, da fase líquida, devido à presença do CaO na composição de partida. É importante salientar que o teor de 1,5 %, em massa, de CaO, se comportou como um fator limitante (proporcional aos 3,0 %, em massa, de carbonato de cálcio), levando a uma devitrificação provavelmente muito próxima de um limite superior, ainda não estabelecido, para as características das MC para porcelanto. Decerto, as propriedades físicas foram afetadas por uma devitrificação mais intensa da anortita (identificada por difração de raios-X com difratogramas

apresentados na Figura 6.61), resultado da influência do intervalo de tempo do ciclo de sinterização – quanto mais rápido for ciclo, a devitrificação, cuja taxa deve ser controlada é menos intensa e, maior é a resistência mecânica. A devitrificação ocorrida, provavelmente, levou a ruptura dos corpos cerâmicos na temperatura máxima de 1.250,0 °C, ainda no interior do forno.

Como ocorrido nas MC anteriormente discutidas, a porosidade fechada dos corpos cerâmicos sinterizados a partir da MC4 atingiu valores superiores àqueles desejados para produtos tipo porcelanato que, conforme a literatura, devem estar em torno de 5 a 12 %, para produtos comerciais. Deve ser observado que, em relação a MC2, a substituição do CaO levou, na MC4, a uma porosidade superior a 60,0 % no intervalo de temperatura de 1.175,0 a 1.225,0 °C. Esse aumento brusco na porosidade fechada esteve principalmente relacionada à plasticidade da MC4 em relação a MC2, que refletiu na porosidade intergranular remanescente da etapa de prensagem. Como a plasticidade, a reologia da MC4 certamente deve ter sido afetada devido ao seqüestro da água (plastificante), anteriormente discutido, quando comparada essa MC a de referência. Essa afirmação teve como base a distribuição de tamanho de grânulos da MC4, na qual ocorreu grande concentração de grânulos e partículas muito pequenas. Além disso, o papel da devitrificação foi proporcionar um efeito aditivo, dificultando a redução da porosidade pelo fluxo viscoso, por aumentar a viscosidade desse, que é intensificada com o aumento do período do ciclo térmico.

Neste ponto, deve-se focar a atenção no intervalo de temperatura associado aos limites estabelecidos para a sinterização no diagrama de gresificação da MC4 (Figura 6.54), que foi de 39,1 °C, mais uma vez justificando o reduzido intervalo de temperatura máxima de sinterização de massas cerâmicas típicas para porcelanatos. Diante do exposto, algumas alterações podem ser realizadas com o objetivo de ampliar o intervalo de temperatura máxima de sinterização, a saber: (a) de formulação – reformular essa MC estabelecendo a substituição do CaO com teores inferiores a 1,5 % em lugar da matéria-prima plástica argila, uma vez que a presença do CaO levou ao aumento da plasticidade da MC. Deve-se analisar a possibilidade de teores de CaO proporcionais e próximos do teor de MgO no conteúdo de talco na MC3. Dessa forma, poder-se-á reduzir ligeiramente a devitrificação e a retração linear de sinterização; (b) de processamento – conforme tem sido proposto para as MC anteriormente comentadas, deve-se otimizar a

distribuição de tamanho de grânulos para que o diâmetro esférico equivalente (ϕ) concentre-se no intervalo $246 \leq \phi \text{ (mm)} \leq 420$, o que melhoraria a compacidade da MC e reduziria a quantidade de poros isolados, possibilitando um incremento na magnitude da resistência mecânica. Também deve ser aumentada a densidade a verde úmida para $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$, com pressão de compactação correspondente determinada a partir do ensaio de compactação (no presente trabalho foi utilizado $50,34 \text{ MPa}$ de pressão de compactação, que levou a $1,99 \text{ g.cm}^{-3}$ de densidade à verde úmida); e, (c) de sinterização – que é a mesma para as MC comentadas anteriormente, i.e., a de adaptar a programação do forno utilizado para cumprir um ciclo de sinterização num intervalo de tempo inferior a uma hora. Para isso será necessário um projeto do ciclo sendo cauteloso no que diz respeito às transformações de fases que envolvem variações volumétricas, principalmente, e para que não ocorra intensa devitrificação.

Com as sugestões acima expostas, decerto ocorrerá melhora na resistência mecânica via incremento na magnitude da tensão de ruptura à flexão e do módulo de elasticidade, além de redução das porosidades aparente e fechada, mais redução da temperatura máxima de sinterização.

No caso da MC4 e, de acordo com os valores de absorção d'água e de tensão de ruptura apresentados nas Tabelas 6.15 e 6.17, respectivamente, seria possível produzir o porcelanato no intervalo de temperatura de $1.185,9$ a $1.225,0 \text{ }^\circ\text{C}$. E, considerando os valores de retração linear e, melhor ainda, a dispersão desses valores, seria igualmente possível produzir a hipotética placa cerâmica de $30,00 \text{ cm}$ de lado, conforme foi proposto nos casos das massas cerâmicas MC1 e MC3.

vi) Os corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC5 representaram uma alteração em relação à MC2 devido à substituição parcial do fundente feldspato sódico por $3,0 \%$, em massa, de CaO. Essa substituição foi realizada com o interesse de verificar o comportamento do aumento do teor de CaO em substituição ao fundente. Certamente esperava-se um comportamento deletério de forma similar ao aumento do teor de talco em MC, conforme comentado na literatura, e que realmente ocorreu, pois além de também provocar a ruptura dos corpos cerâmicos ainda no interior do forno, para a batelada sinterizada a $1.250,0 \text{ }^\circ\text{C}$, elevou a menor temperatura máxima de sinterização para $1.207,5 \text{ }^\circ\text{C}$ – com $1,5 \%$, em massa, de substituição de CaO essa temperatura máxima foi de $1.185,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, o incremento do teor de CaO reduziu a resistência mecânica e, aumentou a retração

linear de sinterização e a absorção d'água. Com isso, houve uma intensa redução do intervalo de temperatura máxima de sinterização em relação, que foi de 17,5 °C, quando comparado a 39,1 °C para a MC4. Dessa forma, embora a MC5 possa levar a produtos que atendem as exigências técnica para a produção de placas cerâmicas para porcelanato, essa MC passa a representar apenas uma composição de partida como solução imediata diante de problemas como matéria-prima. No entanto, é possível apresentar soluções para melhorar a qualidade dessa MC em termos do seu produto final, uma vez que ainda podem ser melhorados a formulação, o processamento e a sinterização, como segue: formulação: formulação – esta pode ser mantida ou pode ser efetuada a substituição dos 3,0 %, em massa, de CaO em lugar da matéria-prima argilosa, uma vez que esse óxido apresenta um comportamento plástico; processamento – uma vez mantida a formulação, conforme foi proposto para as MC anteriores, deve-se realizar a granulação e selecionar os grânulos concentrado a sua distribuição no intervalo $246 \leq \emptyset (\mu\text{m}) \leq 420$, então, realizar um novo estudo de compactação e, escolher a pressão adequada para densidade em torno de $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$. Decerto, deve-se ter o cuidado para que a pressão de compactação requerida para atingir essa densidade não ultrapasse os 55,0 MPa, um limite até superior ao comumente praticado no procedimento de compactação de MC para porcelanato; sinterização – repetir o procedimento de elaboração do diagrama de gresificação do presente trabalho com as devidas correções nas taxas de aquecimento e resfriamento anteriormente mencionadas.

vii) Os corpos cerâmicos referentes à massa cerâmica MC6 representaram uma alteração em relação à MC2 pela substituição parcial do fundente feldspato sódico por 6,0 %, em massa, de CaO. Essa substituição também foi realizada com o interesse de verificar o comportamento do aumento do teor de CaO em substituição ao fundente feldspato sódico. Observou-se que o efeito deletério da incorporação desse óxido tornou-se ainda mais intensificado que o ocorrido com a MC5. Além disso, a MC6 revelou um comportamento reverso, o que pôde ser verificado através do diagrama de gresificação. Esse comportamento reverso, em relação ao de massas cerâmicas para porcelanato, significou que a MC se comportou como produtos porosos, classificado como BIII na NBR 13818. De forma geral, atingiu-se as especificações técnicas para a produção de placas cerâmicas para porcelanato somente na temperatura máxima de sinterização de 1.225,0 °C. Por ter se tratado de um resultado pontual, qualquer ligeira variação em torno dessa temperatura, leva a

gradientes muito expressivos tanto da retração linear como da absorção d'água, dada as possíveis grandes variações dessas grandezas para pequenas variações de temperatura. Dessa forma, não foi estabelecido um intervalo de temperatura que permitisse possíveis ajustes durante a sinterização da MC, se for o caso. Logo, a MC5 não é recomendada como massa cerâmica para a produção de placas tipo porcelanato.

O comportamento reverso da MC6, verificado através das medidas de retração linear e de absorção d'água (diagrama de gresificação na Figura 6.56) merece mais um comentário, a saber: esse comportamento em relação as demais MC com CaO e, principalmente em relação a MC5, sua antecessora em termos do teor desse óxido, é caracteristicamente denotado ao se elevar a temperatura de 1.200,0 para 1.225,0 °C. Pois constatou-se que, enquanto para as MC4 e MC5 ocorre redução nos valores do módulos de elasticidade, na MC6 ocorreu elevação da magnitude dessa grandeza nesse mencionado intervalo de temperatura. Esse evento esteve diretamente relacionado ao comportamento da porosidade total que sofreu redução nos corpos cerâmicos dessa MC com a elevação da temperatura de 1.200,0 para 1.225,0 °C. A porosidade total diminuiu porque a porosidade fechada diminuiu, mesmo com o aumento da porosidade aberta, quando comparadas as três MC com CaO, na temperatura de 1.225,0 °C, mesmo a retração linear (Tabela 6.15) de sinterização da MC6 tendo sido a menor valor. Certamente, esse comportamento da MC6 pode ter origem na menor concentração de grânulos ou partículas muito pequenas (Figura 6.22) dentre as MC com CaO. Da mesma forma, ocorreu a maior densidade real da massa cerâmica granulada (Tabela 6.10) e, conseqüentemente maior empacotamento das partículas, embora os corpos cerâmicos da MC6 tenham atingido a menor densidade à verde com umidade (Figura 6.29). É importante observar que, para os corpos cerâmicos da MC6 foi registrado a maior retração linear de secagem, o que leva a uma maior coesão nos contatos dos grãos do corpo cerâmico, que aumenta a reatividade e favorece o mecanismo de solução e precipitação das espécies envolvidas, mais o coalescimento dos poros. Deve-se salientar que, o aumento do teor de CaO nas MC, nos teores usados no presente trabalho e, apenas dentre as MC com substituição do feldspato sódico por esse óxido, não provocou um efeito aditivo na propriedade de um modo geral. Entretanto, quando comparadas a MC de referência, a MC2, verificou-se que apenas o teor de

1,5 %, ou seja, a MC4 em relação a MC2, melhorou substancialmente as propriedades dos corpos cerâmicos.

Diante do exposto sobre as MC, a partir dos registros na Tabela 6.17, verifica-se que, somente as massas cerâmicas com talco e CaO (1,5 %, em massa), MC3 e MC4, respectivamente, levaram a corpos cerâmicos com as propriedades técnicas do porcelanato na temperatura de 1.200,0 °C, ou menor. No entanto, com pequenos ajustes, seja de formulação ou processamento, mais obrigatoriamente o de sinterização, facilmente pode-se obter porcelanatos de boa qualidade, em intervalos de sinterização em torno de 30,0 °C e, com a menor temperatura máxima de sinterização próxima de 1.180,0 °C para as MC do presente trabalho, a menos da MC6. Além disso, embora não estivesse dentre os objetivos desenvolver massas cerâmicas para outros tipos de placas além do porcelanato, no presente trabalho, verificou-se que as formulações desenvolvidas levam a obtenção de outros tipos de placas cerâmicas que também agregam valor às matérias-primas argilosas do estado do Rio de Janeiro. A Tabela 6.17a apresenta um resumo dos tipos de placas do presente trabalho por MC e, as respectivas temperaturas máximas de sinterização.

É importante salientar que, com as sugestões apresentadas anteriormente, para alteração das formulações ou do processamento, e da etapa de sinterização, as informações da Tabela 6.17a também serão totalmente alteradas. Possivelmente, não será mais apresentado produtos como o semi grês. Assim, ter-se-á obtido somente grês e porcelanato, esse último de alto valor agregado. Entretanto, embora não se tenha sugerido qualquer alteração para a MC6, uma vez que essa não levava ao porcelanato, devido ao seu comportamento reverso, provavelmente, com as mesmas alterações sugeridas para a MC5, a MC6 venha a proporcionar a obtenção de poroso e semi-poroso de melhor qualidade, mas num intervalo de temperatura do diagrama de gresificação com probabilidade de sensíveis variações das propriedades retração linear e absorção d'água perante a ligeiras variações na temperatura.

A classificação das placas cerâmicas quanto a tensão de ruptura à flexão (placas com espessura menor que 7,5 mm), σ_{rup} , e absorção d'água, AA, segundo a NBR 13818, utilizada na Tabela 6.17a, é a seguinte: porcelanato (B1a) – $\sigma_{rup} \geq 35$ MPa e $AA (\%) \leq 0,5$; grês (B1b) – $\sigma_{rup} \geq 27$ MPa e $0,5 < AA (\%) \leq 3,0$;

semi-grês (BIIa) – $\sigma_{rup} \geq 27$ MPa e $3,0 < AA (\%) \leq 6,0$; e, poroso (BIII) – $\sigma_{rup} \geq 15$ MPa e $AA (\%) > 10,0$.

Tabela 6.17a – Tipos de placas cerâmicas obtidas com a formulação, processamento e sinterização desenvolvidas no presente trabalho.

MC	Temperatura máxima de sinterização (°C)				
	1.150,0	1.175,0	1.200,0	1.225,0	1.250,0
1	Semi-grês	Grês	Grês	Porcelanato (de 1.216,4 a 1.234,4 °C)	- (*)
7	-	Semi-grês	Semi-grês	Grês	Grês
2	Semi-grês	Grês	Grês	Grês	Porcelanato
3	Semi-grês	Grês	Porcelanato	Porcelanato (até 1.234,0 °C)	-
4	-	Grês	Porcelanato (a partir de 1.185,9 °C)	Porcelanato	- (**)
5	-	Semi-grês	Grês; Porcelanato (a partir de 1.207,5 °C)	Porcelanato	- (**)
6	-	-	Poroso	Porcelanato	- (**)

* Ocorreu perda de calibre nos corpos cerâmicos.

** Os corpos cerâmicos foram encontrados fraturados sobre o suporte refratário, no interior do forno, imediatamente após completar o ciclo térmico.

A Tabela 6.18 apresenta os resultados das medidas da densidade dos corpos cerâmicos após sinterização, os produtos finais em tese. Essas medidas foram realizadas pelo método do picnômetro com água. Os corpos cerâmicos utilizados foram os que atingiram os melhores resultados em termos das propriedades tensão de ruptura à flexão e absorção d'água, das MC, um para cada temperatura máxima de sinterização. Essas propriedades são as estabelecidas pela NBR 13818.

Tabela 6.18 – Densidade real dos produtos finais.

Massas Cerâmicas	MC1	MC7	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
Densidade real (g.cm ⁻³)	2,69±0,01	2,64±0,02	2,66±0,02	2,69±0,01	2,73±0,02	2,68±0,00	2,66±0,02

Os resultados das medidas das densidades reais apresentadas na Tabela 6.18, estão em conformidade com medidas realizadas, em mesmo período e condições, para efeito de uma simples comparação sobre quatro amostras de porcelanatos nacionais de diferentes fabricantes, obtidas em lojas especializadas do comércio do município de Campos dos Goytacazes – RJ. Os resultados das medidas das densidades reais das amostras comerciais (AC) foram: $AC1 = 2,64 \pm 0,00 \text{ g.cm}^{-3}$, $AC2 = 2,62 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$, $AC3 = 2,62 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ e $AC4 = 2,54 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$. Deve-se ressaltar que os porcelanatos comerciais utilizados para essa medida de densidade eram de base branca, ou seja, muito provavelmente a base de caulim — MP plástica na composição de partida —, e do tipo polido.

A Figura 6.65 apresenta as variações das densidades para uma mesma MC granulada, no estado de conformação a verde, seca e sinterizada. Nesta figura também são apresentados os resultados das medidas dos limites de plasticidade para cada MC. Todos os valores de cada curva do gráfico da Figura 6.65 representam valores normalizados em função do maior valor de cada grandeza.

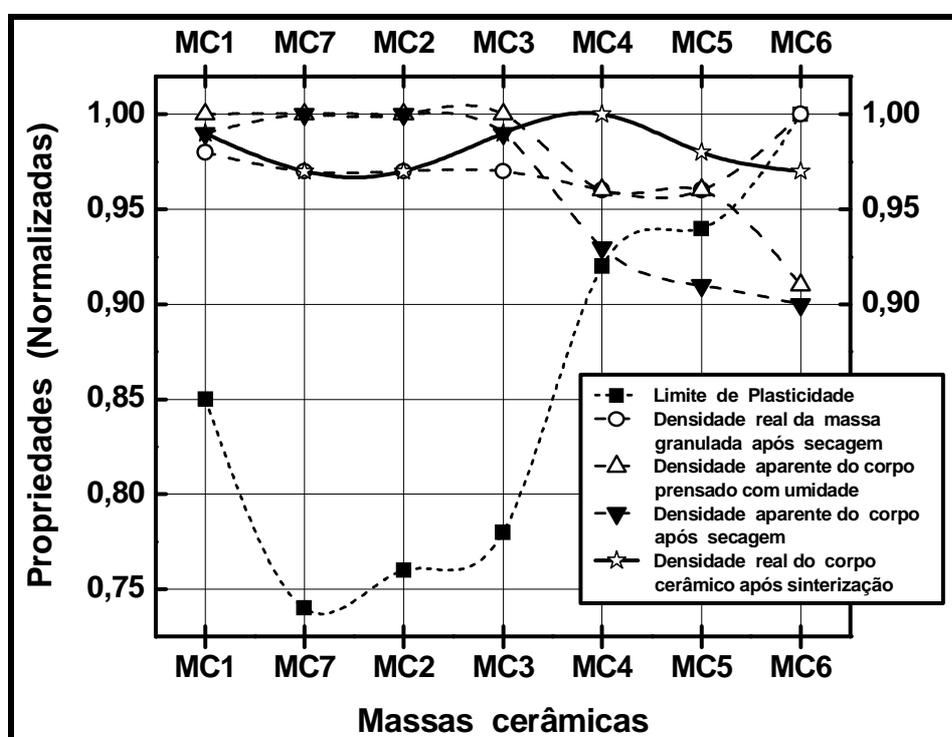


Figura 6.65 – Curvas comparativas entre as densidades nas diferentes etapas de trabalho com as MC e, entre essas densidades e o limite de plasticidade das MC.

A Figura 6.65 tornou possível uma comparação entre as densidades e o limite de plasticidade, nas diferentes etapas do processamento cerâmico do presente trabalho. Sendo assim, pode-se avaliar a influência do limite de plasticidade nas densidades das MC dos corpos cerâmicos, em distintos estados, a saber, verde úmido, verde seco e sinterizado. Então, quanto menor a plasticidade maior foi a densidade atingida. Essa afirmação sustenta-se na igualdade de condições nas quais foram preparadas as MC e, que devido às diferenças apenas em termos de composição de partida, as MC não atingiriam as condições finais de densidade e distribuição de tamanho de grânulos.

Verificou-se através da Figura 6.65 que as MC podem ser separadas em dois grupos, os das MC sem CaO (MC1, MC2, MC3 e MC7) e o das com CaO (MC4, MC5 e MC6). E, para esse segundo grupo percebeu-se que, o fato de uma MC conter CaO, a levaria a necessidade de uma maior quantidade de água que os 7,0 %, e, conseqüentemente menor densidade após secagem. Observando as densidades dessas MC após sinterização, percebeu-se que a densidade real decresce com o teor de CaO, mas, que pode ocorrer teor de CaO que não venha a obedecer a regra estabelecida com o limite de plasticidade, o que indica que esse limite por si só não é suficiente para se inferir acerca do comportamento de uma, ou um conjunto de massas após conformação e sinterização, *i. e.*, deve-se levar em consideração, necessariamente, a reatividade entre as espécies químicas que compõem uma MC.

No tocante a comparação dentre as densidades dos corpos cerâmicos conformados, verificou-se que a densidade aparente à verde úmido pode levar a uma especulação antecipada mais razoável acerca da microestrutura após sinterização que a densidade à verde seco, o que contraria o que tem sido reportado na literatura. Essa observação fundamenta-se na comparação da distribuição dos pontos das curvas, entre MC, da densidade aparente do corpo prensado com umidade (Δ), da densidade aparente do corpo após secagem (\blacktriangledown) e, da densidade real do corpo cerâmico após sinterização (\star). Em verdade, a secagem depende da permeabilidade dos corpos cerâmicos e das espécies químicas envolvidas.

A Figura 6.66 apresenta o comportamento das tensões de ruptura à flexão *versus* porosidade aberta dos corpos cerâmicos, com a evolução da temperatura. Então, são apresentados os resultados dos corpos cerâmicos após sinterizações referentes às massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7. É importante ressaltar que a MC2 foi considerada a massa de referência (padrão) e, a partir dessa foi que se deu prosseguimento ao desenvolvimento das demais massas cerâmicas, a saber, da MC3 a MC6.

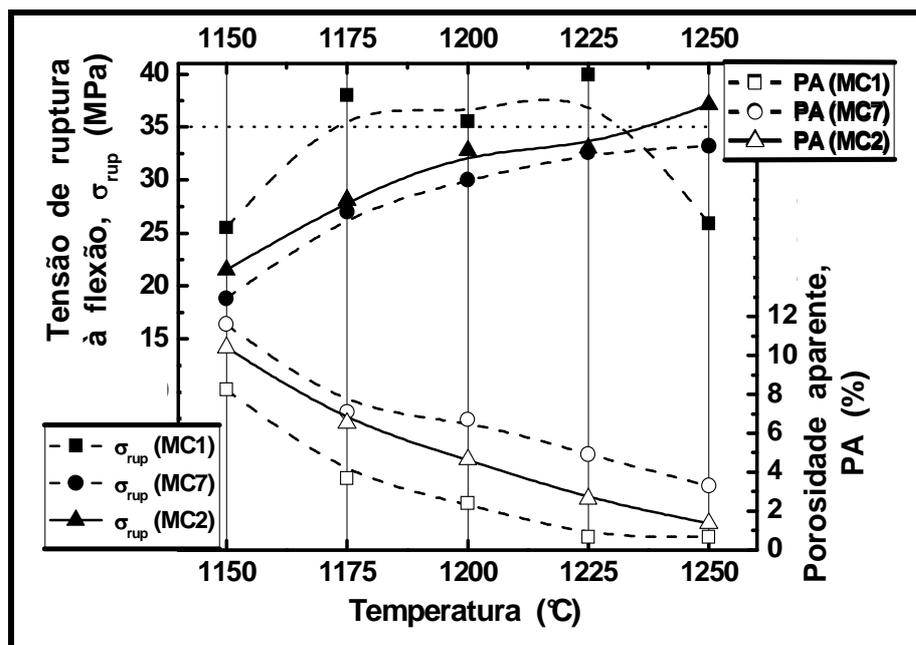


Figura 6.66 – Tensão de ruptura à flexão *versus* temperatura máxima de sinterização *versus* porosidade aparente, para as MC (1, 2 e 7).

A Figura 6.66 permitiu uma comparação com os diagramas de gresificação das massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7, apresentados na Figura 6.51. Dessa forma, se verificou que a estabilidade térmica da argila ABR (de Silva Jardim – RJ) na MC7, determinada pelo argilomineral caulinita e, aproximadamente metade dos óxidos fundentes da argila AAM (de Campos dos Goytacazes – RJ), foi determinante ao incrementar continuamente a tensão de ruptura à flexão da MC7, em relação a MC1. E, analisando especificamente a Figura 6.66, verificou-se a correlação direta entre a tensão de ruptura e a porosidade aparente, onde a primeira aumenta com a redução da segunda. Nessa figura também foi possível verificar o intenso decréscimo da tensão de ruptura para os corpos cerâmicos da MC1 com um ligeiro incremento da porosidade aberta no intervalo de temperatura máxima de 1.225,0 a 1.250,0 °C. Essa correlação esteve de ple no acordo com a literatura, na qual se prevê que a tensão de ruptura decresce rapidamente com o incremento da porosidade aberta, e, esse decréscimo ocorre de forma exponencial – os valores da tensão de ruptura à flexão nas temperaturas de 1.225,0 e 1.250,0 °C pertencem a um ramo de uma função exponencial. No entanto, deve-se levar em consideração que a maior contribuição para o gradiente apresentado na tensão de ruptura nas duas maiores temperaturas de

sinterização é devida ao grande incremento da porosidade fechada, que sofreu um aumento de aproximadamente 82,1 % nesse intervalo de temperatura. O aumento a porosidade (total) reduziu a área da seção reta transversal e, conseqüentemente a tensão de ruptura à flexão. Além disso, a 1.250,0 °C ocorreu perda de calibre dos corpos cerâmicos devido ao intenso aumento no valor da porosidade total, anteriormente discutido.

Observando as curvas referentes a MC2 na Figura 6.66, verificou-se novamente o caráter marcante da argila ABR, dada as aproximadamente contínuas variações em cada uma das grandezas mensuradas. Verificou-se também que, ambas as grandezas da MC2 atingiram melhores resultados se considerarmos a MC2 como a substituição parcial da argila ABR na MC7 pela argila AAM (mais fundente) ou, o contrário, se considerarmos a substituição parcial da argila AAM pela ABR. Independente do ponto de vista, as grandezas mensuradas e apresentadas na Figura 6.66, referentes aos corpos cerâmicos da MC2, têm valores mais próximos daqueles referentes a MC7 devido o teor da argila ABR ser maior que o da AAM, 20,0 % a mais.

A Figura 6.67 mostra a correlação entre o módulo de elasticidade flexural e a densidade aparente, ambas *versus* a temperatura máxima de sinterização dos corpos cerâmicos referentes as MC1, MC2 e MC7.

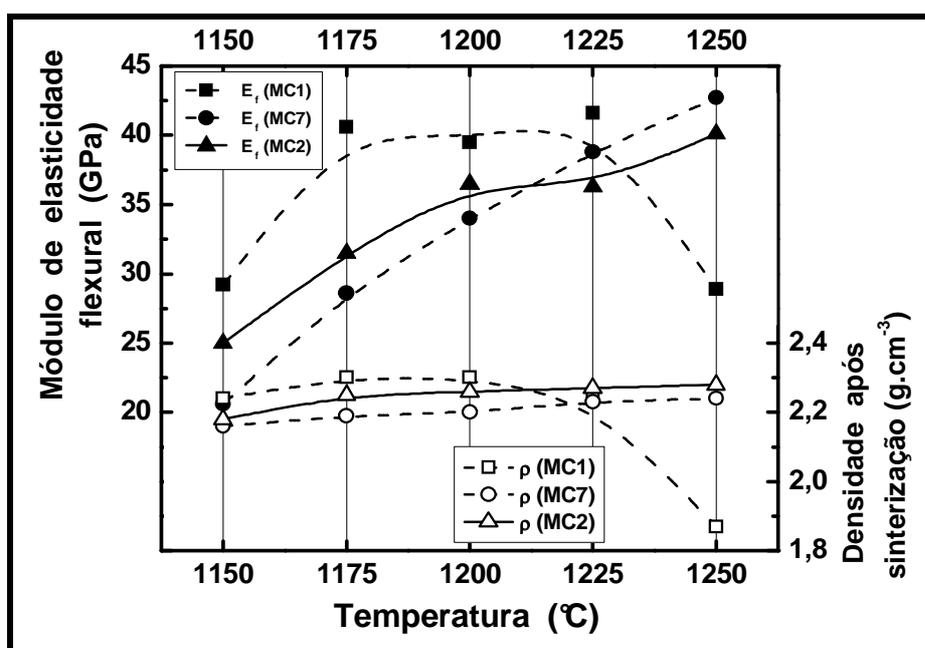


Figura 6.67 – Módulo de elasticidade flexural *versus* temperatura máxima de sinterização *versus* densidade aparente, para as MC (1, 2 e 7).

As curvas apresentadas na Figura 6.67 estiveram em pleno acordo com a teoria acerca das grandezas mensuradas e sua correlação. Além disso, considerando que o módulo de elasticidade é diretamente proporcional à tensão de ruptura e , que o mesmo depende de como se comportam as ligações na estrutura do material sinterizado, e não da geometria do corpo cerâmico, verificou-se a maior sensibilidade da curva (contínua) do módulo de elasticidade da MC2 ao caráter mais fundente da argila AAM. Deve-se observar que, nos produtos finais da MC1 ocorreu uma acentuada redução na magnitude do módulo de elasticidade, e no caso da MC7 essa grandeza, a 1.250,0 °C, ainda estava sendo incrementada com a elevação da temperatura. Então, deveu-se ao engrossamento da porosidade, e conseqüente redução da densidade aparente, a perda de calibre dos corpos cerâmicos da MC1. Torna-se importante registrar que, o engrossamento da porosidade não ocorreu de forma distribuída, o que foi mais perceptível ao longo da dimensão longitudinal do corpo cerâmico – a mais expressiva perante uma análise visual e, a que foi utilizada para a realização de medidas de comprimento. Esse fato pôde estar relacionado à falta de homogeneidade na distribuição dos grânulos, que pode ter sido intensificado durante o preenchimento do molde e, que levou a diferentes gradientes de densidade. Dessa forma, os corpos cerâmicos da MC1 sofreram sinterizações diferentes em distintas regiões de seu volume devido, provavelmente, aos mencionados gradientes de densidade à verde após a prensagem, que permaneceram nas etapas subseqüentes de secagem e sinterização.

A Figura 6.68 apresenta a correlação entre a densificação e a retração linear, com o aumento da temperatura máxima de sinterização, para as massas cerâmicas MC1, MC2 e MC7.

Através da Figura 6.68 tornou-se fácil de ver como a forte redução na densificação afetou a retração linear no caso da MC1. Para as demais MC, MC2 e MC7, as curvas apresentadas estiveram bem comportadas com o aumento da temperatura máxima de sinterização e, para as três MC dessa figura, estiveram em perfeito acordo com a literatura, ou seja, a densificação aumentando com o aumento da retração linear. De forma geral, enquanto a retração linear sofre um ligeiro aumento no intervalo de 1.175,0 a 1.225,0 °C, a densificação aumenta de forma mais expressiva. Esses dois fenômenos estão intrinsecamente relacionados ao também pequeno incremento na grandeza porosidade fechada (Tabela 6.17).

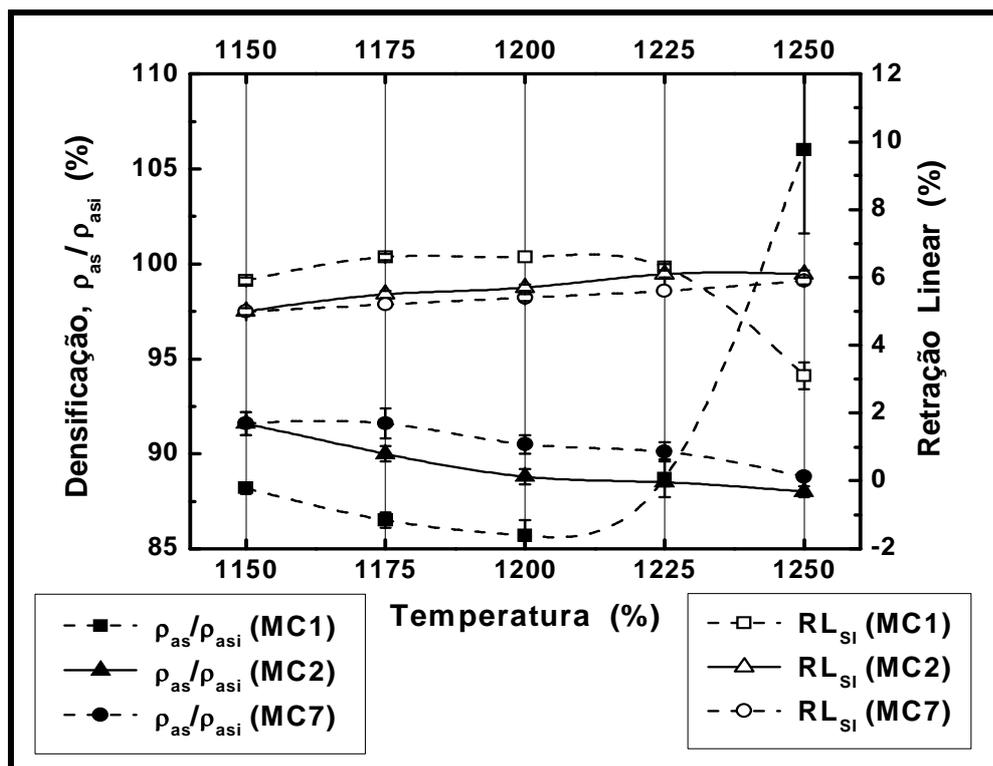


Figura 6.68 – Densificação versus temperatura máxima de sinterização versus retração linear, para as MC (1, 2 e 7).

A Figura 6.69 apresenta o comportamento das tensões de ruptura à flexão versus porosidade aparente dos corpos cerâmicos, com a evolução da temperatura. Então, são apresentados os resultados dos corpos cerâmicos após sinterizações referentes às massas cerâmicas MC2, MC7, MC4, MC5 e MC6.

Verificou-se através Figura 6.69 que, a substituição parcial de feldspato sódico por talco (MC3), também causa um efeito deletério nos valores de tensão de ruptura à flexão para temperaturas acima de 1.225,0 °C, o que esteve provavelmente relacionado à baixa viscosidade da fase líquida devido ao aumento do caráter básico da mesma. Dessa forma, foi favorecida a devitrificação que retarda a retração e aumenta a porosidade fechada. Essa porosidade reduz a magnitude das propriedades mecânicas. Observou-se que, para o caso das MC contendo 1,5 % CaO, em massa, as propriedades mensuradas através dos dados apresentados na Figura 6.69, foram intensificadas em relação a MC de referência (MC2) e, até em relação a MC3. No entanto, com o aumento do teor do CaO ocorreu um decréscimo nessas mesmas propriedades, o que pode ser justificado que, em torno de 1,5 % em massa de CaO, para as presentes

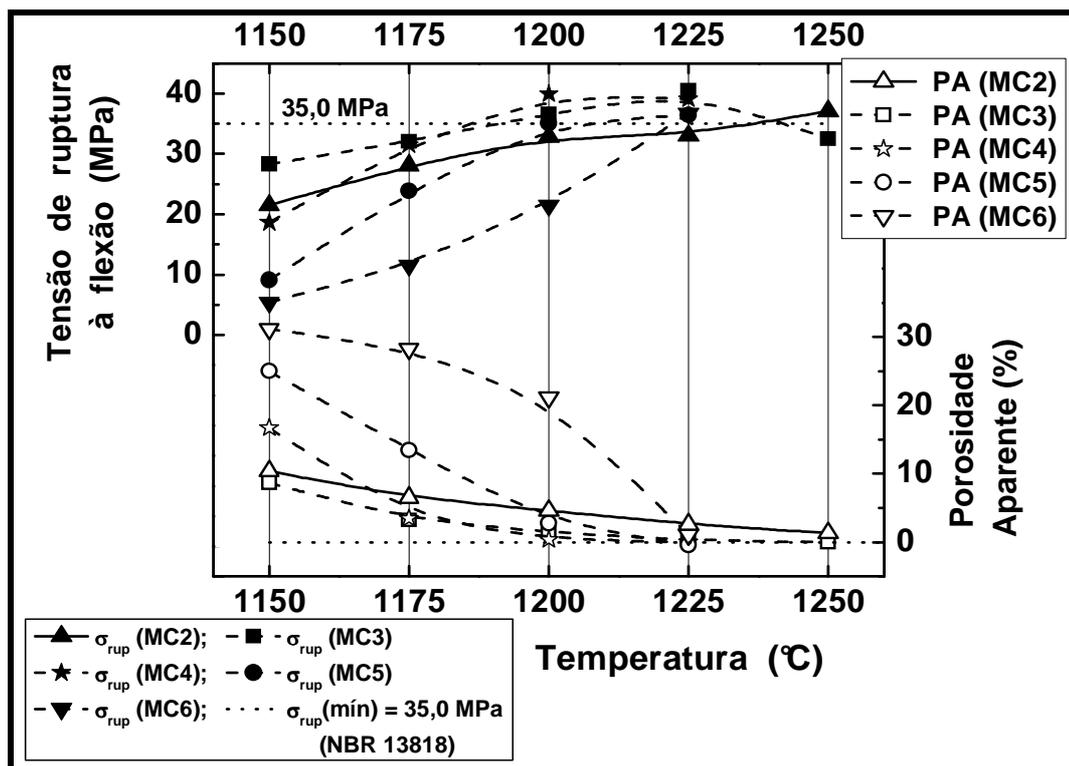


Figura 6.69 – Tensão de ruptura à flexão *versus* temperatura máxima de sinterização *versus* porosidade aparente, para as MC (2, 3, 4, 5 e 6).

condições de trabalho, está a quantidade limitante para esse óxido. Pois, quanto maior o seu teor em massa cerâmica, mais se devitrificam fases que prejudicam as propriedades físicas, principalmente. Em casos extremos, o teor de CaO presente numa composição de partida, como tem sido reportado na literatura em relação ao talco, causa um efeito reverso, *i. e.*, pode levar a um produto tipicamente poroso, como ocorreu com os da MC6 após sinterização, quando se pretendia um produto gresificado.

A Figura 6.69 mostra que a tensão de ruptura à flexão aumenta com a redução da porosidade aberta, o que era esperado, pois quanto menos poros abertos nas superfícies externas do corpo cerâmicos, menor será a quantidade de intensificadores de tensão.

A Figura 6.70 apresenta a correlação entre o módulo de elasticidade flexural *versus* temperatura máxima de sinterização *versus* densidade aparente dos corpos cerâmicos referentes as MC2, MC3, MC4, MC5 e MC6.

Na Figura 6.70 observou-se quão afetadas foram as propriedades dos corpos cerâmicos referentes à formação da massa cerâmica MC2, após sinterização, perante as substituições parciais do feldspato sódico por talco e CaO. Os melhores

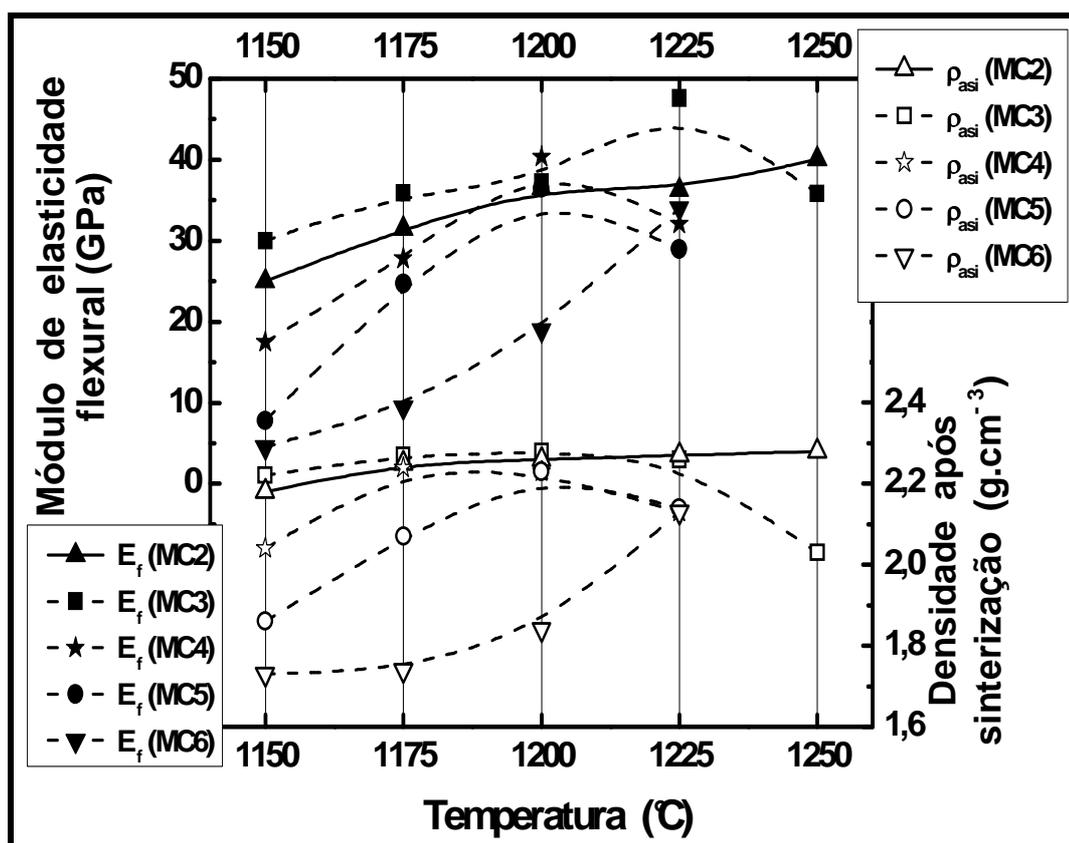


Figura 6.70 – Módulo de elasticidade flexural *versus* temperatura máxima de sinterização *versus* densidade aparente, para as MC (2, 3, 4, 5 e 6).

resultados são das MC3 e MC4, entre 1.175,0 e 1.225,0 °C, inclusive. Esse intervalo, de forma similar as MC1, MC2 e MC7, também está em pleno acordo com a literatura, uma vez que contém o intervalo de temperatura máxima de sinterização (1.180,0 a 1.220,0 °C) para fabricação de porcelana to, constante na literatura. Então, nesse intervalo de temperatura, verificou-se que os melhores resultados de módulo de elasticidade e de densidade aparente após sinterização estão em torno da temperatura de 1.200,0 °C, o que também tem sido bastante citado na literatura. Diante do exposto e, das sugestões apresentadas quando da discussão sobre os resultados da Tabela 6.17, o intervalo anteriormente comentado poderá tornar-se $1.170,0 \leq \Delta T$ (°C) $\leq 1.210,0$, o que representa uma redução média de 10,0 °C na temperatura máxima de sinterização, com conseqüente redução no consumo de energia.

A redução nos valores das grandezas, módulo de elasticidade flexural e densidade aparente, ambas após sinterização a partir do ciclo de temperatura máxima de 1.225,0 °C, em relação a temperatura máxima do ciclo anterior, 1.200,0 °C, esteve diretamente relacionado ao incremento nos valores da

porosidade fechada. Associa-se o aumento na grandeza porosidade ao maior intervalo de tempo requerido pela elevação da temperatura e que, com esse aumento do período do ciclo térmico, maior e mais rápida devitrificação deve ter ocorrido. Conforme anteriormente comentado, à devitrificação associa-se formação de porosidade fechada, que ocorre pela separação da fase devitrificada da fase vítrea.

Especificamente no caso da MC6, na Figura 6.70, que apresentou um comportamento reverso em relação as demais MC, anteriormente representado pelo diagrama de gresificação (Figura 6.56), observou-se que, tanto a grandeza módulo de elasticidade como a densidade aparente dos corpos cerâmicos sinterizados, apresentaram uma tendência sempre crescente com o aumento da temperatura. Essa tendência teve origem na maior porosidade apresentada nas condições iniciais de sinterização, *i. e.*, após secagem, quando comparada as demais MC. Logo, a redução contínua de superfície específica via sinterização leva ao fechamento da porosidade aberta dos corpos cerâmicos durante a etapa de aquecimento e, durante o resfriamento, intensifica-se a devitrificação com o tempo. Sendo assim, ocorreu baixa redução da porosidade fechada nos corpos cerâmicos da MC6, da secagem a sinterização, em comparação com os produtos cerâmicos das demais MC. Para os corpos cerâmicos da MC6 essa redução foi de 5,7 a 17,5 % no intervalo de 1.150,0 a 1.200,0 °C, enquanto que para as demais MC esses valores variaram de 9,5 a 45,6 % para o primeiro e, de 41,9 a 51,8 % para o segundo. Na temperatura máxima de 1.225,0 °C, a redução da porosidade dos corpos cerâmicos da MC6 atingiu 46,8 %, enquanto para as demais MC, nessa mesma temperatura, a redução de porosidade variou de 40,3 a 48,5 %. Esse comportamento da sinterização dos corpos cerâmicos, obtidos da composição de partida referente à massa cerâmica MC6, foi fortemente influenciado, provavelmente, pelo mecanismo de rearranjo.

A Figura 6.71 apresenta a correlação entre a densificação e a retração linear, com o aumento da temperatura máxima de sinterização, para as massas cerâmicas MC2 (referência), MC3, MC4, MC5 e MC6.

Na Figura 6.71 foi observado, principalmente, para as massas cerâmicas que apresentaram os melhores resultados em termos de tensão de ruptura à flexão e absorção d'água, MC3 e MC4, a máxima densificação e, relativamente estáveis retrações lineares no intervalo de 1.175,0 a 1.225,0 °C – considerou-se melhor

resultado aquele que esteve enquadrado na NBR 13818 com menor temperatura máxima de sinterização, o que representou menor consumo de energia na

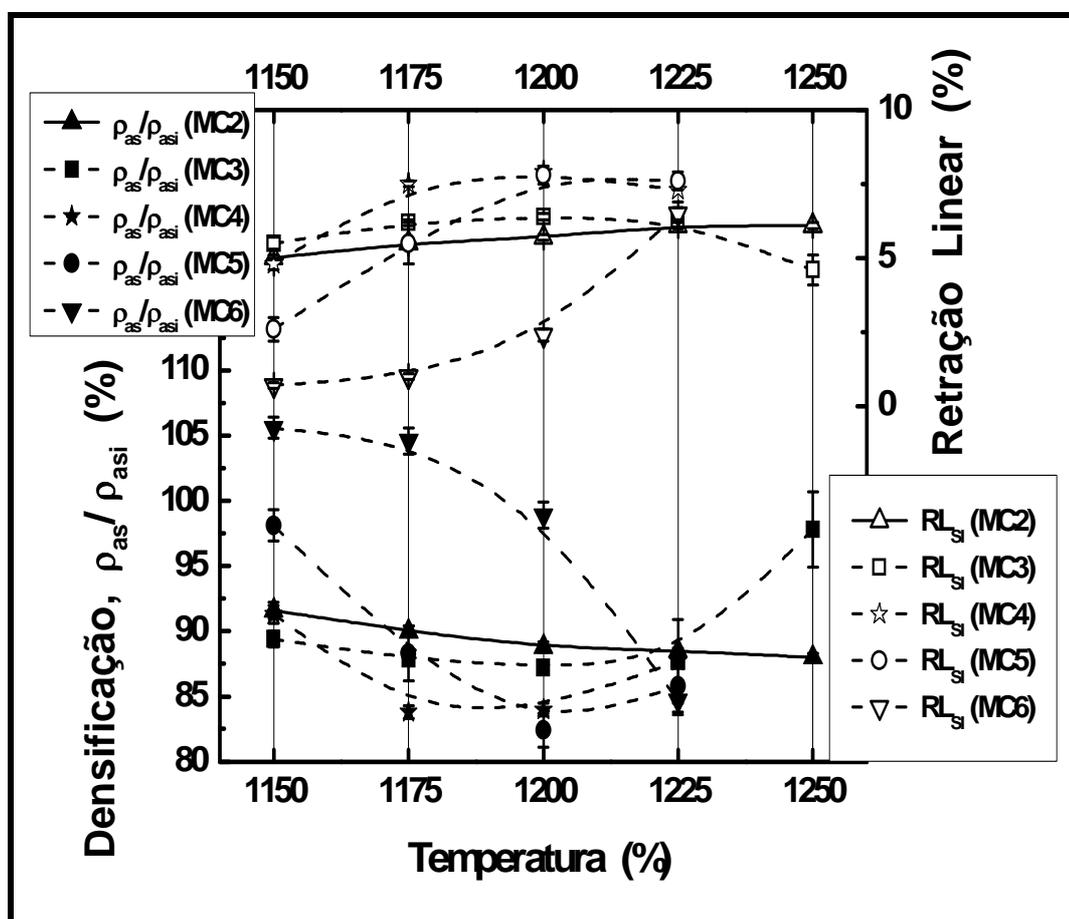


Figura 6.71 – Densificação ($\delta(T)$) versus temperatura máxima de sinterização (T) versus retração linear ($RL(T)$), para as MC (2, 3, 4, 5 e 6).

sinterização dos corpos cerâmicos. Esse comportamento está em pleno acordo com as discussões acerca do módulo de elasticidade flexural e da densidade aparente, após sinterização. Para as MC5 e MC6, 3,0 e 6,0 %, em massa, respectivamente, de substituição do feldspato sódico por CaO na MC2, verificou-se a redução no valor das grandezas mensuradas e registradas no gráfico da Figura 6.71, conforme ocorreu com as demais propriedades físicas anteriormente discutidas. No caso da MC6, ocorreu o mesmo comportamento das demais MC, em acordo com a literatura. No entanto, observou-se um desempenho distinto das curvas interpoladoras com a temperatura para MC6 em relação as demais MC. Esse comportamento distinto significou que as grandezas registradas na Figura 6.71 têm uma tendência de ilimitado incremento em seus valores ($\partial\delta(T) \cdot \partial T^{-1} \rightarrow -\infty$ e $\partial RL(T) \cdot \partial T^{-1} \rightarrow \infty$), não

apresentando pontos de inflexão, ou seja, ponto de mínimo ou de máximo. Dessa forma, as curvas da Figura 6.71 apresentam um comportamento similar ao estágio final de sinterização de produtos porosos, com a elevação da temperatura.

– Análise sobre a Medida do Módulo de Elasticidade Flexural

As curvas das Figuras 6.72 – 6.77, foram esboçadas a partir dos resultados dos ensaios de flexão sobre os corpos cerâmicos sinterizado. Esses ensaios foram realizados em máquina universal, tipo Instron 5582, e armazenados no banco de dados do *software* Merlin. Os resultados selecionados dos arquivos foram as medidas da força aplicada (em N) e, do deslocamento do pistão (ou do travessão da máquina de ensaios) que correspondeu a flecha (em mm). A partir dessas medidas determinou-se: a tensão de ruptura à flexão (σ_{rupsi} , em MPa), através da Equação 12, e a deformação, (ε , adimensional) após correlacionar as Equações 10 e 12, que resultou na expressão

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot h}{l^2} \cdot v, \quad (38)$$

onde h correspondeu a altura do corpo cerâmicos, medida no ponto médio, aproximadamente, de sua dimensão longitudinal (maior aresta); l correspondeu a distância entre os roletes de apoio (ou cutelos), que foi estabelecida como 90,0 mm para todos os ensaios de flexão em três pontos do presente trabalho; e, v correspondeu ao valor da flecha medida em cada instante, à medida que o travessão da máquina universal de ensaios avançava com velocidade constante de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 6.72 apresenta as curvas de deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos referentes a MC1, associadas às temperaturas máximas de sinterização. No campo dessa figura e, ao lado direito do gráfico são apresentadas as seguintes informações (típicas para as Figuras 6.73 – 6.75, mais a 6.77): (i) $E_F(a)$, que correspondeu ao valor do módulo de elasticidade de um corpo cerâmico sinterizado (amostra 118/e3). Esse módulo de elasticidade foi determinado pelo coeficiente angular médio da curva “a” que, no presente caso, como exemplo, correspondeu a

temperatura máxima do ciclo de sinterização, $T(a)$, de 1.150,0 °C. $E_F(a)$ também consta na área do gráfico, como um dos fatores da segunda parcela da equação definida por $\sigma(\epsilon|a)$, que significou a tensão de ruptura à flexão em função da deformação elástica ϵ (outro fator da segunda parcela), o que foi representado geometricamente pela curva “a”; (ii) $E_F(v_{m\acute{a}x.})$ que, ainda como exemplo, na temperatura de 1.150,0 °C, correspondeu ao valor do módulo de elasticidade no instante da ruptura, ou seja, da flecha máxima, do mesmo corpo cerâmico utilizado para determinar o $E_F(a)$. Esse corpo cerâmico (Amostra 118/e3) foi o escolhido dentre um conjunto de cinco peças, por esse ter apresentado o melhor resultado de tensão de ruptura à flexão. Essa prática foi levada às demais temperaturas, subseqüentemente maiores; (iii) $E_F(\text{médio}|v_{m\acute{a}x.})$ representou a média dos valores dos módulos de elasticidade dos cinco corpos cerâmicos referentes a MC1, sinterizados no ciclo de temperatura máxima de 1.150,0 °C, mais uma vez como exemplo.

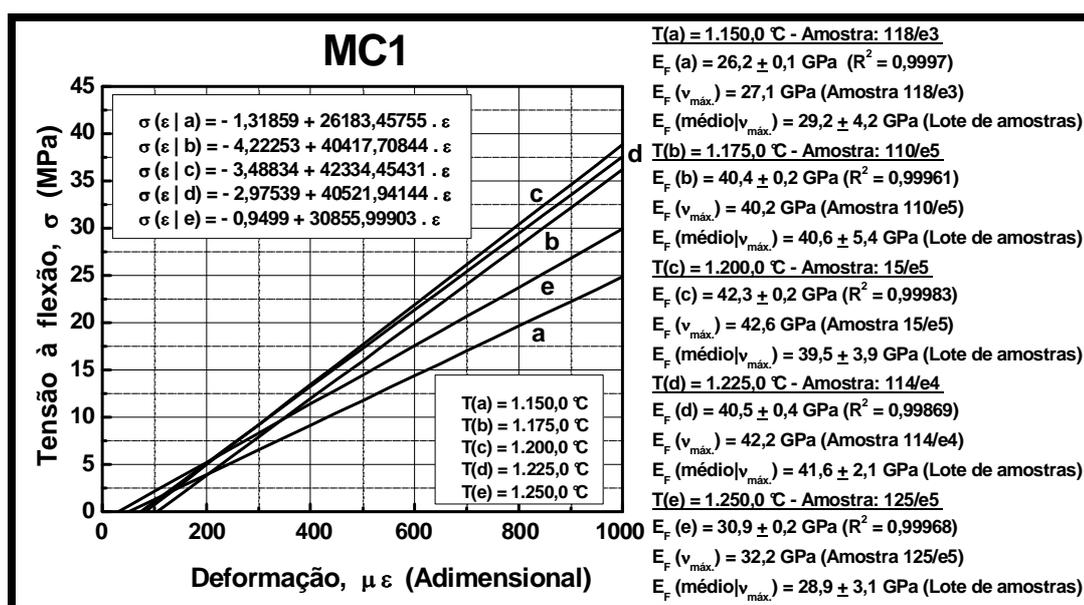


Figura 6.72 – Curvas deformação versus tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC1, nas temperaturas máximas de sinterização.

Seguiu-se, então, o mesmo padrão de identificação das informações apresentadas da curva “a”, para identificar as demais curvas, a saber: “b” para a temperatura máxima de sinterização igual a 1.175,0 °C; “c” para a temperatura máxima de sinterização igual a 1.200,0 °C, “d” para a temperatura máxima de sinterização igual a 1.225,0 °C; e, “e” para a temperatura máxima de sinterização igual a 1.250,0 °C.

Analisando os três módulos de elasticidade ($E_F(a, b, c, d$ ou e), $E_F(v_{m\acute{a}x.})$ e $E_F(\text{m\acute{e}dio}|v_{m\acute{a}x.})$), anteriormente identificados, para cada temperatura máxima de sinterização na Figura 6.72, verificou-se, de forma geral, que o primeiro caracteriza melhor a estrutura do material em cada temperatura. Procurou-se sustentar essa afirmação no fato de que o E_F representou um comportamento médio do material, quando submetido ao carregamento durante o ensaio de flexão. Sendo assim, o E_F foi determinado através da inclinação de uma curva linear de melhor ajuste (*best fit*) e, teve a precisão da medida indicada pelo desvio padrão (ou dispersão em torno da média). Então, o $E_F(\text{m\acute{e}dio}|v_{m\acute{a}x.})$ não caracteriza o material em discussão por representar uma média de valores pontuais somente quando da ruptura do corpo cerâmico ensaiado. Sendo pontual, o valor é desprovido de uma dispersão e, logo representa apenas um dentre todos os valores possíveis de módulo de elasticidade para aquela amostra, que pode variar do menor ao maior valor, sem se ter tido a idéia do valor médio real. Todavia, foi apresentada uma incerteza para os valores de $E_F(\text{m\acute{e}dio}|v_{m\acute{a}x.})$ e, essa incerteza representa apenas um valor bastante grande, quando comparado à incerteza de E_F , desprovido de algum significado real. Pois, as incertezas das medidas do módulo de elasticidade são, tipicamente, valores pequenos, *i. e.*, da ordem de 1,3 %, máximo em torno da média, no caso do presente trabalho, em medidas realizadas para quatro ou cinco temperaturas em quatro diferentes massas cerâmicas, a saber, MC1, MC2, MC3 e MC4. Assim, observou-se que o módulo de elasticidade pode ser determinado ensaiando-se apenas um corpo cerâmico para cada MC, dada a baixíssima dispersão encontrada. Além disso, mesmo tendo estado o corpo cerâmico sob flexão, em geral, subentende-se que a ruptura se dá por tração, o que pode fortalecer a determinação do módulo de elasticidade por flexão em lugar do ensaio sob tração, cuja elaboração e preparação do corpo-de-prova exige muita cautela, uma vez que um risco, por menor que seja, pode representar um intensificador de tensão. De forma geral, a preparação de corpos-de-prova para o ensaio de tração é muito dispendiosa. Mais ainda, em se tratando de placas para revestimento cerâmico, tipo piso, esta sempre estará submetida à tração em sua superfície inferior, ou seja, oposta a de uso. É importante ressaltar que, a tração na superfície inferior de uma placa cerâmica, ocorre em resposta a uma solicitação compressiva na superfície oposta, *i. e.*, na superfície de uso.

É importante ressaltar que, os corpos cerâmicos utilizados para a determinação do módulo de elasticidade de cada uma das curvas da Figura 6.72 foram escolhidos, principalmente, com base no maior ou, no mais próximo do maior valor possível de tensão de ruptura à flexão. Foi levado em consideração que o maior valor de tensão de ruptura à flexão não leva necessariamente ao maior valor de módulo de elasticidade, uma vez que essa última propriedade depende de forma direta, qualitativa e quantitativamente, das ligações estabelecidas durante a sinterização, e não da geometria, como ocorre com a tensão de ruptura.

Observou-se que o módulo de elasticidade dos corpos cerâmicos da MC1 atingiu um máximo a 1.225,0 °C. Isso ocorreu devido ao brusco aumento da porosidade fechada a 1.250,0 °C, quando a porosidade também passou a ser incrementada. Dessa forma, percebeu-se a existência de um limite termodinâmico para os corpos cerâmicos da MC1, quando levadas em consideração as presentes condições de todas as etapas de processamento dos mesmos. Essa redução no módulo de elasticidade a 1.250,0 °C foi denotada pela menor inclinação da curva “e”, se comparada às curvas “b”, “c” e “d”, referentes aos anteriores incrementos de temperatura máxima de 1.175,0, 1.200,0 e 1.225,0 °C, respectivamente.

A Figura 6.73 mostra as curvas de deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos referentes a MC2 nas temperaturas máximas de sinterização.

Observa-se na Figura 6.73, referente aos corpos cerâmicos sinterizados da MC2, comportamentos similares aos apresentados para os corpos cerâmicos da MC1, nas mesmas condições de processamento. Dessa forma, permaneceram e, foram fortalecidas as afirmações acerca do módulo de elasticidade flexural para os corpos sinterizados da MC1.

Tendo sido formulada a massa cerâmica MC2 com o material plástico correspondente a mistura da argila de AAM (de Campos dos Goytacazes – RJ) com a argila ABR (de Silva Jardim – RJ), verificou-se uma redução no módulo de elasticidade, o que pode ser atribuído à presença da argila ABR na mistura, devido ao seu caráter menos fundente. Esse fato se somou à baixa plasticidade da massa cerâmica, caracteristicamente apresentada pela MC2 e MC7, tendo essa última a argila ABR como único componente plástico. Esses fatores levaram a um ligeiro incremento da porosidade dos corpos cerâmicos após sinterização, que influenciou

direta e negativamente na magnitude do módulo de elasticidade. Considerou-se, neste ponto, de forma comparativa, a MC2 como uma reformulação da MC1,

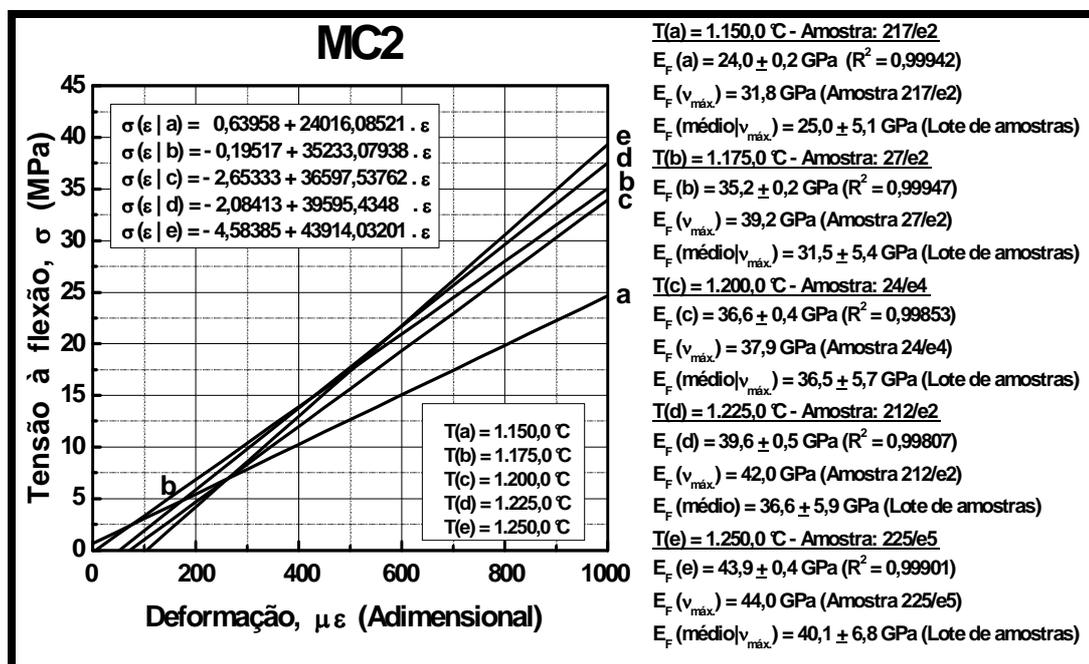


Figura 6.73 – Curvas deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC2, nas temperaturas máximas de sinterização.

determinada pela substituição parcial da argila AAM pela argila ABR. Sendo assim, foi possível observar como as características em termos dos constituintes minerais, e o caráter fundente, de uma matéria-prima — uma espécie química — influencia na intensidade da(s) ligação(ões) química(s) estabelecida(s), um reflexo do módulo de elasticidade, e, na sinterização de forma qualitativa.

A Figura 6.74 apresenta as curvas de deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos referentes a MC3, associadas às temperaturas máximas de sinterização.

Na Figura 6.74 observou-se um comportamento similar dos valores do módulo de elasticidade em comparação com os mensurados para os corpos cerâmicos pós-sinterização da MC1, com a evolução da temperatura. A ocorrência desse comportamento esteve estritamente relacionada à presença da matéria-prima talco na composição de partida, a qual se deu pela substituição parcial do feldspato sódico na MC2. Dessa forma, o caráter reativo do talco, muito provavelmente relacionado ao caráter mais básico desse em comparação ao feldspato utilizado, promoveu a presença de um máximo para o valor do módulo de elasticidade em torno da temperatura máxima

de sinterização de 1.225,0 °C, conforme ocorrido com os corpos cerâmicos da MC1, após sinterização. Observou-se também uma correlação do incremento dos valores dos módulos de elasticidade, em relação a MC2 – massa de referência, com as fases

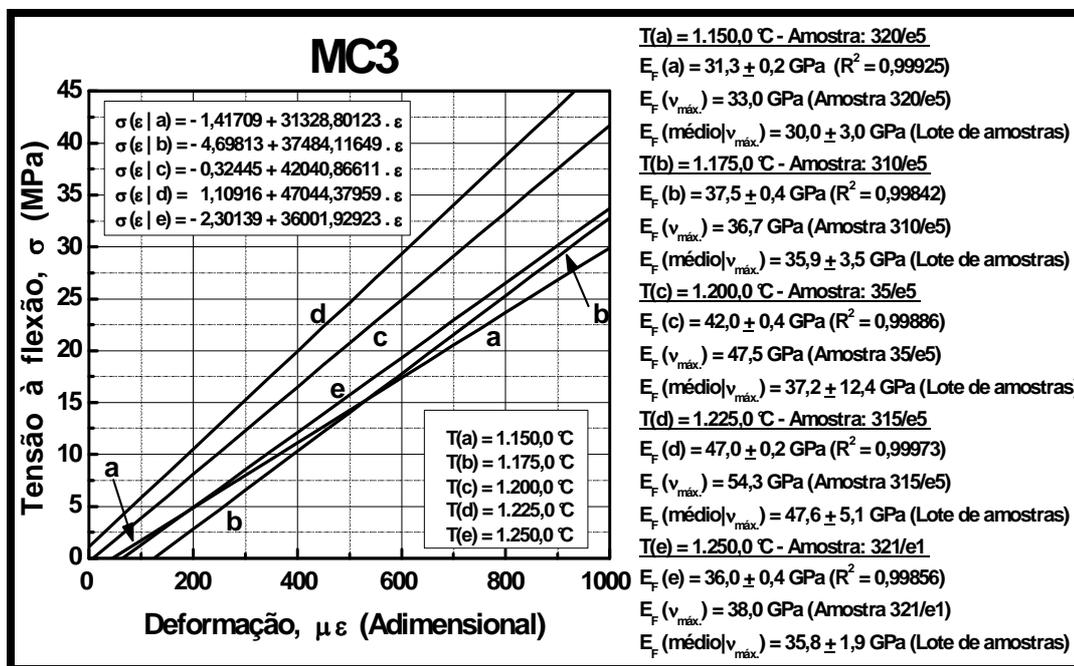


Figura 6.74 – Curvas deformação versus tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC3, nas temperaturas máximas de sinterização.

características da presença do MgO do talco, como a enstatita, identificada por difração de raios-X (Figura 6.60.a e 6.60.b), por exemplo, além da mulita, comum aos produtos cerâmicos como o porcelanato. Esse incremento do módulo de elasticidade foi atribuído ao entrelaçamento das diferentes estruturas formadas (tipos de rede, que dependem das características das moléculas, como o comprimento e o arranjo, e a característica do alcance desse arranjo) durante a sinterização.

De forma geral, permanecem válidas, para os corpos cerâmicos da MC3, as afirmações apresentadas em discussão anterior acerca da melhor característica do módulo de elasticidade determinado pela inclinação de curvas deformação versus tensão à flexão, quando comparado ao método de cálculo pela flecha máxima.

A Figura 6.75 mostra as curvas de deformação versus tensão à flexão para os corpos cerâmicos da MC3, após sinterização, via ciclo de temperatura máxima de 1.225,0 °C. Foram escolhidos os produtos obtidos da MC3, por esses terem apresentado os melhores resultados de tensão de ruptura à flexão e absorção

d'água, independente da temperatura máxima de sinterização, em relação aos produtos das demais massas cerâmicas.

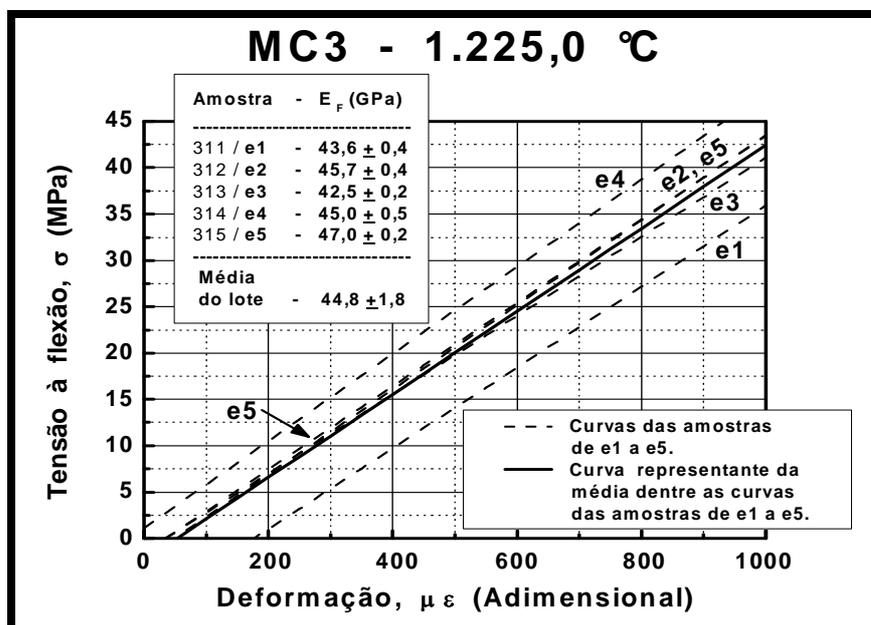


Figura 6.75 – Curvas deformação *versus* tensão à flexão para os corpos cerâmicos da MC3, somente após sinterização a 1.225,0 °C.

Na Figura 6.75 são apresentadas as curvas referentes ao conjunto dos corpos-de-prova da MC3 sinterizados numa mesma temperatura, a de 1.225,0 °C. Nessa temperatura foram obtidos, conjuntamente, os melhores resultados de tensão de ruptura à flexão e absorção d'água. Conforme mencionado anteriormente, observou-se um máximo do valor do módulo de elasticidade a 1.225,0 °C. Daí a escolha por esse conjunto de corpos cerâmicos para analisar e discutir o comportamento do módulo de elasticidade flexural numa mesma temperatura máxima de sinterização. Dessa forma, então, percebeu-se que uma pequena variação na magnitude do valor mensurado, conforme se pode verificar sobre os dados de E_F , no quadro destinado à apresentação de valores na Figura 6.75. Vê-se que, pelos dados apresentados, a dispersão esteve em torno de 4,0 % da média, aproximadamente. Deve-se levar em consideração que o tamanho do lote de amostras (corpos cerâmicos) influenciou diretamente na dispersão, uma vez que o lote utilizado foi muito pequeno. Essa dispersão decresce sensivelmente para valores bem inferiores para um ligeiro incremento no tamanho do lote.

Os comportamentos das curvas apresentadas na Figura 6.75 e, a considerada baixa dispersão das medidas dos valores dos módulos de elasticidade, fortaleceram a afirmação anterior, de que bastaria apenas um corpo cerâmico por temperatura de

sinterização, em cada lote, mesmo pequeno, para a determinação dos valores dessa propriedade, intrínseca dos materiais em discussão.

Não foi apresentada a discussão anterior para os produtos sinterizados da MC3 nas demais temperaturas, e, para os produtos das demais MC, por ter sido considerado que deve ter ocorrido comportamento similar. Para se ter tomado essa decisão foi considerado o comportamento similar geral verificados das medidas do módulo de elasticidade flexural, tanto daquelas realizada via flecha máxima, como para as efetuadas via inclinação da curva deformação *versus* tensão à flexão.

A Figura 6.76 apresenta as curvas de deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos referentes a MC4, nas temperaturas máximas de sinterização.

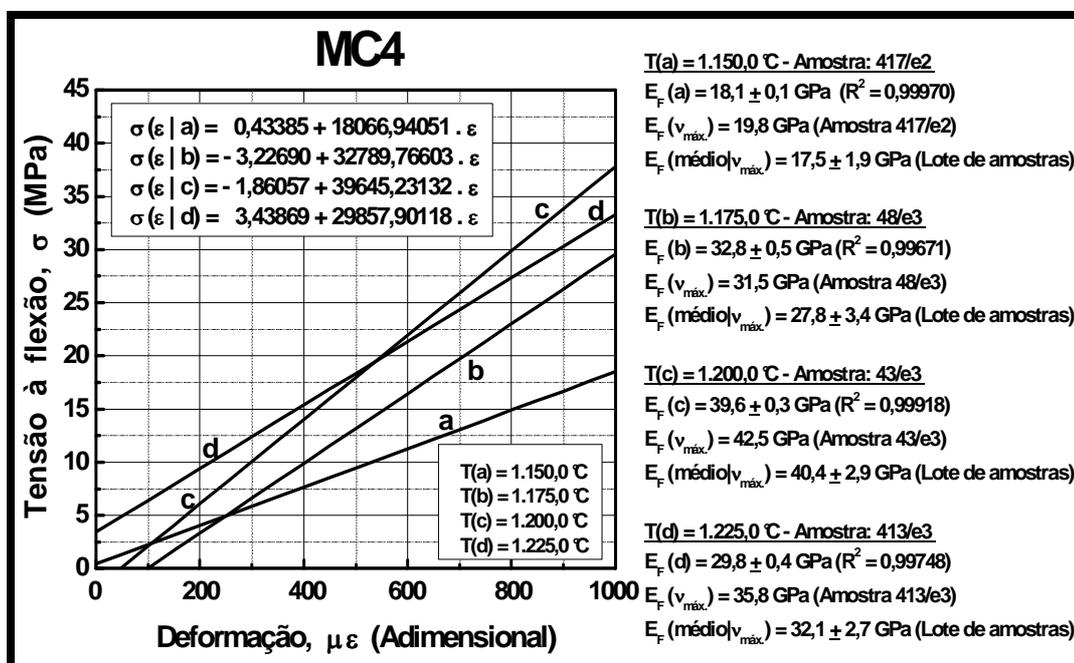


Figura 6.76 – Curvas deformação *versus* tensão à flexão dos corpos cerâmicos, referentes a MC4, nas temperaturas máximas de sinterização.

Na Figura 6.76 vê-se, claramente, quão diferente se comportou a distribuição das curvas em termo de suas inclinações, e disposição no gráfico dessa figura. A exemplo do ocorrido com os valores do módulo de elasticidade flexural determinado via flecha máxima, o valor determinado através da inclinação das curvas deformação *versus* tensão à flexão, também estabeleceu um máximo na temperatura de 1.200,0 °C. Sendo assim, percebeu-se como reativa se comportou a substituição parcial do feldspato sódico pelo CaO, mesmo com apenas 1,5 %, em massa. É importante ressaltar que, para essa MC, o máximo valor do módulo de elasticidade mensurado

sofreu redução em relação as demais MC, exceto para as MC2, MC7 e MC6, as de maior dificuldade termodinâmica para se atingir as propriedades requeridas pelo porcelanato, conforme estabelecido pela NBR 13818. Em verdade, para as MC em exceção, não ocorreu valor máximo de módulo de elasticidade flexural.

A redução no valor máximo do módulo de elasticidade no caso da MC4 pode ser atribuída a um maior teor de fase(s) devitrificada(s) em relação à fase vítrea. Pois, quanto maior esse teor, maior a porosidade encerrada (ϵ_F , porosidade fechada, ou isolada), ocorrência característica perante a separação (descolamento) entre os dois tipos de fases mencionadas. Além disso, foi observado que, nos mesmos intervalos de temperatura, os incrementos da porosidade fechada (ver Tabela 6.17) foram maiores no caso dos corpos cerâmicos sinterizados da MC4, com o aumento da temperatura, que para as demais MC sem substituição do CaO. Assim sendo, verifica-se, enquanto confirma, a necessidade de reformulação da MC4, reduzindo-se o teor do CaO, conforme discutido anteriormente, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos produtos sinterizados.

A Figura 6.77 mostra as curvas de deformação *versus* tensão à flexão para o conjunto de corpos cerâmicos referentes apenas às composições de partida das massas cerâmicas MC1, MC2, MC3 e MC4, nas temperaturas máximas de sinterização, utilizadas no presente trabalho.

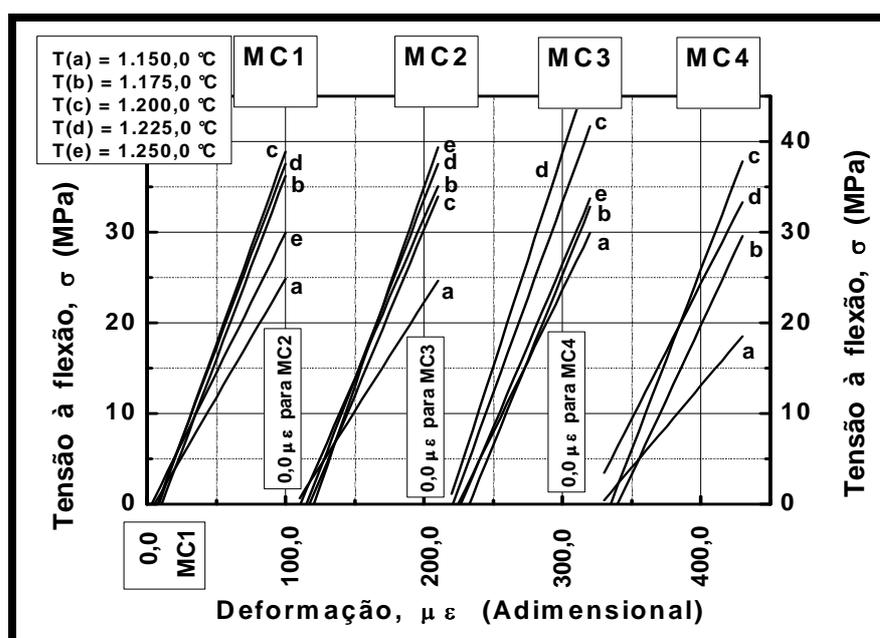


Figura 6.77 – Curvas deformação *versus* tensão à flexão comparativas entre as MC1, MC2, MC3 e MC4, nas temperaturas máximas de sinterização.

A Figura 6.77 tornou mais claramente visíveis as variações dos módulos de elasticidade flexural, dentre os produtos das quatro MC escolhidas para a quantificação dessa propriedade mediante a determinação da inclinação da curva deformação *versus* tensão à flexão. Logo, confirmou-se o melhor resultado para os corpos cerâmicos sinterizados da MC3, dentre os conjuntos de curvas referentes as quatro MC.

Diante do anteriormente exposto acerca dos resultados das medidas do módulo de elasticidade flexural, percebeu-se que os valores resultantes do cálculo utilizando a flecha máxima podem proporcionar uma idéia do comportamento geral da propriedade em discussão. No entanto, para se aproximar do comportamento microestrutural real do material, o valor do módulo de elasticidade deve ser determinado através da determinação da inclinação da curva deformação *versus* tensão, em pleno acordo com a definição, e, que para isso pode ser utilizado o ensaio de flexão. Todavia, seria ideal um teste de tensão sob tração para que se estabeleça, definitivamente, uma comparação e se verifique uma possível equivalência entre os diferentes ensaios.

iv) Microestrutura dos Corpos Cerâmicos – Microscopia Eletrônica de Varredura

No presente tópico, buscou-se tratar sobre alguns detalhes visuais, a saber, porosidade fechada e sua morfologia, mais fase vítrea, apresentadas através de fotografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Essa brevidade decorreu de problemas técnicos com o equipamento utilizado, durante o desenvolvimento do presente trabalho. Dessa forma, as micrografias apresentadas tornaram possível fornecer apenas uma idéia muito geral, diante do que foi discutido anteriormente, acerca da microestrutura. Então, torna-se importante ressaltar que ficou uma lacuna no tocante as micrografias de maiores ampliações, iguais ou superiores a 5.000 vezes (x5000), mais microanálise, com o objetivo de identificar a composição das fases presentes, de forma localizada. Preencher essa lacuna resultaria num extenso e aprofundado estudo acerca da microestrutura dos materiais em desenvolvimento no presente trabalho. Por outro lado, o comportamento da evolução térmica da microestrutura foi discutido a contento, a partir dos resultados apresentados pela difração de raios-X dos produtos sinterizados, correlacionando-os as propriedades mensuradas através de grandezas como densificação, módulo de elasticidade e porosidades, por exemplo.

Diante do anteriormente exposto, deve-se ainda salientar que, embora não apresente uma varredura numa mesma superfície de fratura, as micrografias apresentadas mais adiante, resultaram de uma escolha após varredura dessa superfície. Sendo assim, buscou-se, de forma geral, através de cada um dos pequenos conjuntos de micrografias a ser apresentado, retratar qualitativamente, a microestrutura das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos sinterizados das sete massas cerâmicas nos cinco ciclos de temperaturas máximas de permanência distintas. Em verdade, existe comprometimento com respeito à qualidade atribuída ao conteúdo das micrografias. Isto decorre da representatividade da área observada, ou seja, deve-se considerar que uma ampliação de 100 vezes, conforme é apresentada na Figura 6.78, corresponde a uma área de $1,10 \text{ mm}^2$, aproximadamente. Então, comparando-se esse valor com a área total média das superfícies de fratura ($135,61 \pm 1,61 \text{ mm}^2$) dos corpos cerâmicos referentes a MC1, sinterizados a $1.200,0 \text{ }^\circ\text{C}$, verificou-se que a área observada representa em torno de apenas 0,81 %. Esse baixíssimo valor de representatividade justifica o mencionado estudo posterior aprofundado acerca da microestrutura, com a devida varredura através de microscopia eletrônica.

A Figura 6.78 apresenta uma micrografia (MEV) de ampliação de 100 vezes, com o objetivo de mostrar uma visão geral da superfície de fratura do corpo cerâmico da MC1, sinterizado a $1.200,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

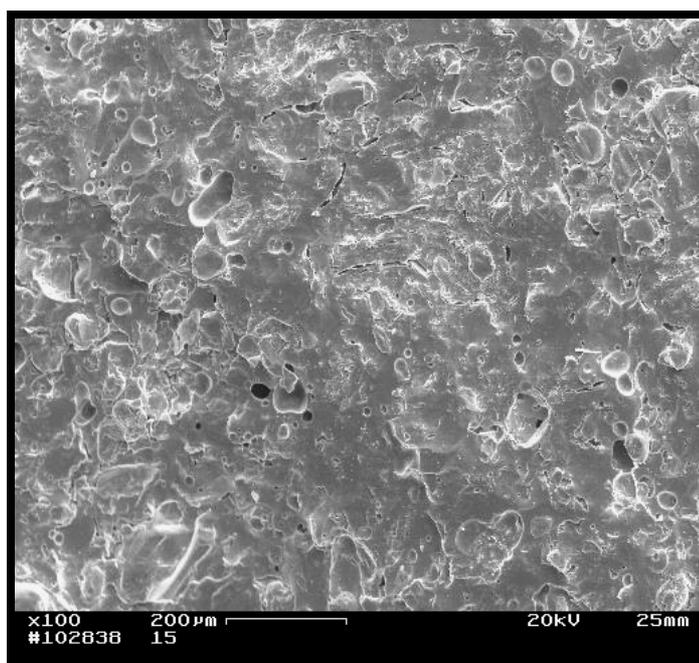


Figura 6.78 – Micrografia (MEV) com ampliação de 100 vezes: visão geral da superfície de fratura de um corpo cerâmico da MC1 sinterizado a $1.200,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 6.78, apesar de sua pequena representatividade em relação a superfície total de fratura, apresenta uma visão geral da região em observação. Nessa figura, então, é fácil de perceber a fase vítrea encerrando porosidades com as seguintes morfologias: (i) esférica de tamanho máximo de 50,0 μm , aproximadamente, ou de contornos arredondados de tamanho máximo de 100,0 μm . Esses dois tipos de porosidade estão diretamente relacionados a espaços preenchidos por gases não solúveis no líquido viscoso, liberados durante a combustão de matéria orgânica presente nas massas cerâmicas, mais ar aprisionado na porosidade intergranular durante a conformação dessas massas. A porosidade com morfologia esférica, ou mesmo a com contornos arredondados, resultou do aumento da pressão dos gases nela encerrados, decorrente do aumento da temperatura. Essa morfologia representa um estado de minimização de energia promovido pela redução de superfície durante a sinterização. (ii) irregular (microtrinca), muito estreita e longa (forma de agulha), aparentemente interconectada provavelmente representando a anteriormente mencionada separação entre as fases vítrea e cristalina, característica da etapa de resfriamento – estágio final de sinterização. Esse tipo de porosidade se comporta como um intensificador de tensão, podendo levar a ruptura catastrófica do corpo cerâmico, quando o mesmo sofre solitação mecânica (carregamento externo). É possível ver um detalhe desse tipo de porosidade na Figura 6.79c.

A Figura 6.79 mostra micrografias (MEV) das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos sinterizados em diferentes temperaturas referentes a MC1. As escalas das micrografias da Figura 6.79 são: (i) nas ampliações de 200 vezes (x200 – escala: 200 μm), 1,0 cm corresponde a 87,72 μm ; (ii) nas ampliações de 500 vezes (x500 – escala: 50 μm), 1,0 cm corresponde a 34,72 μm . Essas informações são igualmente aplicáveis às Figuras 6.80 e 6.81.

Na Figura 6.79a ampliação x200 permite, como visão geral, observar a provável existência de duas fases, representadas por uma seqüência de microtrincas envolvendo uma região de textura bastante rugosa e, envolvendo as microtrincas está presente a matriz vítrea, caracterizada pela textura lisa.

Na Figura 6.79b, uma ampliação maior (x500), de outra região da superfície de fratura do mesmo corpo cerâmico usado na figura anterior, é possível observar a matriz vítrea encerrando microporosidade de morfologia irregular e de contornos arredondados. Dentre as porosidades estão as microtrincas. As Figuras 6.74c e d

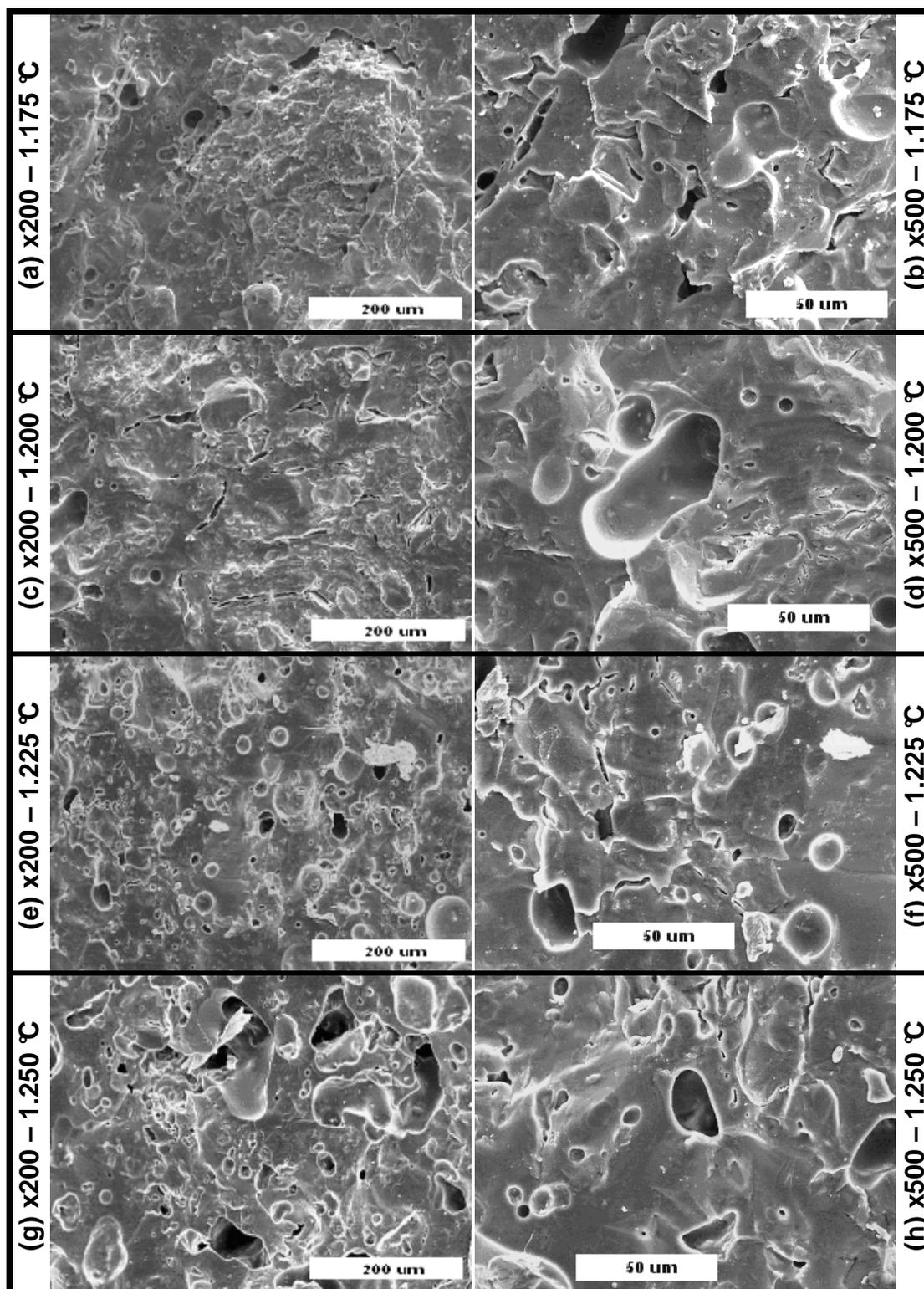


Figura 6.79 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC1.

apresentam detalhes da Figura 6.78, devido as maiores ampliações, x200 e x500, respectivamente. O corpo cerâmico corresponde a essas figuras foi sinterizado a 1.200,0 °C. Através da ampliação x500 é possível observar uma matriz vítrea em

maior quantidade, encerrando microporosidade de contornos arredondados, ou mesmo esférica, em relação às micrografias da temperatura anterior, 1.175,0 °C. O maior teor de fase vítrea, apresentado por uma maior região de textura lisa, esteve diretamente relacionada ao aumento da temperatura máxima de sinterização, de 25,0 °C, e, ao ligeiro aumento do período do ciclo térmico.

As Figuras 6.79e e f, referentes às temperaturas máximas de sinterização de 1.225,0 °C, com ampliações de x200 e x500, respectivamente, apresentam um aparente aumento médio, tanto da quantidade como dos tamanhos dos poros, em relação a temperatura de 1.200,0 °C. Essa ocorrência esteve em conformidade com a medida da porosidade fechada apresentada na Tabela 6.17. O citado aparente aumento do tamanho da porosidade (inchamento), associado ao aumento da pressão dos gases nela encerrados, por esta superar a tensão superficial do fluxo viscoso, levou a redução da retração linear e da densificação, conforme medidas apresentadas nas Tabelas 6.15 e 6.16, respectivamente.

As Figuras 6.79g e h, temperatura de 1.250,0 °C, mostram o mesmo comportamento da situação apresentada pelas micrografias referentes a temperatura de 1.225,0 °C em relação a 1.200,0 °C. Então, a 1.250,0 °C constatou-se o contínuo aumento da quantidade e tamanho dos poros, além da mudança da morfologia arredondada para irregular, característica de fase líquida de baixa viscosidade, essa decorrente da temperatura máxima atingida, e do aumento do período do ciclo térmico. Essas observações, apesar de terem sido feitas sobre registros pouco representativos em termos da área total da superfície de fratura, conforme anteriormente mencionado, estão em pleno acordo com as medidas apresentadas nas Tabelas 6.15 – 6.17.

A presença de microtrincas de resfriamento na micrografia da Figura 6.79f pode estar relacionada ao aumento do teor de fase(s) devitrificada(s) que se separa(m) da fase vítrea, comportamento esse anteriormente discutido, que levou apenas um ligeiro aumento na tensão de ruptura à flexão. Esse pequena variação da tensão de ruptura ocorreu no intervalo de 1.200,0 a 1.225,0 °C, provavelmente resultante do também ligeiro aumento do módulo de elasticidade, também nesse intervalo.

De forma geral, independente da evolução térmica, para uma mesma ampliação, seja x200 ou x500, observou-se uma microestrutura variada, ou seja, com a presença de fases (identificadas anteriormente por difração de raios-X) que

devem ser identificadas de forma localizada via microanálise, em estudo microestrutural mais aprofundado, mais porosidade, na qual se incluem as microtrincas. Os fatores responsáveis por essa variação de microestrutura apresentada são: tamanho de partícula, quantidade de fase líquida e etapa de resfriamento.

As micrografias da Figura 6.79 reafirmam a necessidade das modificações, anteriormente sugeridas, quando da discussão sobre a Tabela 6.17. Propriedades como a tensão de ruptura à flexão e o módulo de elasticidade serão tão mais intensas quanto mais homogênea for a microestrutura.

As micrografias das Figuras 6.79e – h indicam que a temperatura máxima ideal de sinterização, depois de efetuadas as mudanças anteriormente mencionadas, deve se estabelecer em torno de 1.200,0 °C, podendo ser inferior, a depender dos ajustes.

A Figura 6.80 mostra micrografias (MEV) das superfícies de fratura de um corpo cerâmico, para cada temperatura máxima de sinterização, referente a MC2.

O procedimento de escolha das regiões apresentadas foi o mesmo realizado para a Figura 6.79 e, que será levada a Figura 6.81.

Apesar da aparente extensa região de textura lisa, pela ligeiramente menor quantidade de poros fechados apresentados nas micrografias da Figura 6.80, em comparação a Figura 6.79, o que foi mensurado e apresentado na Tabela 6.17. As micrografias da Figura 6.80 revelaram uma maior quantidade de microtrincas envolvendo micro-regiões. Essas micro-regiões podem corresponder a cristais de quartzo ligeiramente dissolvidos, uma vez que as mesmas apresentaram um tamanho médio inferior a 50 µm. Certamente, tal comportamento microestrutural esteve diretamente relacionado a: baixa ordem estrutural (má cristalização) do argilomineral caulinita da argila ABR (Silva Jardim – RJ) e, ao teor de óxidos fundentes da mesma, que é da ordem da metade, em massa, desse teor na argila AAM (Campos dos Goytacazes – RJ). De forma geral, as texturas apresentadas na Figura 6.80 não apresentaram, com a evolução térmica, diferenças significativas entre si, o que também esteve relacionado à redução da plasticidade, quando considerada a MC2 como uma reformulação da MC1, pela substituição parcial da argila AAM pela ABR.

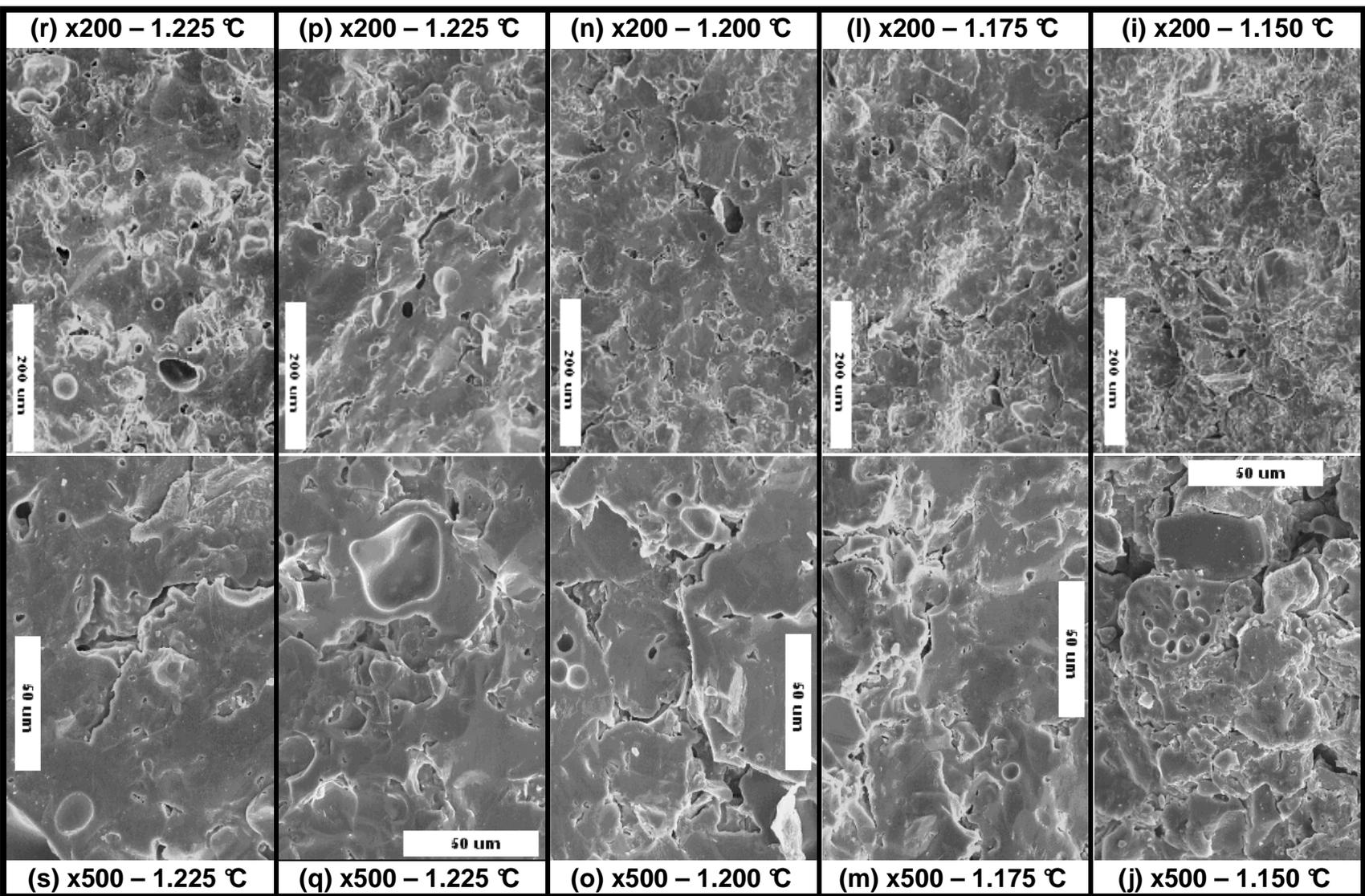


Figura 6.80 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC2.

A Figura 6.81 apresenta micrografias (MEV) das superfícies de fratura de um corpo cerâmico da MC3 para cada temperatura máxima de sinterização.

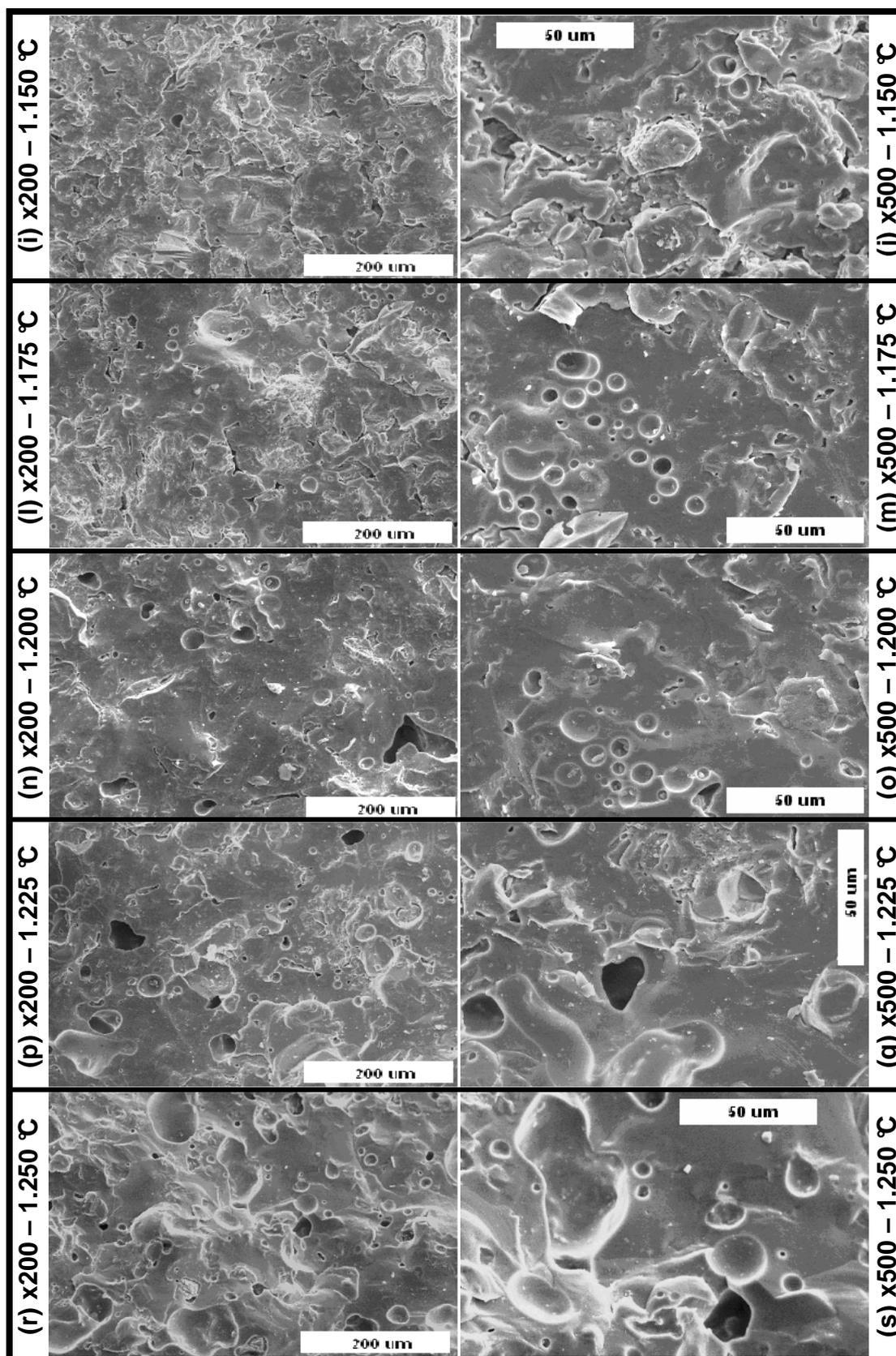


Figura 6.81 – Evolução da microestrutura com a temperatura, via MEV, através das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos obtido a partir da MC3.

Conforme mencionado anteriormente, a massa cerâmica MC3 representa uma alteração na composição de partida da MC2, pela substituição parcial do feldspato sódico por 3,0 %, em massa, do agente de nucleação, ou mesmo também responsável pelo fluxo viscoso, o talco.

O aspecto geral das texturas apresentadas nas micrografias da Figura 6.81 é bastante superior, em termos de homogeneidade, em relação ao das micrografias da Figura 6.80. Assim, foi apresentada uma intensa redução na quantidade de microtrincas (Figura 6.81), essas devidas a etapa de resfriamento, principalmente no intervalo de 1.175,0 a 1.250,0 °C. No entanto, a substituição parcial do feldspato pelo talco favoreceu a redução da porosidade aberta (Tabela 6.17), o que levou a um ligeiro incremento na quantidade de poros fechados nos produtos cerâmicos da MC3, em relação aos da MC2. Para os corpos cerâmicos da MC3 é bastante perceptível o aumento do tamanho dos microporos encerrados pela matriz vítrea, na temperatura de 1.250,0 °C, principalmente, quando é feita a comparação com o da MC2 na mesma temperatura. Esse aumento no tamanho dos microporos foi associado à baixa viscosidade da fase líquida, devida ao caráter básico promovido e intensificado pelo MgO – componente mais reativo e formador de eutético. Quanto mais baixa a viscosidade, menor é a tensão superficial e, a resultante na interface poro (preenchido por gases insolúveis na fase líquida formada) – fluxo viscoso, aumentando o tamanho do poro pela expansão gasosa perante a elevação da temperatura.

Do ponto de vista da extensão da matriz na região observada, ou seja, sem interrupções causadas por microtrincas (Figura 6.80), que limitam pequeníssimas regiões de prováveis diferentes fases, as micrografias das Figuras 6.79 e 6.81, nas temperaturas de 1.200,0 e 1.225,0 °C, são ligeiramente similares. Esse fato esteve relacionado ao caráter fundente das massas cerâmicas MC1 e MC3, quando comparadas a MC2. Ainda comparando, qualitativamente, as micrografias das Figuras 6.79, 6.80 e 6.81, agora na temperatura de 1.175,0 °C, percebeu-se claramente, via as ampliações x500, que a microestrutura da Figura 6.81 apresenta uma textura mais lisa, o que pode ser relacionado a um maior teor da fase vítrea. Uma vez que tal comportamento foi observado já a 1.175,0 °C, verificou-se quão efetivo foi o papel do talco em termos de sua reatividade e, que levou a produtos finais com as melhores propriedades físicas.

A Figura 6.82 apresenta uma micrografia (MEV) de ampliação x700 com o objetivo de detalhar microporos de morfologia irregular, esta típica de superfícies de fratura com microtrincas resultantes da etapa de resfriamento. Conforme anteriormente discutido, essas microtrincas surgem a partir da separação de fases de diferentes coeficientes de expansão térmica e, que podem ser controladas através de ajuste(s) do ciclo térmico, principalmente. Esses defeitos microestruturais, individualmente, a depender de seu tamanho, ou globalmente, se ocorrem em conjuntos, representam concentradores de tensão, agentes muito eficazes na redução da magnitude da resistência mecânica. Portanto, as microtrincas agem de forma danosa na microestrutura dos materiais, pois energeticamente, segundo a teoria de Griffith, elas favorecem a dissipação de energia ao criar superfícies que levam à sua propagação e, conseqüente ruptura catastrófica do corpo cerâmico, quando o mesmo sofre solicitação mecânica. É claro que existem limites superiores de carregamento para que a ruptura ocorra.

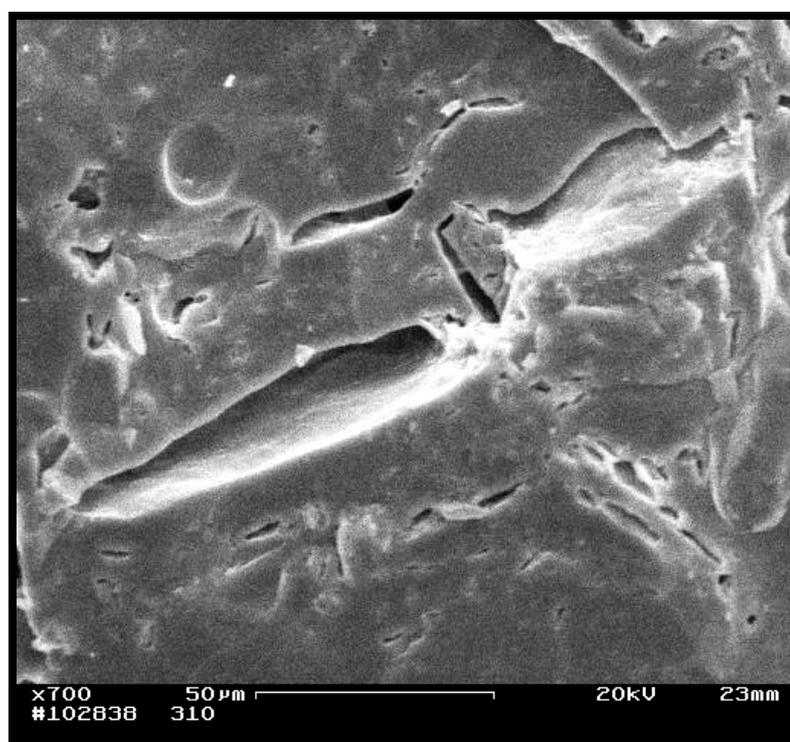


Figura 6.82 – Micrografia (MEV) com ampliação de 700 vezes – detalhe da porosidade irregular na da superfície de fratura de um corpo cerâmico referente a MC3, sinterizado a 1.175,0 °C.

De forma geral, através das microtrincas obtidas via MEV, não obstante a pequena representatividade de cada uma das até este ponto apresentadas e, devido a problemas técnicos, à falta da apresentação de micrografias das demais massas cerâmicas, foi possível correlacionar, razoavelmente, a microestrutura com os resultados mensurados sobre as propriedades físicas.

v) Determinação do Módulo de Weibull - Reprodutibilidade

A Figura 6.83 apresenta a curva $\ln \sigma_{rup}$ versus $\ln[\ln(1 - F(\sigma_{rup}))^{-1}]$, linear, denominada curva de Weibull (ou curva de probabilidade de Weibull), e cuja inclinação corresponde ao valor do módulo de Weibull, m , ou parâmetro de forma, para a MC1.

Para esboçar as curvas de Weibull foram utilizados 30 corpos-de-prova, escolhidos ao acaso ainda no estado verde úmido, logo após a conformação. A razão para a escolha desse tamanho do espaço amostral reside no compromisso entre limites de confiança e razões econômicas. A temperatura de sinterização dos corpos-de-prova foi de 1.225,0 °C, estabelecida pelo diagrama de gresificação para essa MC, no qual essa temperatura correspondeu aos melhores resultados no presente trabalho, para a obtenção do produto porcelanato.

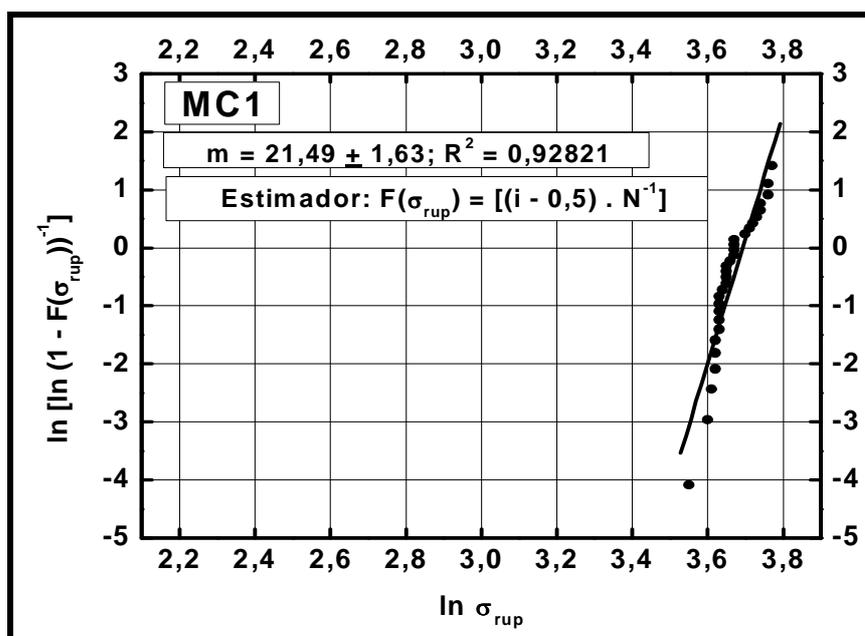


Figura 6.83 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC1, sinterizada a 1.225,0 °C.

Deve-se observar na Figura 6.83 que, o valor determinado para o fator de forma da distribuição de Weibull da MC1, é um valor considerado alto perante a literatura. Esse valor está em conformidade com a literatura. O valor de m determinado para a MC1 é, em média, superior aos dos porcelanatos naturais espanhóis e italianos, e igual ou comparável aos polidos de mesma origem, de acordo com Menegazzo (Menegazzo *et al.*, 2000). A comparação é a mesma, quando feita

em relação aos produtos nacionais. Sendo $m = 21,49 \pm 1,63$, trata-se de um valor confiável, dado que o fator de correlação (R^2) é muito próximo de 1,00000. Dessa forma, esse valor de m indica que os resultados obtidos para a grandeza medida, a tensão de ruptura à flexão, têm baixa dispersão, e são reproduzíveis.

Para o cálculo dos valores de m , assumiu-se o estimador $F(\sigma_{rup}) = (i - 0,5) \cdot N^{-1}$ (i é., a posição de cada σ_{rup} , colocados em ordem crescente; N é o tamanho do espaço amostral, nesse caso, $N = 30$). Esse estimador é o mais comumente utilizado nos trabalhos que tratam da aplicação da curva de probabilidade a materiais cerâmicos. No entanto, comparado esse estimador a outros, foi observado que o mesmo é o que leva ao maior valor para o fator de forma, embora a diferença seja muito pequena quando comparado com os resultados dos demais estimadores.

Na Figura 6.83, também deve ser observado o comportamento da distribuição dos pontos no trecho inferior da reta de interpolação. Esse comportamento da distribuição de pontos, ou seja, a existência de pontos abaixo da reta em seu trecho de menores valores, e se aproximando do eixo das abscissas, sinaliza que poderia ter sido aplicada à distribuição de Weibull com três parâmetros (de forma, de locação e de escala), pois existe a probabilidade da real existência de uma tensão limiar, o menor valor para σ_{rup} , abaixo da qual a probabilidade de falha é nula.

A Figura 6.84 mostra a curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC7.

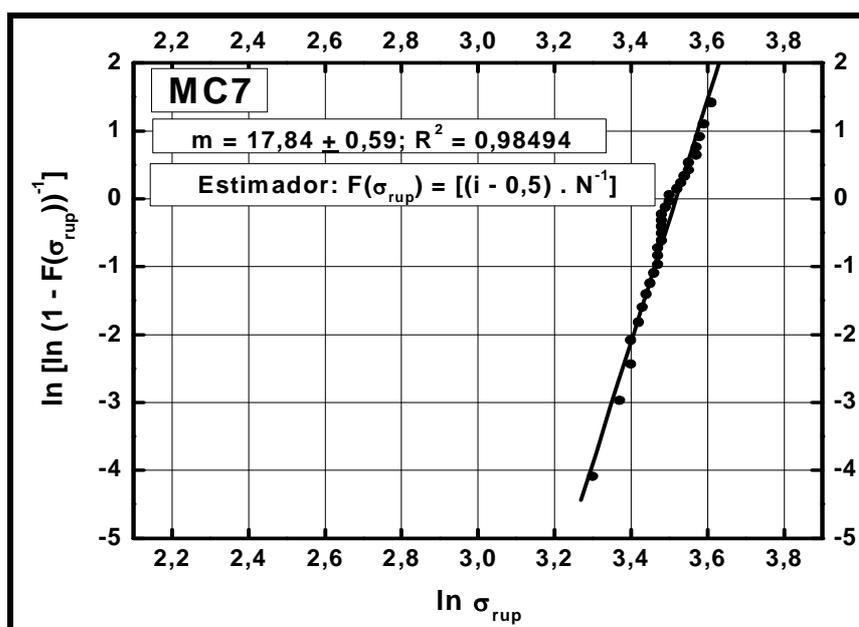


Figura 6.84 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC7, sinterizada a 1.250,0 °C.

A curva de Weibull da Figura 6.84 estabeleceu $m = 17,84 \pm 0,59$. Tendo sido processados nas mesmas condições que os corpos-de-prova da MC1, a única diferença para a MC7 foi a matéria-prima plástica utilizada, uma argila branca (clara) do município Silva Jardim – RJ.

Ao representar uma probabilidade, a curva de Weibull depende de erros inerentes às medições realizadas, e variações inerentes às propriedades do material. Como os métodos utilizados foram os mesmos da preparação das massas cerâmicas até a sinterização dos corpos-de-prova, e subsequente ruptura à flexão, torna-se mais cabível para justificar a redução do valor de módulo de Weibull em comparação ao da MC1, a variação estatística associada ao material. Sendo assim, embora a argila branca (clara) de Silva Jardim tenha sido moída até o mesmo tamanho de partícula da argila amarela. Essas argilas também têm como argilomineral predominante a caulinita, logo, a única diferença mineralógica está associada ao espalhamento de fundo (*background*) que representa, nesse caso, uma pequena diferença de quantidades entre as espécies presentes em cada argila. Não tendo sido determinada essa diferença via métodos analíticos, como o refinamento de Rietveld, pôde-se verificar que essa argila conduzia a massa cerâmica que a continha, a um comportamento plástico diferente através da determinação do índice de plasticidade de Atterberg e do dispêndio de energia na etapa de compactação. Em ambos os casos, verificaram-se que à MC7 estava associada uma menor plasticidade do que a MC1. Sendo assim, a MC7 requereu a aplicação de uma maior pressão para que se atingisse as mesmas condições de conformação da MC1 – mesmo molde, mesma quantidade de massa e mesmo teor de umidade. E, tendo sido proporcionadas condições semelhantes para ambas as massas cerâmicas, ocorreu diferentes comportamentos de sinterização e, conseqüente diferentes propriedades físicas, o que afeta diretamente a tensão de ruptura à flexão. Deve ser observado que, os melhores resultados para a MC7 ocorreu em temperatura de 25,0 °C superior a da MC1.

O comportamento da distribuição dos menores valores da curva de Weibull para a MC7 indica que a distribuição de Weibull com dois parâmetros, o de forma (módulo de Weibull) e o de escala (ou de normalização), é suficiente para descrever a magnitude da dispersão e reprodutibilidade dos resultados da grandeza tensão de ruptura para o porcelanato resultante dessa massa cerâmica.

A Figura 6.85 mostra a curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC2.

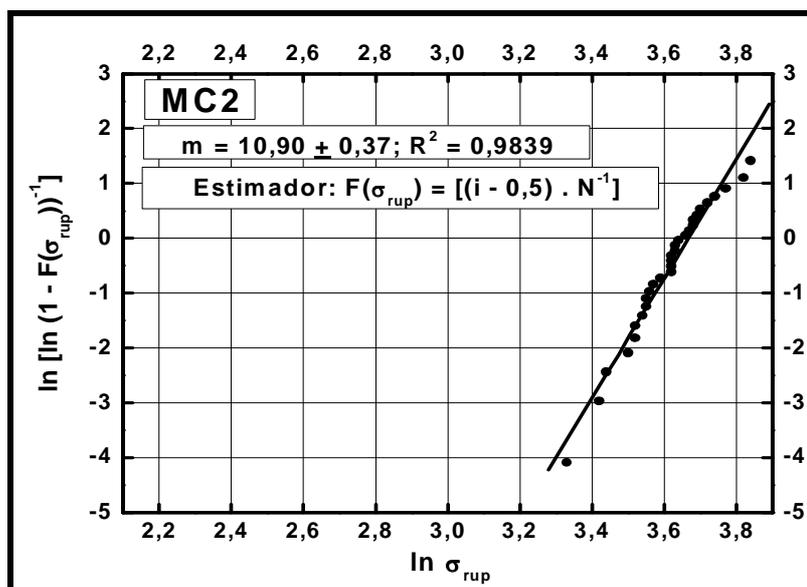


Figura 6.85 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC2, sinterizada a 1.250,0 °C.

A curva de Weibull apresentada na Figura 6.85 levou a determinação do módulo de Weibull para a tensão de ruptura à flexão dos corpos-de-prova que tinham como composição de partida a MC2. A matéria-prima plástica dessa massa cerâmica resultou da mistura das argilas amarela e branca, numa proporção de 2:3, respectivamente. Nessa mistura, o papel da argila amarela foi o de melhorar a resistência mecânica das placas cerâmicas, quando feita a comparação com a MC7. No entanto, a argila amarela teve um comportamento deletério nessa mistura, uma vez que o módulo de Weibull teve valor inferior ao da MC7, que continha apenas a argila branca como material plástico. Deve ser observado que existem pontos no trecho dos menores valores da curva da Figura 6.85, que indicam a necessidade de se aplicar à distribuição de Weibull com três parâmetros para melhor caracterizar a resistência mecânica dos corpos-de-prova provenientes da MC2. Isso feito poder-se-ia tratar melhor numericamente os resultados da resistência mecânica, e seguramente inferir acerca dessa redução de mais de 50,0% no valor do módulo de Weibull, quando comparados os corpos-de-prova relativos às massas cerâmicas MC7 e MC2.

A Figura 6.86 apresenta a curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC3. Essa massa corresponde à composição de partida da MC2 com substituição parcial

do feldspato sódico por 3,0 % de talco. Essa substituição levou a melhoria nas propriedades físicas, uma vez que elevou a resistência mecânica, com a redução da temperatura máxima de sinterização possivelmente de 1.250,0 até 1.200,0 °C.

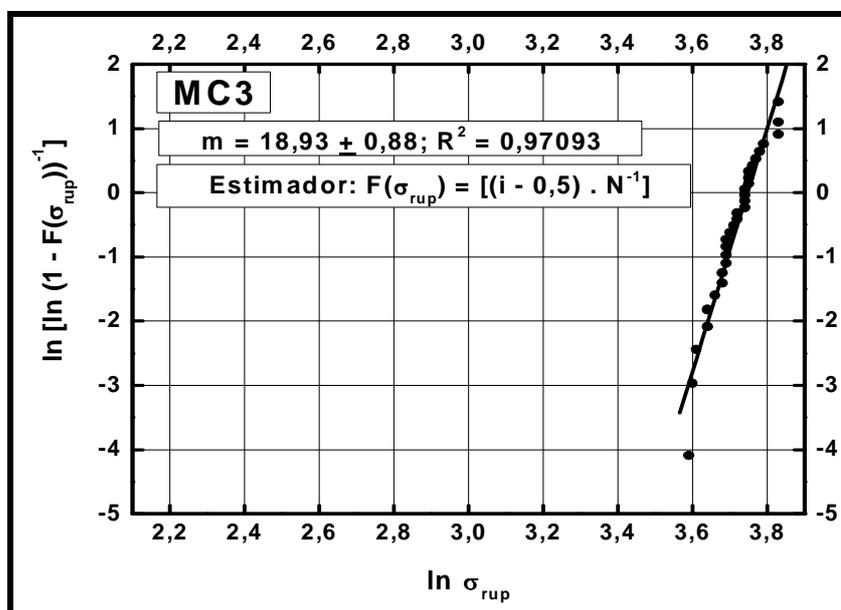


Figura 6.86 – Curva de Weibull para os corpos-de-prova da MC3, sinterizada a 1.225,0 °C.

Assim sendo, preferiu-se analisar o comportamento da distribuição probabilística da resistência mecânica na temperatura de 1.225,0 °C, um ponto médio nesse intervalo de temperatura, que leva medidas com melhor acurácia. Vê-se, então, que essa substituição parcial do fundente levou ao aumento do módulo de Weibull, quando se comparou a MC3 com a MC2. E, o aumento do módulo está intrinsecamente relacionado ao tipo de estrutura da fase vítrea (matriz reforçada), pois se diminuiu significativamente a absorção d'água, tendo incrementado a resistência mecânica em pouco mais de 10,0 %, e praticamente mantendo a retração linear de sinterização.

Após análise das micrografias via MEV apresentadas, das tensões de ruptura e, das porosidades aberta e fechada, em comparação com o fator de Weibull, foi possível concluir que esse fator é tão maior quanto menor for a porosidade aberta do corpo cerâmico sinterizado em determinada temperatura. Além disso, a porosidade fechada só deve ser considerada como o mecanismo responsável pela fratura frágil se o corpo cerâmico for isento de porosidade aberta (observar comparativamente as grandezas tensão de ruptura à flexão e porosidades aberta e fechada, nas temperaturas de 1.225,0 e 1.250,0 °C, das massas cerâmicas MC2 e MC3). Diante

do exposto, pode-se afirmar que, após sinterização as porosidades devem ser tratadas conjuntamente, mas não pela sua soma. Além disso, ocorrendo falha preferencialmente a partir da superfície, desde que haja porosidade aberta, subseqüentemente, provavelmente, a morfologia da porosidade fechada deve influenciar mais do que sua quantidade. Então, a porosidade fechada, principalmente aquela cuja morfologia representa um intensificador de tensão (forma de agulha), facilita a ruptura catastrófica dos materiais frágeis, propagando-se ao aumentar a área superficial para dissipação de energia.

É importante ressaltar a observação sobre a distribuição bimodal dos valores das curvas apresentadas na Figuras 6.83 – 6.86. Percebeu-se que, quanto mais acentuada foi a diferença entre os estágios dessas distribuições menor foi o valor de m para um único ajuste linear. Além disso, a diferença entre os estágios está relacionada, provavelmente, a existência de dois mecanismos combinados de ruptura. A veracidade da existência de tais mecanismos, e sua provável predominância devida aos dois fatores de Weibull presentes na distribuição bimodal deve ser objeto de estudo posterior mais aprofundado. É importante ressaltar que, quanto mais homogênea for a superfície de fratura, ou seja, quanto mais contínua for a fase vítrea e, mais regular for a morfologia dos poros, maior será a resistência mecânica do produto cerâmico e, menor será a dispersão dessas medidas. Assim, determinar-se-á maior fator de Weibull e, mais reprodutíveis será o produto fabricado. No entanto, deve-se, a partir da escolha adequada das matérias-primas de interesse para determinado produto, executar a etapa de processamento da massa cerâmica e sua conformação com o máximo rigor prático. Deve-se ressaltar também que, uma curva de gresificação, utilizada para determinar o intervalo de temperatura máxima de sinterização, principalmente, é bastante sensível a alterações de processamento, logo, essa importantíssima ferramenta só representará a evolução da microestrutura com a temperatura se, e somente se o mencionado rigor for aplicado. Dessa forma, será atingida baixa dispersão nas medidas efetuadas e, tender-se-á a reprodutibilidade do produto, tanto num mesmo lote, como em lotes distintos do processo produtivo.

Embora tenha ocorrido, de forma geral, uma significativa melhoria nas propriedades da MC2, quando da substituição do feldspato pelo baixo teor de talco, (formulação da MC3), por exemplo, a avaliação da dispersão e da reprodutibilidade da grandeza tensão de ruptura à flexão, ainda carece de um melhor tratamento

probabilístico através da distribuição de Weibull. Isto porque, verificou-se através do comportamento dos baixos valores das curvas de Weibull, o que determinou a necessidade da aplicação de sua distribuição com os três parâmetros, a saber, fator de localização, de escala e de forma (módulo de Weibull). Como ocorreram com algumas das MC anteriores, foram os trechos de menores valores da curva de Weibull que implicou na necessidade da determinação dos três parâmetros.

6.5. Análise Visual das Tonalidades dos Corpos Cerâmicos em Relação à Temperatura Máxima de Sinterização

A Figura 6.87 mostra o padrão de tonalidades das cores nas temperaturas máximas de sinterização dos produtos finais referente a cada massa cerâmica, MC1, ..., MC7.

Observou-se que o escurecimento da tonalidade com o incremento da temperatura, principalmente para os produtos que contêm argila de Campos dos Goytacazes, a que possui o maior teor do óxido de ferro. Esse escurecimento foi mais acentuado nas massas MC1, cujo percentual de argila AAM (amarela, de Campos dos Goytacazes) na composição de partida foi de 100,00%. Ocorreu também um escurecimento pronunciado de forma similar na MC4. Tal fato esteve relacionado à presença do 1,5 % do CaO em substituição ao feldspato que, por ser mais reativo que o talco, teve uma maior afinidade química com os demais componentes das MC. Dessa forma, o CaO na MC4 intensificou mais o efeito do escurecimento que na MC3. Deve ser levado em consideração que o teor de CaO na massa padrão, MC2, é maior do que o teor de MgO. Isso fez com que ocorresse a formação de fase líquida de mais baixa viscosidade, e acentuou o efeito cromóforo do óxido de ferro.

As tonalidades das massas padrão, MC3, MC5 e MC6 são similares. Deve-se notar que, na temperatura de 1.250,0 °C da MC5 ocorre uma superfície brilhosa. Esse comportamento está diretamente relacionado à formação de vidro de CaO. Esse óxido é utilizado em composições de esmaltes para revestimento cerâmico. Sendo brilhosa a superfície, essa também é menos difusa ao refletir a luz, logo menos rugosa, uma característica das superfícies vidradas. Também ocorre a presença de um pouco de brilho no caso da MC4 nas temperaturas de 1.225,0 e 1.250,0 °C, de forma similar a MC5. No caso específico da MC6, com o aumento do teor de CaO começou a ocorrer o efeito inverso, *i. e.*, o produto cerâmico teve a

magnitude de suas propriedades físicas reduzidas, justificado pelo aumento da porosidade devido ao aumento da devitrificação de fases compostas com CaO.

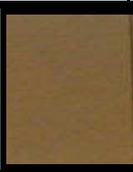
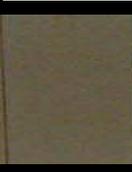
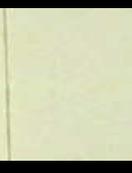
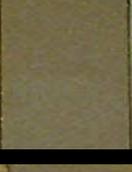
Produtos finais	Temperatura (°C)				
	1.150	1.175	1.200	1.225	1.250
MC1					
MC7					
MC2					
MC3					
MC4					
MC5					
MC6					

Figura 6.87 – Padrão de tonalidades das cores dos corpos cerâmicos, relativos às temperaturas máximas de sinterização de cada MC.

Também contribuiu para a redução da resistência mecânica a formação de microtrincas resultante da separação entre fases de coeficientes de expansão térmica distintos. O aumento dessa porosidade levou a uma superfície externa aparentemente mais rugosa,

logo, proporcionalmente mais difusa da luz incidente, o que retardou o escurecimento da tonalidade com o aumento do teor de CaO e da temperatura. Com isso, o aumento da porosidade aberta mascarou o efeito cromóforo do óxido de ferro.

As tonalidades do produto final referente a MC7 sofre um gradativo escurecimento, similar ao da MC1. Em ambos os casos, a superfície pode ser caracterizada como difusa, principalmente da MC7. As superfícies dessa massa, nas temperaturas máximas de sinterização, teriam uma brancura mais intensa se tivessem alcançado um percentual inferior de porosidade aberta. É importante ressaltar que a MC7 foi a única massa cerâmica a não atingir o valor de absorção d'água, conforme previsto em norma, em nenhuma das temperaturas de sinterização. E essa propriedade está diretamente relacionada à porosidade aberta.

A Figura 6.88 apresenta as fraturas ocorridas nas amostras dos produtos finais relativos às massas MC4, MC5 e MC6, na temperatura máxima de sinterização de 1.250,0 °C.

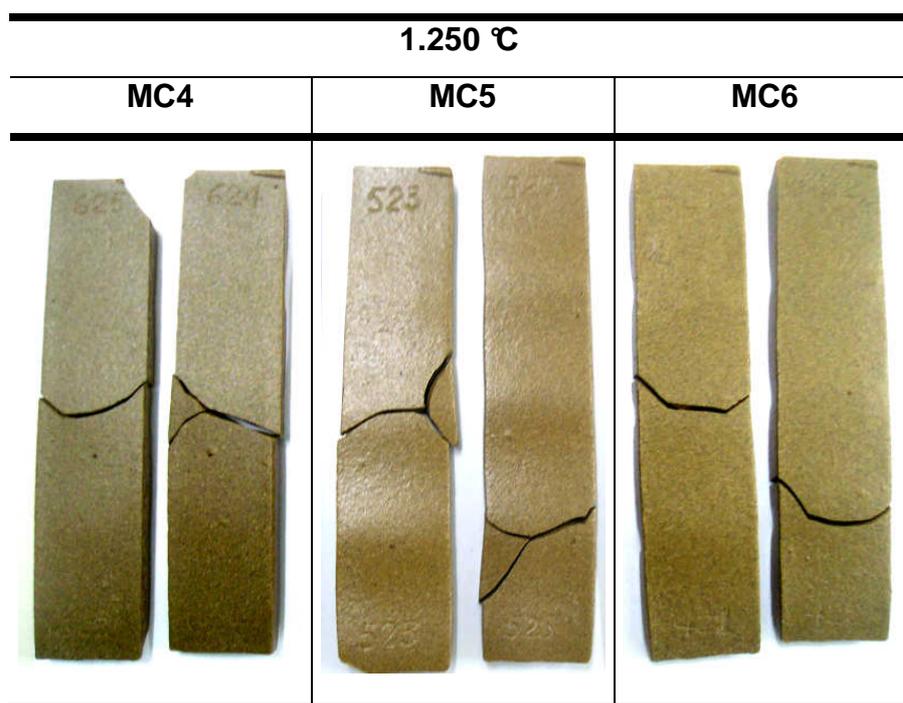


Figura 6.88 – Vista superior dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização relativo à temperatura máxima de 1.250,0 °C.

Os produtos finais apresentados na Figura 6.88 sofreram fraturas no interior do forno. Quando de suas retiradas, eles estavam fixados as paredes que os apoiavam. Tais

fraturas ocorreram durante a etapa de resfriamento, uma vez que os mesmos reagiram com os apoios do suporte, um refratário de cordierita. No caso dos produtos referentes às massas MC4 e MC6, essa reação apenas dificultou a retração por estarem fixados nos suportes, enquanto que, no caso dos produtos finais da massa cerâmica MC5, esses sofreram, concomitantemente durante a reação com o suporte, o efeito de piroplasticidade bastante acentuado. Esse efeito é denotado pela curvatura dos corpos cerâmicos entre os apoios do suporte, formando ondulações, o que se pode verificar nas Figuras 6.88 (Vista superior), 6.89 (Vista inferior) e 6.90 (vista superficial e lateral).

A Figura 6.89 mostra as superfícies inferiores dos mesmos corpos cerâmicos da Figura 6.88. São bastante visíveis as interações desses materiais com os apoios do suporte refratário, e, de maior intensidade no caso da MC5. Deve-se observar a subtração de partes das amostras. Essas partes ficaram ligadas aos apoios após a retirada desses corpos cerâmicos. E, somente foram extraídas por impactos rasantes e cisalhantes de uma lâmina metálica.

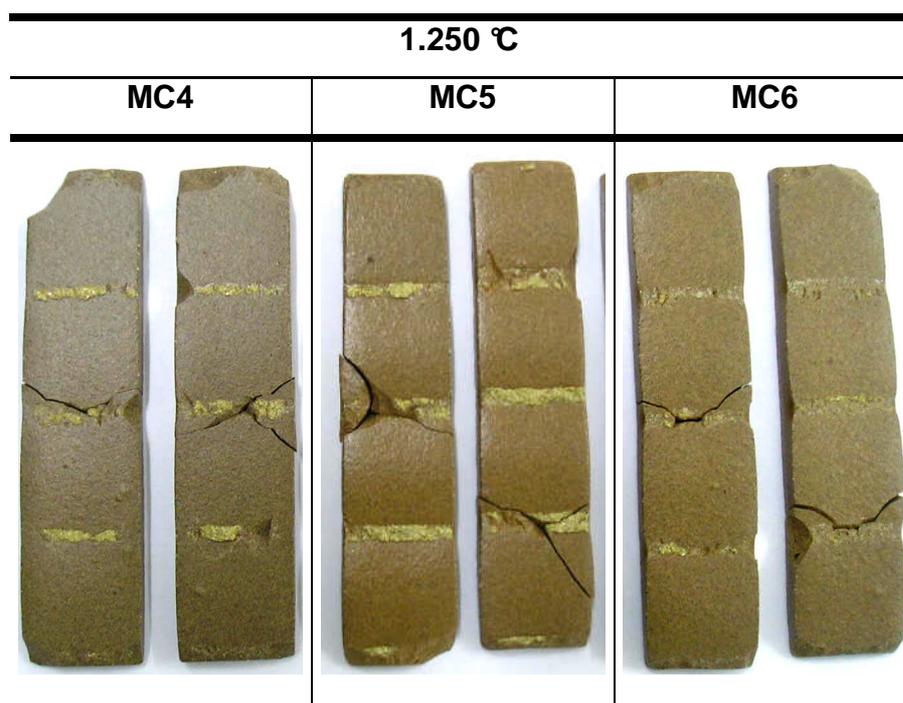


Figura 6.89 – Vista inferior dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC4, MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização relativo à temperatura máxima de 1.250,0 °C.

Dentre as vistas inferiores dos corpos cerâmicos mostrados na Figura 6.89, os relativos a MC4 e a MC6 não sofreram deformação visível devido ao próprio peso. No

entanto, os corpos cerâmicos da MC5 sofreram reação ao apoio, além de terem reagido com os mesmos. A deformação sofrida pelos corpos cerâmicos dependeu fortemente do estado plástico do corpo cerâmico durante a sinterização. Nesse caso, o estado plástico depende intensamente da viscosidade da fase líquida e, de sua quantidade. Assim, quanto menor a viscosidade da fase líquida e, quanto maior a quantidade, mais deformável é o corpo cerâmico em dada temperatura para um dado ciclo térmico.

As deformações apresentadas na Figura 6.89, para os corpos cerâmicos da MC5, ocorreram concomitantemente com a piroplastica, na qual os corpos sofreram experimentaram um encurvamento (arqueamento) permanente (regime plástico) entre os apoios – paredes do refratário que suportam os corpos cerâmicos.

A Figura 6.90 apresenta as superfícies, lateral e superior, de algumas amostras de corpos cerâmicos sinterizados a 1.250,0 °C, referentes as MC5 e MC6.

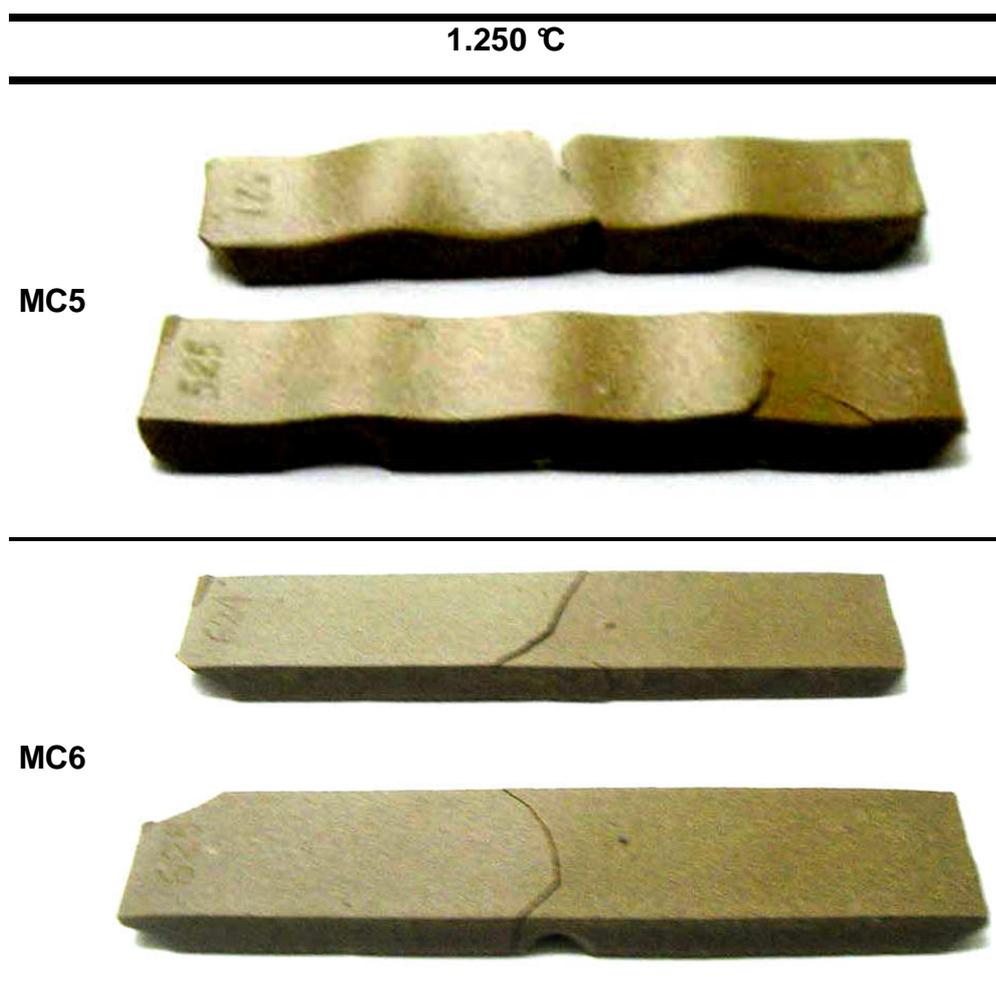


Figura 6.90 – Vista lateral e superior dos corpos cerâmicos referentes às MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização.

É importante salientar que os corpos cerâmicos têm comprimentos muito próximos e que as diferenças aparentes na Figura 6.90 deve-se ao efeito de perspectiva.

Através da Figura 6.90 tornou-se possível ver com detalhe a ondulação causada pela deformação piropiástica sobre os corpos cerâmicos da MC5. As partes altas da ondulação correspondem aos locais de apoio desses corpos sobre o refratário. Deve-se observar, também nessa figura, o brilho apresentado pelos corpos cerâmicos da MC5, que não ocorreu nos da MC6 devido a sua porosidade aparente.

As partes corpos cerâmicos da MC com CaO, sinterizados a 1.250,0 °C, também visíveis através da superfície lateral apresentada, que permaneceram ligadas ao suporte, só puderam ser retiradas através de impactos rasantes com uma lâmina metálica. Isso mostra quão intensa foi a reação entre essas partes. É importante lembrar que, essas MC não tiveram seus ciclos térmicos interrompidos durante o ensaio de dilatométrica, por também terem reagido com os suportes do respectivo equipamento.

A Figura 6.91 apresenta vistas laterais, para denotar a deformação piropiástica causada e, partes subtraídas devido à fixação dos produtos finais nos apoios do refratário.

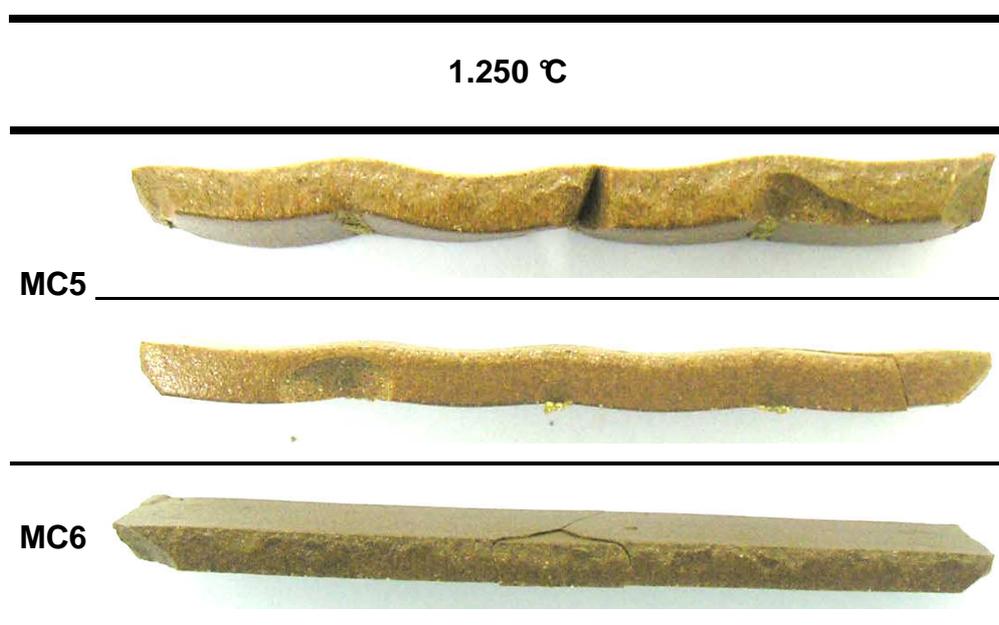


Figura 6.91 – Vista lateral dos corpos cerâmicos referentes às massas cerâmicas MC5 e MC6, fraturados durante o ciclo de sinterização.

A Figura 6.92 mostra a seqüência de tonalidades dos conjuntos de corpos cerâmicos

por temperatura de sinterização. São apresentadas apenas partes de cada corpo-de-prova, resultantes de ensaio destrutivo.

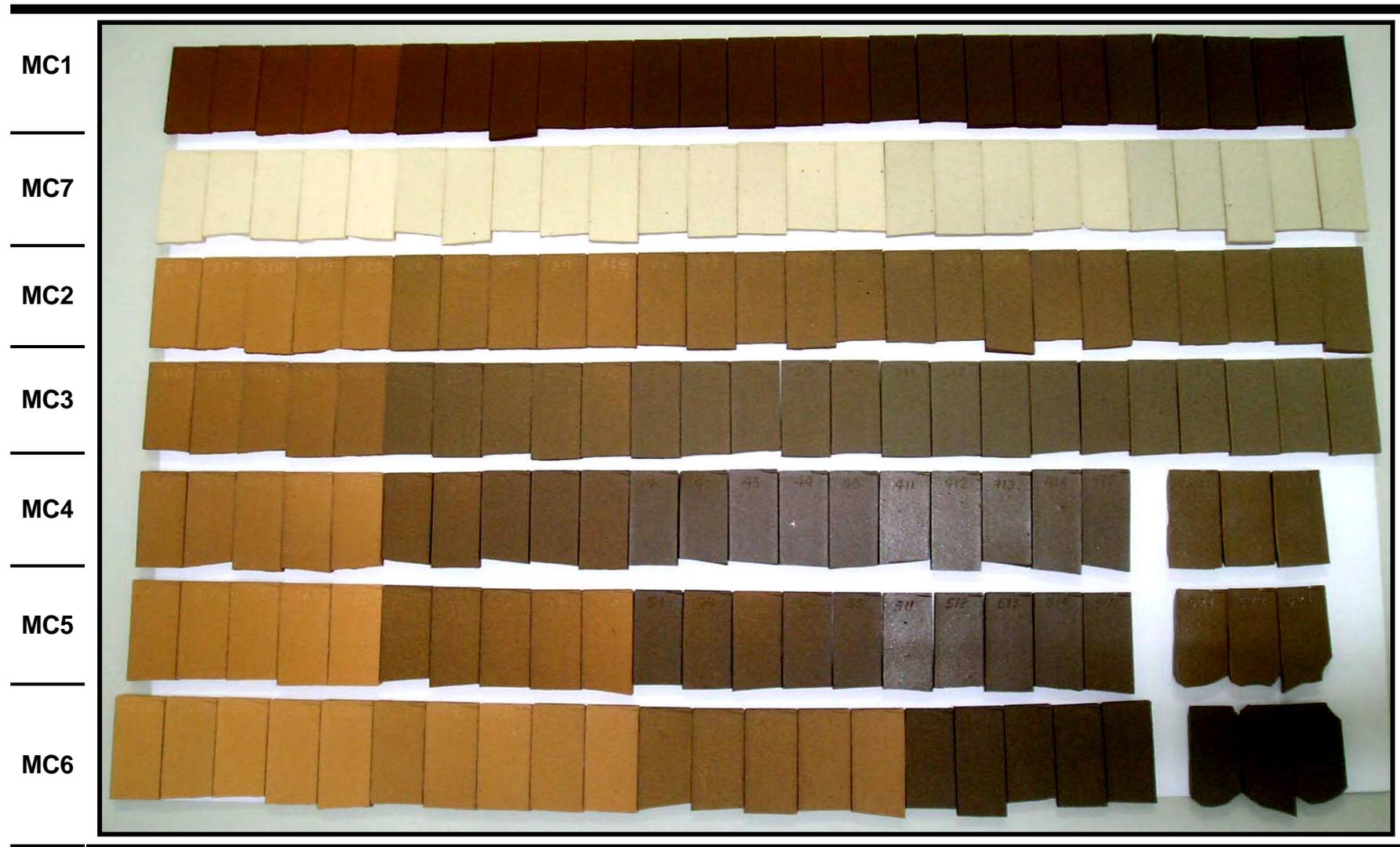


Figura 6.92 – Seqüência de tonalidades dos conjuntos de corpos cerâmicos por temperatura máxima de sinterização

A Figura 6.92 apresenta um quadro similar ao da Figura 6.87. Contudo, a importância da apresentação da Figura 6.92 reside em mostrar que não ocorreu qualquer variação significativa de tonalidade em cada um dos 35 conjuntos de cinco partes dos corpos cerâmicos, em suas temperaturas máximas de sinterização. Esses pedaços, aproximadamente a metade de cada corpo cerâmico, resultam do ensaio destrutivo de tensão de ruptura à flexão.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1. CONCLUSÕES

No presente trabalho buscou-se desenvolver massas cerâmicas (MC) para porcelanato, um produto de alto valor agregado. A importância maior da formulação dessas MC consistiu na presença das argilas de Campos dos Goytacazes e Silva Jardim, ambos municípios do estado do Rio de Janeiro, nas composições de partida das MC. O interesse na utilização dessas argilas foi, e é o de agregar valor a essas matérias-primas (MP), ora utilizadas na fabricação de produtos cerâmica vermelha/estrutural, de baixo valor agregado.

Do ponto de vista tecnológico, foi alcançado o objetivo mais importante do presente trabalho. Sendo assim, verificou-se que as MP argilosas utilizadas têm potencial para compor MC para porcelanato natural.

Do ponto de vista científico, foram abordados tópicos importantíssimos acerca da Engenharia e da Ciência dos materiais, sendo esses aplicados à área de Revestimento Cerâmico, tais como formulação de composições (massas cerâmicas), sua plasticidade correlacionada ao processo de conformação por prensagem uniaxial de ação simples, propriedades físicas antes e pós-sinterização, essa última descrevendo a evolução térmica discreta dos sistemas, e, suas microestruturas.

Na revisão bibliográfica foi afirmado que as características das MP ditam as propriedades finais e a microestrutura dos corpos cerâmicos. No entanto, tornaram-se evidentes outros fatores, posteriores, como preparação, conformação e sinterização, que podem estabelecer limites para se atingir as propriedades desejadas do produto de interesse, ou seja, a microestrutura e as propriedades finais resultam de um trabalho em cadeia. Logo, não basta a qualidade da MP, a rota de processamento é igualmente importante.

Apesar do procedimento de microgranulação ter sido praticamente sacrificado perante a escassez momentânea de MP devidamente caracterizada, o que levou a formulação de MC com composição argilosa mista, e, dificultou atingir melhores resultados em termos da performance técnica do produto desejado, o porcelanato, praticamente todas as MC levaram às propriedades requeridas por esse produto.

A seguir são apresentadas conclusões específicas, obedecendo a seqüência na qual foram desenvolvidas as etapas do presente trabalho:

- i) Formulação das MC: método aproximadamente adequado que requer alguns ajustes, os quais podem ocorrer através de métodos analíticos de regressão;
- ii) Preparação dos corpos cerâmicos: procedimento (mistura, microgranulação e conformação das MC) que pode ser ajustado no sentido de melhorar a microestrutura dos corpos cerâmicos verde após secagem, mas, que dentro das condições nas quais foi desenvolvido, ainda proporcionou bons e reprodutíveis resultados, em geral, dadas as baixas dispersões das medidas, e a magnitude do parâmetro de Weibull determinado após sinterização dos corpos cerâmicos;
- iii) Sinterização: o ciclo rápido mostrou-se eficiente, embora não se tenha trabalhado com intervalos de tempos inferiores a 60 min, atualmente muito praticado na indústria e, conforme foram projetados. No entanto, proporcionou análises que levaram a consolidação do aprendizado, inclusive;
- iv) As matérias-primas: atenderam a formulação em termos de qualidade e quantidade, pois permitiram nas avaliações antes e após a sinterização, a verificar que, com alguns ajustes, podem levar a produtos de resistência mecânica e porosidade equivalente àqueles de melhor qualidade;

iv.1) Argilas: apesar da cor proporcionada aos corpos cerâmicos após sinterização, a de Campos dos Goytacazes, leva a melhores resultados devido ao seu caráter fundente global superior ao da argila de Silva Jardim. Mas, ambas, com pequenos ajustes na etapa de formulação, podem se tornar competitivas enquanto MP componentes de MC para porcelanato;

iv.2) Fluxo e agente de nucleação convencionais, feldspato sódico e talco, respectivamente: exerceram papéis em pleno acordo com a literatura, proporcionando juntamente com as argilas, a obtenção das propriedades do produto

desejado, embora ao se realizar ajustes na formulação, uma ou a outra MP poderá sofrer ligeiras variações de teores nas composições;

iv.3) Resíduo casca de ovo: comportou-se, após calcinação, de forma similar ao talco, pois levou os corpos cerâmicos a atingir as propriedades requeridas e, com retração linear após sinterização ainda razoáveis. Obviamente, seu teor também deverá sofrer ligeiras alterações. No entanto, uma vez coletados em grandes quantidades, o que é devidamente possível, diante do grande descarte desse material, em nível nacional e mundial, pode se tornar um concorrente das MP de características e fins similares, reatividade e formação de eutético, principalmente.

Por fim, as argilas de Campos dos Goytacazes e Silva Jardim têm grande potencial para compor massas cerâmicas para porcelanato. Sendo assim, a essas se pode agregar alto valor, o que é levado pelo alto valor agregado da tipologia do produto pretendido no presente trabalho.

7.2. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar novas formulações para todas as MC, com variações percentuais das matérias-primas, na busca pela redução da temperatura máxima, o que leva a redução do dispêndio de energia;
- Otimizar o sistema de granulação, ao realizar testes com diferentes rotações do sistema e, com diferentes teores de umidade, buscando o melhor rendimento em função da distribuição do tamanho de grânulos;
- Determinar o lote mínimo para as práticas experimentais a serem realizadas;
- Caracterizar e quantificar a microestrutura dos produtos finais resultantes das novas formulações;

- Quantificar as fases presentes nos produtos obtidos a partir de novas formulações, e verificar a consistência do método de formulação usado;
- Estudar formulações no sentido de obter produtos finais com cor e brilho, respeitando os padrões comerciais, uma vez que, o brilho pode ser obtido como função da composição de partida das massas cerâmicas; Obtendo-se superfícies brilhosas apenas com a sinterização, eliminar-se-á a etapa de polimento na produção de porcelanatos polidos, o que leva a redução de custos e das partículas residuais em suspensão. Certamente, as superfícies brilhosas levarão a produtos de microestrutura mais compacta, portanto, de provável maior resistência mecânica, altíssima resistência química e ao manchamento, e mais tenazes;
- Buscar a iniciativa privada para testar as novas formulações em escala industrial.

REFERÊNCIAS

Abadir, M. F., Sallam, E. H., Bakr, I. M. (2002) Preparation of Porcelain Tiles from Egyptian Raw Materials. *Ceramics International* 28: 303-310.

Albaro, J. L. A. (2001a) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte III: Variáveis do Processo de Compactação. *Cerâmica Industrial* 6(1) Janeiro/Fevereiro: 15-23.

Albaro, J. L. A. (2001b) A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. *Cerâmica Industrial* 6(3) Maio/Junho: 26-32.

Alper, A. M. (1995) *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*. Academic Press, Inc. San Diego. Califórnia. ____ p.

Amorós, J. L., Mallol, J. G., Mezquita, A., Llorens, D., Lopes, F. C., Cerisuelo, J. A., Vargas, M. (2004) Melhoria da Estabilidade Dimensional de Peças de Grês Porcelanato através da Medida Contínua da Umidade dos Suportes Prensados. *Cerâmica Industrial (QualiCer 2004)* 9(2) Março/abril: 6-15.

Anderson, J. C., Leaver, K. D., Rawlings, J. M., Alexander, J. M. (1991) *Materials Science*. 4ª ed. _____. Chapman & Hall, _____.

Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (2001a) O Manchamento e a Porosidade Fechada de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 6(3) Maio/Junho: 18-25.

Arantes, F. J. S., Galesi, D. F., Quinteiro, E., Melchades, F. G., Boschi, A. O. (2001b) Efeito de Condições de Processamento sobre a Resistência ao Manchamento de Placas de Grês Porcelanato. Parte 1: Análise Qualitativa da Dimensão dos Grânulos Utilizados no Processo de Fabricação. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica 45*, Florianópolis – SC, Associação Brasileira de Cerâmica, p. 601-611.

Araújo, A., Romachelli, J. C., Martins, M. (2001) Análise Crítica do Setor de Revestimentos Cerâmicos no Brasil Parte I: Histórico Recente. *Cerâmica Industrial* 6(4) Julho/Agosto: 29-34.

Askeland, D. R. (1996) *The Science and Engineering of Materials*. 3ª ed. _____ . Chapman & Hall, _____.

ABC (2002) Associação Brasileira de Cerâmica. *Anuário Brasileiro de Cerâmica*. São Paulo: 70p.

ABC (2003) Associação Brasileira de Cerâmica. *Anuário Brasileiro de Cerâmica*. São Paulo: 36p.

Association of Standard Test Method (1990) *Standard Test Method for Plain-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials*. Annual Book of ASTM Standards: E399-90, Philadelphia.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002a) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, 99p.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002b) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, 113p.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002c) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 100-109.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002d) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 110.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002e) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 119-123.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002f) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 99-111.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002g) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 119-123.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002h) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 131-132.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002i) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 93.

Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002j) *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Edición, Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, España, p. 92.

Batistella (2003) Origem da Cerâmica; <http://www.batistella.com.br/por/origem.htm> em 03/02/2003.

Bergaya, F., Lagaly, G. (2001) Introduction. Surface Modification of Clay Minerals. *Applied Clay Science* 19: 1-3.

Berezowski, L. R., Moura Neto, C., Melo, F. C. L. Avaliação da Resistência Mecânica de Cerâmica à Base de Carbetto de Silício; <http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Avaliacao%20da%20resistencia%20meccanica%20de>

%20ceramicas%20a%20base%20de%20carbeto%20de%20silicio.pdf em
05/11/2003.

BNDES Setorial (1999) Cerâmica para Revestimento, Rio de Janeiro, 10:201-252.

Boschi, A. O. (2002) Uma Análise Crítica do Setor de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 7(2) Março/Abril: 8-13.

Bragança, S. R., Bergmann, C. P. (2003) A View of Whitewares Mechanical Strength and Microstructure. *Ceramics International* 29: 801-806

Bustamante, G. M. e Bressiani, J. C. (2000) A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica Industrial* 5(3) Maio/Junho: 31-36.

Campos, S. D., Espíndola, C., Silveira, C. B., Campos, E. A. (2002) Resistência Química de Vitro-Cerâmicos Pertencentes a Sistemas $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$ frente ao Tratamento com Soluções Ácidas e Básicas. *Química Nova* 25(2): 186-190.

Centro de Tecnologia em Cerâmica (2005) Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. <http://www.ctc.org.br> em 14/07/2005.

Chatterjee, A., Chitwadgi, S., Kulkarni, M., Kaviraj, A. K. (2001) Efeito da Razão entre Feldspato Sódico e Potássico no Desenvolvimento de Fases e Microestrutura de Porcelanatos Queimados. *Cerâmica Industrial* 6(5) Setembro/Outubro: 23-26.

Chavarria, J. (1997) *A cerâmica*. 1ª ed. Lisboa, Portugal: Editorial Estampa, 9p.

Chiari, L. C., Boschi, A. O. (2000) Correlações entre as Características Físicas das Matérias-Primas e as Características da Massa de Revestimentos Cerâmicos (Via Seca) Formuladas a Partir Delas. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 44, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-13.

Christofoletti, S. R., Moreno, M. M. T., Valarelli, J. V., Souza, P. E. C. (1999) A Variação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em Função da Mineralogia das

Argilas. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica 43*, Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-7.

Coelho, J. M., Suslick, S. B., Souza, M. C. A. F. (1999) Reestruturação da Indústria de Feldspato no Brasil. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica 43*, Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-12.

Cruz, T. T. (2002) Qualidade e Variabilidade de Matérias-Primas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 7(5) Setembro/Outubro: 40-43.

Daniels, R. E. (2002) Situação da Indústria de Revestimento Cerâmico. *Cerâmica Industrial* 7(2) Março/Abril: 7.

Da Silva, A. G. P., Alves Júnior, C. (1998) A Sinterização Rápida: sua Aplicação, Análise e Relação com as Técnicas Inovadoras de Sinterização. *Cerâmica* 44(290): 225-232.

Dieter, G. E. (1996) *Mechanical Metallurgy*. 2ª ed. Maryland, EUA: McGraw-Hill, p. 246-354.

Dondi, M., Raimondo, M., Zanelli, C., Tenório Cavalcante, P. M. (2003) Sintering Mechanism of Porcelain Stoneware Tiles. *Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Thecnology & Applications of Sintering*. Pennsylvania, EUA; <http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/> ou http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Dondi_1_1.pdf em 20/09/2005.

Engineered Materials Handbook (1991) *Ceramics and Glasses*. 1ª ed. EUA: ASM International – The Materials Information Society, V. 4, p. 600-605.

Ferrari, K. R., Figueiredo Filho, P. M., Machado, L. A., Paschoal, J. O. A. (2000a) Observações do Comportamento das Matérias-Primas Cerâmicas na Queima. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica 44*, São Pedro – SP, p. 901-913.

Ferrari, K. R., Figueiredo Filho, P. M., Machado, L. A., Paschoal, J. O. A. (2000b) Transformações das Matérias-Primas do Suporte durante a Queima de Revestimentos Cerâmico. *Cerâmica Industrial* 5(2) Março/Abril: 53-58.

Flexeventos (2003) Passeio pela História;

http://www.flexeventos.com.br/construcao_ceramica.asp em 03/02/2003.

Freire, M. N., Souza, S. J. G., Silva, A. G. P., Holanda, J. N. F. (2004) Comportamento de Compactação de Mix Argila/Resíduo de Pó de Pedra. *Cerâmica* 50: 50-57.

Freire, M. N., Souza, Holanda, J. N. F. (2006) Characterization of Avian Eggshell Waste Aiming its Use in a Ceramic Wall Tile Paste. *Cerâmica* 52: 240-244.

Fonseca, M. G., Paula, G. R., Teixeira, R. A., Melchiades, F. G., Boschi, A. O. (1999) Estudo de Matérias Primas Fundentes. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 43, Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-11.

Gambuli, P. (2001) Tendências Mundiais da Produção de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 6(6) Novembro/Dezembro: 7-10.

Garcia, A., Spim, J. A., Santos, C. A. (2000) *Ensaio dos Materiais*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p. 85-169.

Gogotsi, G. A. (2002) Fracture toughness of ceramics and ceramics composites. *Ceramics International* 29: 777-784.

Gomes, C. F. (1986) Argilas – O que São e Para Que Servem. *Fundação Calouste Gulberkian, Lisboa, Portugal*: 457p.

Gomes, T. (2004) UENF Estuda Vantagens do Gás nas Cerâmicas. Folha da Manhã, Campos dos Goytacazes, 05. set. p. 09.

Ghorra, G. (1993) Theory of Fast Firing. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 14(1-2): 77-115.

Gyotoku (2003) <http://www.gyotoku.com.br> em 03/02/2003.

ITC - Instituto de Tecnologia Cerâmica (2003) *Curso de Fabricación de Baldosas Cerâmicas por Monocción*. Rio Claro – SP, Brasil.

Khalfi, A., Blanchart, P. (1999) Desorption of Water during the Drying of clay Minerals. Enthalpy and Entropy Variation. *Ceramics International* 25: p. 409-414.

Konta, J. (1995) Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of the Man. *Applied Clay Science* 10: 275-335.

Lemes, M. J. L., Figueiredo Filho, P. M., Pires, M. A. F. (2003) Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo na Composição Química das águas de Abastecimento Público. *Química Nova* 26(1) Janeiro/Fevereiro: 13-20. <http://www.scielo.br/pdf/qn/v26n1/14294.pdf> em 26/06/2005.

Leonelli, C., Bondioli, F., Veronesi, P. Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Cannillo, V. (2001) Enhancing the Mechanical Properties of Porcelain Stoneware Tiles: a Microstructural Approach. *Journal of the European Ceramic Society* 21: 785-793.

Llorens, F. G. (2000) Matérias-Primas Fundentes para a Fabricação de Grês Porcelanato. *Cerâmica e Informação* 9, Seção Matérias-Primas, Março/Abril:51-55.

Lolli, L., Nasseti, G., Marino, L. F. B. (2000) A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 5(2) Março/Abril: 23-27.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. (2001a) *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica – Série Instituto de Macromoléculas*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 230p.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. (2001b) *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica – Série Instituto de Macromoléculas*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 250p.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. (2001c) *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica – Série Instituto de Macromoléculas*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 252p.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. (2001d) *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica – Série Instituto de Macromoléculas*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil: E-papers Serviços Editoriais, 251p.

Marino, L. F. B., Boschi, A. O. (1998) A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte III: Efeitos da Adição de Calcita. *Cerâmica Industrial* 3(4-6) Julho/Dezembro: 18-23.

McColm, I. J., Rebbeck, M. M., Rachmawati, M., Faeta Boada, S. M. (2000) Relationship between Microstructure and Mechanical Properties of Fired Ecuadorean Clay. *British Ceramic Transaction* 99(3): 117-122.

Melchiades, F. G., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (1996) A Curva de Gresificação: Parte I. *Cerâmica Industrial* 1(4/5) Agosto/Dezembro: 30-31.

Melchiades, F. G., Quinteiro, E., Boschi, A. O. (1997) A Curva de Gresificação: Parte II. *Cerâmica Industrial* 2(1/2) Janeiro/Abril: 23-26.

Menegazzo, A. P. M., Lemos, F. L. N., Paschoal, J. O. A., Gouvêa, D., Carvalho, J. C., Nóbrega, R. S. N. (2000) Grês Porcelanato. Parte I: Uma Abordagem Mercadológica. *Cerâmica Industrial* 5(5) Setembro/Outubro: 7-10.

Menegazzo, A. P. M. (2001) *Estudo da Correlação entre a Microestrutura e as Propriedades Finais de Revestimentos Cerâmicos do Tipo Grês Porcelanato*. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear/Materiais) – São Paulo – SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 23p.

Menegazzo, A. P. M., Paschoal, J. O. A., Andrade, A. M., Carvalho, J. C., Gouvêa, D. (2002) Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. *Cerâmica Industrial* 7(1) Janeiro/Fevereiro: 24-32.

Morelli, M. (2000) *Curso de Formulação de Formulação de Materiais Cerâmicos e sua Aplicação*. Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar/UNESP, São Paulo, Brasil.

Moreno, A., García-Tem, J., Sanz, V., Gozalbo, A., Cabedo, J., Berge, R., Colom, J., Carmena, S. (2000) Viabilidad de uso de Fritas como Matérias Primas de lãs Composiciones de Gres Porcelánico. *Anais do QUALICer 2000*, Castellón – Espana, p. 237-251.

Motta, J. F. M., Zanardo, A., Cabral Júnior, M. (2001) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e seus Produtos. *Cerâmica Industrial* 6(2) Março/Abril: 28-38.

Motta, J. F. M., Cabral Júnior, M., Tanno, L. C., Zanardo, A. (2002) As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional. *Cerâmica Industrial* 7(1) Janeiro/Fevereiro: 33-40.

Mukhopadhyay, A. K., Datta, S. K., Chakraborty, D. (1999) Fracture Toughness of Structural Ceramics. *Ceramics International* 25(5): 447-454.

Mukhopadhyay, T. K., Das, M., Ghosh, S., Chakrabarti, S., Ghatak, S. (2003) Microstructure and Termo Mechanical Properties of a Talc Doped Stoneware Composition Containing Illitic Clay. *Ceramics International* 29: 587-597.

Nassetti, G., Palmonari, C. (1997) Moagem Fina à Seco e Granulação vs. Moagem à Úmido e Atomização na Preparação de Massas de Base Vermelha para Monoqueima Rápida de Pisos Vidrados. *Cerâmica industrial* 2(5/6) Setembro/Dezembro: 11-15.

NBR 13818 (1997) – *Ensaio para Qualificação das Características Físico-Químicas das Placas Cerâmicas*. ABNT, Rio de Janeiro. 78p.

NEED – Núcleo de Estudos em Estratégia e Desenvolvimento. www.cefetcampos.br em 23/05/2005.

Nebot-Días, I., Marchal, M., Irún, M., Carda, J. B. (2000) *Nuevas Tecnologías para el Sector Cerámico*. 1ª ed. Castéll de la Plana, Espanha, Editora Athenea, p. 19-22.

Nogueira, A. H., Mourão, M. A. C., Fontes, R. R. (2000) Pesquisa no Setor de Revestimento Cerâmico, Louça Sanitária e Cerâmica Artística. Instituto de Desenvolvimento Industrial de Minas Gerais; http://www.indi.mg.gov.br/publicacoes/ceramica_branca_2000.pdf em 23/01/2005.

Norton, F. H. (1973) *Introdução à Tecnologia Cerâmica*. ___ ed. São Paulo, Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda, 26p.

Oliveira, A. P. N. (1998) Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. *Cerâmica Industrial* 3(3) Maio/Junho: 34-41.

Oliveira, A. P. N. (2000) Tecnologia de fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 5(6) Novembro/Dezembro: 37-47.

Oliveira, M. L. (2002) As Exportações Brasileiras de Produtos Cerâmicos para Revestimentos no Período de 1980-2001. *Cerâmica Industrial* 7(5) Setembro/Outubro: 29-39.

Paganelli (2001) VIII Encontro de Mineradores e Consumidores. <http://www.mundoceramico.com.br/mc67/paganelli.htm> em 04/08/2003.

Padilha, A. F. (1997) *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. 1ª ed. São Paulo, Brasil: Hemus Editora Limitada, 54p.

Pastoukhov, V. A., Voorwald, H. J.C. (1995a) *Introdução à Mecânica da Integridade Estrutural*. 1 ed. São Paulo. Editora UNESP. 46p.

Pastoukhov, V. A., Voorwald, H. J.C. (1995b) *Introdução à Mecânica da Integridade Estrutural*. 1 ed. São Paulo. Editora UNESP. 64p.

Pereira, V. P. (____) *Matérias-Primas – Centrais garantem qualidade*. Guia da Indústria. Capítulo I. __ (__) _____, Brasil: _____, p. 84-89.

Piga, L., Villieras, F., Yvon, J. (1992) Thermogravimetric Analysis of a Talc Mixture. *Thermochimica Acta* 211: 155-162.

Piorino Neto, F. (1990) *Sobre as Variáveis que afetam a Avaliação do Módulo de Ruptura em Ensaios de Flexão*. ____ ed. São Carlos – SP, Brasil: _____, p. 12

Pontes, M. A. G. (2002) *Faiança: Sua Origem, Teus Mistérios*. Mão na Massa, São Paulo, 4 Março/Maio: 12-14.

Ramirez, M. V., Madruga, T. P., Silveira, M. M., Bergmann, C. P. (1994) Módulo de Weibull: Cerâmica Fina versus Cerâmica Tradicional. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 38, Blumenau - SC, Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. ____.

Ramos, I. S. (2000) *Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de Exploração de Argila no Município de Campos dos Goytacazes*. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

Resende, M. P. (2001) A utilização da argila através do tempo. *Revista Expressão* 2; <http://www.fundeg.br/revista/marcelo.htm> em 03/02/2003.

Restrepo, J. J., Dinger, D. R. (2003) Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica. *Cerâmica Industrial* 8(4) Julho/Agosto: 37-48.

Rice, R. W. (1996) *Journal of Material Science* 31: 4503 (Resumo)

Richerson, D. W. (1992) *Modern Ceramic Engineering – Properties, Processing, and Use in Design*. 2ª ed. New York, EUA: Marcel Dekker, Inc., 165p.

Riella, H. G., Franjdlich, E. U. C., Durazzo, M. (2002) Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 7(3) Maio/Junho: 33-36.

Sánchez, E. (2003) Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte I. *Cerâmica Industrial (QualiCer 2002)* 8(2) Março/Abril: 07-16.

Sánchez, E. (2003) Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelânico e seus Processos de Manufatura. Parte II. *Cerâmica Industrial (QualiCer 2002)* 8(3) Maio/Junho: 17-26.

Sánchez, E., García, J., Ginés, F., Negre, F. (1996) Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidades de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 1(3) Julho/Agosto: 13-22.

Sánchez, E., Ortiz, M. J., García-Tem, J., Cantavella, V. (2001) Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. *Cerâmica Industrial* 6(5) Setembro/Outubro: 15-22.

Sánchez-Muñoz, L., Cava, S. S., Paskocimas, C. A., Cerisuelo, E., Longo. E., Carda, J. B. (2002a) Influência da Composição das Matérias-Primas no Processo de Gresificação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica* 48(307) Julho/Agosto/Setembro: 137-145.

Sánchez-Muñoz, L., Cava, S. S., Paskocimas, C. A., Cerisuelo, E., Longo. E., Carda, J. B. (2002b) Modelamento do Processo de Gresificação de Massas Cerâmicas de Revestimento. *Cerâmica* 48(308) Outubro/Novembro/Dezembro: 217-222.

Santos, C. V., Chagas, A. A. P., Castral Jr., J. (1999) Estudo da Influência da Proporção dos Argilominerais Illita/Caulinita nas Propriedades Físicas de Argilas da Região de Santa Gertrudes (SP). CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 43, Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1-11.

Santos, B. C. (2002) *Produção de Placas Cerâmicas com Adição de Cinzas e Resíduos Sólidos do Programa BEM: Biomassa-Energia-Materiais*. Dissertação de Mestrado – Lorena – SP, Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL.

Santos, P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2ª Edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 1, ____ p.

Seguio, K. (1982a) Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 145p.

Seguio, K. (1982b) Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 192p.

Seguio, K. (1982c) Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, p. 191-192.

Seibel, S., Meyer-Stamer, J., Maggi, C. (2001) Globalização e os Desafios para as Indústrias Italiana, Espanhola e Brasileira de Revestimento Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 6(6) Novembro/Dezembro: 28-38.

Sezzi, G. (2002) Produção e consumo Mundial de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 7(5) Setembro/Outubro: 20-28.

Silva, H. C., Silva, N. S., Hotza, D. (2004) Influência do Quartzo na Deformação Piroplástica de Porcelanas Triaxiais. *Cerâmica Industrial* 9(5/6) Setembro/Dezembro: 42-46.

Souza, S. A. (1993) *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*. 6ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 123p.

Tenório Cavalcante, P. M., Dondi, M., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Zanelli, C., Almendra, E. R. (2003) Fatores Chaves na Resistência a Abrasão de Pisos de Grês Porcelanato. *Cerâmica Industrial* 8(5/6) Setembro/Dezembro: 21-26.

Tobaldini, R. (2003) Histórico do Processo de Desenvolvimento da Decoração. Associação Brasileira de Cerâmica;
http://www.abceram.org.br/asp/abc_611.asp?cd_noti=40 em 03/02/2003.

Van Vlack, L. H. (1984) *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. Tradução da 4ª edição / Atualizada e ampliada, Editora Campus Ltda, Rio de Janeiro, ____ p.

Vieira, C. M. F. (1997) *Vitrificação de Argilas Vermelhas de Campos dos Goytacazes*. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes - RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF.

Vieira, C. M. F., Gaidzinski, R., Monteiro, S. N., Filho, J. D. (1999) Caracterização de Argilas da Baixada Campista - RJ. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 43, Florianópolis – SC, p. 601-611.

Vieira, C. M. F., Holanda, J. N. F., Pinatti, D. G. (2000) Utilização da Técnica de Indentação/Flexão na determinação da Tenacidade à Fratura de Revestimento Cerâmico. CD-ROM, *Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica* 44, São Pedro – SP, p. 801-811.

Vieira, C. M. F., Monteiro, S. N., Filho, J. D. (2001) Formulação de Massas de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial* 6(6) Novembro/Dezembro: 43-49.

Vivona, D. (2000) Visão, Desafio e Novos Rumos da Cerâmica de Revestimento. *Cerâmica Industrial* 5(2) Março/Abril: 17-22.

www.artistictile.net/pages/Info/Info_Porcelain.html, A History of Porcelain, em 03/02/2003.

www.ctc.org.br, Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - Centro de Tecnologia Cerâmica, atual Centro de Tecnologia em Materiais, em 07/07/2005.

www.orinoco.org, Glossário - Um *site* dedicado a preservação do legado das sociedades indígenas do Amazonas Venezuelano, em 02/07/2005.

www.pirenopolis.tur.br, em 02/07/2005.

www.prodam.sp.gov.br, em 02/07/2005.

www.psl.bc.ca em 02/07/2005.

www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/granito.html, em 02/07/2005.

www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/clorita.html, em 07/07/2005.

Zanotto, E. D. e Migliore, A. R. (1991) Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos: Uma Introdução. *Cerâmica*, 37(247) Janeiro/Fevereiro: 7-16.

Zanelli, C., Dondi, M., Raimondo, M., Beccaluva, L., Vaccaro, C. (2003) Phase Transformations during Liquid Phase Sintering of Porcelain Stoneware Tiles: a Petrological Approach. *Sintering 2003 – An International Conference on the Science, Thecnology & Applications of Sintering*. Pennsylvania, EUA; <http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/> ou http://www.mri.psu.edu/conferences/sint03/pdf/Zanelli_1_1.pdf em 17/08/2005.

GLOSSÁRIO

Adobe – Tijolo cru, conformado em formas de madeira, e seco ao sol.

Ágata – Pedra semipreciosa, formada de zonas diversamente coloridas.

Antropomórfica – Objetos com forma semelhante ao homem.

Arenito – Sedimentos formados a partir da rocha matriz, em geral de mineralogia bastante complexa. Este sedimento sofre maturidade textural (física) e mineralógica (química), a depender da ocorrência durante a história de transporte de uma população arenosa e estão intimamente relacionadas entre si (Seguiu, 1982a).

Argila – De um modo geral, as argilas são um produto secundário, na crosta terrestre, produzido pelas rochas do tipo pegmatitos (Norton, 1973). Conceitualmente tem-se que: a argila é uma matéria-prima poliminerálica proveniente de rocha finamente dividida, devido a ação do intemperismo (água de chuva e águas em movimento) ou hidrotérmica, constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, alumina, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, e possui elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μm . Este tamanho de partícula é denominado de fração argila. Uma argila possui capacidade de troca catiônica (CTC) entre 3 e 150 meq para uma massa de 100g (Santos, 1989). No que diz respeito a plasticidade de uma argila, que depende dos argilominerais presentes, tem-se a do tipo *Flint Clay* que não é plástica.

Argilominerais (Minerais de argila) – São filossilicatos hidratados que se apresentam em cristais muito pequenos (< 4-8 μm) em forma de lâminas hexagonais e às vezes de fibras. Sua estrutura pode ser identificada por análise de difração de raios-X e se caracteriza pela superposição de folhas compostas de camadas tetraédricas (a) de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e de camadas octaédricas (b) a base de octaedros de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gipsita $\text{Al}(\text{OH})_3$. As ordenações das camadas nas folhas (planos) são paralelas arranjadas através de empilhamentos na seqüência a-b ou a-b-a e, entre estas últimas podem estar posicionados diversos cátions, como o K^+ , Na^+ e Ca^+ . As ligações entre as camadas se dão através de íons de oxigênio. As distâncias interplanares podem ser de 7, 10, 12 e 14 Å. Estes valores podem variar em função do tratamento aplicado (inchamento por adição de glicerol, diminuição por perda de água ao aquecimento), caracterizando este feito

alguns destes minerais. Os argilominerais são muito numerosos, destacando-se a caulinita, illita, montmorilonita, clorita e os interestratificados (Barba *et al.*, 2002).

Basalto – É uma rocha efusiva básica. O basalto é uma rocha importantíssima para a agricultura, pois o produto de sua decomposição é uma argila de coloração avermelhada, que origina solos férteis (terra roxa). Mineralogia principal - constituída essencialmente por piroxênios (augita ou augita diopsídica, pigeonita, hiperstênio) e plagioclásio (bytownita a labradorita). Pode incluir olivina, quartzo, feldspato potássico, nefelina ou analcita e vidro. Minerais acessórios - óxidos de ferro (magnetita), apatita, sulfetos, hornblenda e raras biotitas (www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/granito.html, 2005).

Biqueima – Processo de fabricação mais obsoleto no qual o tratamento térmico é dado apenas ao esmalte, uma vez que o suporte (base) já sofreu queima anterior. Este processo tem muitas desvantagens em relação ao de monoqueima, entre as quais podem ser citadas: um maior consumo de energia, maior ciclo de produção e mão-de-obra extensiva.

Cal – Substância branca resultante da calcinação de rochas calcáreas — grande quantidade de carbonato de cálcio.

Calcário – Rocha constituída essencialmente de carbonato de cálcio.

Calcedônia – Material composto principalmente por quartzo fibroso, contendo ainda sílica e algumas impurezas (Suguió, 1982b).

Calibre – Defeito relativo à falta de estabilidade dimensional entre as peças, *i. e.*, os revestimentos não têm o mesmo tamanho num mesmo lote (Amorós *et al.*, 2004).

Caliciforme – Recipiente, ou jarro, com a forma de cálice, cuja borda tem um diâmetro menor do que na altura média do mesmo.

Campana – Equipamento de alta pressão para otimização da qualidade de aplicação de esmaltes para posterior decoração do revestimento cerâmico.

Campaniforme – Recipiente com a forma de um sino invertido.

Conformação mecânica – É a denominação genérica de todos os processos que exploram a deformabilidade plástica dos materiais (Van Vlack, 1984).

Faiança – Tipo de cerâmica vitrificada, vinda da Espanha Mourisca. Começou a ser trabalhada na cidade de Faenza, Itália. Originalmente, tinha o nome de Majóllica Maiorca. Todos os especialistas concordam que a Majóllica teve origem no oriente. Os Iranianos, que tinham muitas jazidas de barro e caulim, foram os primeiros a fabricá-la (Pontes, 2002). Em termos de composição, são massas compostas

semelhantes ao grês, mas usualmente podem incorporar, diferentemente do grês, fundentes carbonáticos, portadores dos minerais calcita e dolomita. As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1250 °C e caracterizam-se pela maior porosidade (> 3%) e menor resistência do que as porcelanas e o grês. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, de chá, xícaras e canecas, peças decorativas etc (Motta *et al.*, 2001).

Falta de esquadro – Defeito que afeta as dimensões de cada peça e corresponde à falta de ortogonalidade entre os lados da mesma (Amorós *et al.*, 2004).

Filossilicatos – Constituem um grupo de minerais, com grande importância para a geologia, pedologia e para a indústria. São constituintes essenciais de muitas rochas metamórficas, magmáticas, sedimentares e dos solos. Resultam de processos metamórficos, magmáticos, hidrotermais, diagenéticos e intempéricos, sendo usada na indústria como carga, matéria-prima para cerâmica, desodorizantes etc. A palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha, uma vez que todos os membros desse grupo possuem hábito achatado ou em escama e clivagem basal perfeita a proeminente e as lamelas de clivagem (placas) são flexíveis elásticas ou plásticas, mais raramente quebradiças. De um modo geral, os filossilicatos exibem dureza baixa, normalmente inferior a 3,5, na escala Mohs, e densidade relativamente baixa em relação a outros silicatos (www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/clorita.html, 2005).

Fluidez – Facilidade da massa cerâmica em preencher uma matriz (molde) (Arantes *et al.*, 2001). Quanto maior for a fluidez de uma massa cerâmica, maior é o escoamento dos grânulos e, mais regular, ou mais uniforme, é o preenchimento da cavidade da matriz.

Fritas – São compostos vítreos, insolúveis em água, que se obtêm por fusão e posterior resfriamento rápido de mesclas controladas de matérias primas, por exemplo: silicatos, aluminossilicatos e borossilicatos de chumbo, boratos fundentes (cal, alcalinos), fundentes (Ba, Zn) etc. (Nebot-Díaz *et al.*, 2000).

Fundente – É a matéria-prima responsável pela formação de fases líquidas no processo de sinterização (queima) de corpos cerâmicos. Este líquido formado favorece a formação de eutético de baixo ponto de fusão, e tem a sua quantidade aumentada com o aumento da temperatura. Com isso, os poros vão sendo preenchidos e o corpo se densifica, fazendo com que se atinja as características necessárias ao corpo cerâmico para o desempenho de suas funções, a saber,

resistência mecânica adequada, absorção de água dentro dos valores especificados para o tipo de produto etc (Fonseca *et al.*, 1999). **Granito** – Rocha plutônica composta basicamente por quartzo, feldspatos e micas. Textura geralmente fanerítica granular. A densidade do granito oscila entre 2,55 e 2,75. A crosta continental apresenta composição essencialmente granítica. Mineralogia principal - feldspato potássico (ortoclásio ou microclínio), plagioclásio (normalmente oligoclásio) e quartzo, além de biotita e podendo conter hornblenda (riebeckita, arfvedsonita). Nos granitos peralcalinos podem ocorrer piroxênios (egirina, egirina-augita) e anfibólios; nos peraluminosos granada, muscovita, sillimanita e turmalina. Minerais acessórios - apatita, magnetita, ilmenita, zircão, titanita, allanita, rutilo, turmalina. (www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/magmaticos/granito.html, 2005).

Grês – Consiste de um material cerâmico de estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea (Menegazzo *et al.*, 2000).

ISO – *International Standard Organization*.

Ladrilhos – Pequenas peças cerâmicas quadradas e esmaltadas, utilizada no revestimento de paredes.

Maiólica – O mesmo que faiança (Pontes, 2002).

Manchamento – Problema estético superficial do piso grês porcelanato polido. Este problema surge após a aplicação do piso, uma vez que parte da porosidade fechada se tornou aberta, pelo desgaste durante o polimento, o que tornou o piso apto a retenção de partículas oriundas do meio ambiente (Arantes *et al.*, 2001b). O acúmulo dessas partículas, por sua difícil remoção, resulta no manchamento da peça. Uma possível solução para este problema, levando a manter o piso muito liso e brilhante, é a aplicação de resina polimérica. Por esse motivo, se estabelece como uma das exigências de qualidade final do grês porcelanato, a resistência ao manchamento.

Massa cerâmica – Mistura equilibrada de matérias-primas plásticas e não plásticas. Essa mistura cumpre uma série de exigências que a fazem útil e rentável para a fabricação de produtos cerâmicos (Sanchez *et al.*, 1996).

Monoporosa – Procedimento de fabricação de revestimentos cerâmicos porosos através de prensagem a seco e ciclo de monoqueima rápida. A experiência adquirida ao longo dos anos, com relação a esta técnica, demonstrou que o processo de monoqueima rápida, além de ter recoberto um mesmo segmento de mercado, com custos relativamente moderados e com elevado potencial de difusão, permitiu a obtenção de produtos com características químicas, físicas e mecânicas

melhores que os tradicionais produtos porosos obtidos com as antigas de biqueima (Oliveira, 2000).

Monoqueima – Processo de fabricação no qual a queima simultânea da massa argilosa, que constitui o suporte (base), e o esmalte, em temperaturas elevadas (normalmente acima de 1.000 °C). Esse processo determina maior ligação do esmalte ao suporte, conferindo-lhe melhor resistência à abrasão superficial, além de resistência mecânica e química, e uma absorção de água relativamente baixa.

Pau-a-pique – Técnica de construção que consiste de uma armação de varas cobertas com fibras vegetais e barro (www.orinoco.org, 2005).

Pegmatito – É uma rocha ígnea composta por grandes cristais de feldspato, quartzo e mica biotita. O tamanho atingido pelos minerais, da ordem de vários centímetros, indica que esta rocha é originada de magmas ricos em substâncias voláteis (vapor de água, gases, etc.), o que lhe conferia extrema mobilidade e fluidez. Este magma originou-se no processo de fusão parcial das rochas locais. Mineralogia principal e acessória - grandes cristais de feldspatos alcalinos (albita, microclínio) e quartzo. Normalmente apresenta micas (biotita, muscovita, lepidolita), turmalinas, berilo, fluorita.

PEI (*Porcelain Enamel Institute*) – Índice usado como norma internacional para indicar a resistência do esmalte da cerâmica ao desgaste quando submetido à ação de sujeiras abrasivas em função do uso.

Policromia – Técnica de esmaltação de produtos ou artefatos cerâmicos com pelo menos três tonalidades.

Porcelana – Originalmente pronunciado “*pour suh lihn*” é um tipo de cerâmica altamente valorizado por sua beleza e resistência. É freqüentemente chamado de china, ou louça chinesa, porque foi primeiramente feito na China. A porcelana é caracterizada por sua brancura, aparência delicada, e translucência. Porque é o produto cerâmico mais duro, a porcelana é usada como isolante elétrico equipamento de laboratório. Em geral as porcelanas são feitas de caolim e feldspato. No caso das chinesas, o feldspato utilizado é o petuntse, tipo encontrado somente na China (http://www.artistictile.net/pages/Info/Info_Porcelain.html, 2003).

Plasticidade – Propriedade que um sistema, por exemplo, argila mais água, possui de se deformar pela ação de uma força, e manter essa deformação quando cessara ação dessa força (Ver tabalhabilidade).

Porcelanato – Terminologia referente às características técnicas do produto, os quais se assemelham às da porcelana (Menegazzo *et al.*, 2000).

Quartzito – sendo micáceo, trata-se de uma rocha sedimentar de metamorfização branda com alto teor de sílica, alumínio e ferro (www.pirenopolis.tur.br, 2005).

Renascença – Movimento artístico e científico dos séculos XV e XVI que pretendia ser um retorno à Antigüidade Clássica.

Sílex – Rocha composta principalmente por quartzo microcristalino ou criptocristalino. Muitos sílex são compostos basicamente de sílica pura, contendo raras impurezas de argila, calcita ou hematita, que não ultrapassam a 10%. O sílex tem recebido vários nomes diferentes em função das características adquiridas com impurezas. Os nomes mais comuns são jaspe, *flint*, etc. O jaspe é um sílex vermelho ou preto, constituído de quartzo microcristalino colorido por hematita. O *flint* é uma variedade dura de sílex, com fratura conchoidal na cor cinza ou preta, composta de calcedônia^G ou quartzo microcristalino (Suguio, 1982c).

Sinterização – Processo de densificação de um compacto de partículas envolvendo a remoção de poros entre as partículas iniciais (acompanhada de retração equivalente), combinado com coalescência e ligações fortes entre partículas adjacentes (Richerson, 1992).

Substituição isomórfica – São substituições que ocorrem nas soluções sólidas cerâmicas e, é limitada por relações de natureza geométrica do reticulado cristalino. A natureza geométrica está associada a dimensões próximas, e a natureza eletrônica à mesma atividade química, além das considerações de cargas elétricas (balanceamento eletrônico).

Taipa – Sistema construtivo em que se emprega, na confecção de paredes e muros de fecho, a terra umedecida ou molhada. Seu uso é remoto, parecendo ter sido empregado desde tempos imemoriais no oriente, nos vindo através dos árabes, embora já fosse do conhecimento dos romanos. Em síntese, a parede de taipa de pilão é conseguida comprimindo-se a terra dentro de formas de madeira, é constituída de duas grandes pranchas compostas de tábuas emendadas de topo, que se mantêm de pé e afastadas entre si, graças a sistemas variáveis no tempo e no espaço em que são empregados pontaletes, travessas, escoras etc (www.prodham.sp.gov.br, 2005).

Trabalhabilidade – Sinônimo de plasticidade, uma vez que, quanto mais plástico for um sistema, melhor é a sua capacidade de deformação, então mais fácil é de sofrer conformação.

Vickers – Dureza Vickers: essa dureza foi introduzida em 1925 por Smith e Sandland, levando o nome Vickers, porque a companhia Vickers-Armstrong Ltda. fabricou as máquinas mais conhecidas para operar com esse tipo de dureza (Souza, 1993).

Vitrocerâmico – Sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual, que está sujeita à cristalização controlada, o que proporciona a obtenção desses sólidos com propriedades específicas como elevada resistência mecânica, resistência química e resistência à abrasão, além do alto grau de dureza e do coeficiente de expansão térmica, variáveis (Campos *et al.*, 2002).

Zoomórfica – Objetos com forma semelhante a animal.