

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PROCESSADAS  
POR VIA SECA COM MATÉRIAS-PRIMAS DO NORTE FLUMINENSE  
VISANDO APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO POROSO

SIDNEI JOSE GOMES SOUSA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO - 2008

DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PROCESSADAS  
POR VIA SECA COM MATÉRIAS-PRIMAS DO NORTE FLUMINENSE  
VISANDO APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO POROSO

SIDNEI JOSE GOMES SOUSA

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

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, minha fortaleza.

Ao Professor e orientador deste trabalho, Dr. José Nilson França de Holanda pela seriedade, paciência e amizade durante estes quase sete anos de convívio.

Ao Professor Dr. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva, pelo constante apoio e incentivo.

Ao Professor Eduardo Atem de Carvalho pelo apoio na realização dos ensaios de compactação.

Ao Técnico Milton Pereira Soares Júnior, LECIV-UENF, pelo apoio na realização dos ensaios de granulometria e plasticidade.

A Doutora Rosane Toledo Manhães, pelo apoio nos ensaios de difração de raios-X.

Aos demais professores do LAMAV, pela grande contribuição em minha formação.

Às empresas: Cerâmica São José (Campos - RJ), Calcário Paraíso (Italva - RJ) e Brasil Minas (São Paulo - SP), pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Ao Professor Dr. Wilson Acchar (UFRN – DFTE), pela realização dos ensaios de sedigrafia e dilatométrica.

Ao técnico Ronaldo Quintanilha, pelo apoio na preparação das amostras para MEV.

À secretária Shirlene Chagas, pelo constante apoio, incentivo e amizade.

A CAPES, pela bolsa de doutorado.

Ao amigo Marcílio Nunes Freire, pela amizade e palavras de incentivo nas horas difíceis e pela montagem de todo o sistema de umidificação e microgranulação das massas cerâmicas.

Ao amigo e companheiro de república Djalma Souza pelo apoio nos momentos mais críticos e constante incentivo.

Ao amigo Bruno Pinheiro, pelo apoio, amizade e palavras de incentivo nas horas difíceis.

Aos amigos Cezar Manzini e Michele Toniato, pela amizade acolhida nos momentos mais difíceis.

Aos demais colegas de pós-graduação, Rosemberg, Karine, Amanda, Sarah, Selma, Josemar, Antônio José, Luciano, Anderson e Stênio, pela amizade.

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

# SUMÁRIO

|  | Página |
|--|--------|
| Lista de Figuras   | III    |
| Lista de Tabelas   | VI     |
| <b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>   | 1      |
| <b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>  | 7      |
| 2.1 – Revestimentos Cerâmicos Porosos  | 7      |
| 2.2 – Matérias-Primas para Revestimento Poroso   | 8      |
| 2.2.1 – Matérias-primas plásticas  | 9      |
| 2.2.2 – Matérias-Primas Não Plásticas  | 12     |
| 2.3 - Formulação de Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso  | 16     |
| 2.4 – Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso  | 22     |
| 2.4.1 – A Preparação das massas cerâmicas para revestimento poroso   | 24     |
| 2.4.2 – Conformação das massas cerâmicas   | 27     |
| 2.4.3 – Secagem das placas cerâmicas   | 28     |
| 2.4.4 – Esmaltação das placas cerâmicas  | 28     |
| 2.4.5 – Queima das Placas Cerâmicas  | 30     |
| 2.5. – Comportamento Térmico das Massas Cerâmicas  | 32     |
| 2.6 - Trabalhos realizados na área de revestimentos utilizando matérias-primas do estado do Rio de Janeiro | 35     |
| <b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE</b>   | 45     |
| 3.1 – Matérias-Primas  | 46     |
| 3.1.1 – Argila   | 46     |
| 3.1.2 – Caulim   | 46     |
| 3.1.3 – Calcário   | 46     |
| 3.1.4 – Quartzo  | 46     |
| 3.2 – Preparação das Matérias-Primas   | 47     |
| 3.3 – Caracterização das Matérias-Primas   | 47     |
| 3.3.1 – Caracterização Mineralógica  | 47     |
| 3.3.2 – Caracterização Física  | 48     |
| 3.3.3 – Caracterização Química   | 48     |
| 3.4 – Formulações das Massas Cerâmicas   | 49     |

|  |            |
|--|------------|
| 3.5 – Preparação das Massas Cerâmicas                          | 50         |
| 3.6 – Caracterização das Massas Cerâmicas                      | 50         |
| 3.6.1 – Caracterização mineralógica                            | 51         |
| 3.6.2 – Caracterização física                                  | 51         |
| 3.6.3 – Caracterização química                                 | 53         |
| 3.7 – Elaboração dos Corpos Cerâmicos                          | 53         |
| 3.8 – Secagem dos Corpos Cerâmicos                             | 54         |
| 3.9 – Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos | 54         |
| 3.9.1 – Retração linear por secagem                            | 54         |
| 3.9.2 – Massa específica após secagem                          | 54         |
| 3.10 – Queima dos Corpos Cerâmicos                             | 55         |
| 3.11 – Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos queimados     | 56         |
| 3.11.1 – Retração linear de queima                             | 56         |
| 3.11.2 – Absorção de água                                      | 56         |
| 3.11.3 – Porosidade aparente                                   | 57         |
| 3.11.4 – Massa específica aparente                             | 57         |
| 3.12 – Análise Microestrutural e de Fases                      | 57         |
| <b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                     | <b>59</b>  |
| 4.1 – Caracterização das Matérias-Primas                       | 59         |
| 4.1.1 – Caracterização mineralógica das matérias-primas        | 59         |
| 4.1.2 – Caracterização física das matérias-primas              | 62         |
| 4.1.3 – Caracterização química das matérias-primas             | 63         |
| 4.2 – Formulação das Massas Cerâmicas                          | 65         |
| 4.3 – Caracterização das Massas Cerâmicas                      | 73         |
| 4.3.1 – Caracterização mineralógica das massas cerâmicas       | 73         |
| 4.3.2 – Caracterização física das massas cerâmicas             | 78         |
| 4.4 – Comportamento de compactação da massa cerâmica RP1       | 87         |
| 4.5 – Secagem dos corpos cerâmicos                             | 94         |
| 4.6 – Análise microestrutural e de fases                       | 97         |
| 4.7 – Características dos corpos cerâmicos queimados           | 100        |
| <b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b>                                 | <b>108</b> |
| <b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>           | <b>111</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                              | <b>112</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|  | Página |
|--|--------|
| Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos de 2003 a 2006  | 3      |
| Figura 1.2 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos de 1998 a 2007   | 4      |
| Figura 2.1 – Estrutura cristalina da caulinita   | 10     |
| Figura 2.2 – Transformações polimórficas do quartzo  | 13     |
| Figura 2.3 – Efeito do teor de quartzo numa mistura de argilas   | 14     |
| Figura 2.4 - Estrutura cristalina da calcita   | 15     |
| Figura 2.5 – Efeito da adição de carbonato de cálcio numa mistura de argilas   | 16     |
| Figura 2.6 - Critérios de formulação de massas cerâmicas   | 17     |
| Figura 2.7 - Diagrama Triaxial para as Formulações   | 21     |
| Figura 2.8 – Corte Isotérmico a 1150 °C para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .                         | 22     |
| Figura 2.9 - Distribuição de tamanho de partículas de uma massa cerâmica para revestimento poroso e das matérias-primas que a compõe | 23     |
| Figura 2.10 - Evolução da atomização de um grão cerâmico   | 25     |
| Figura 2.11 - Esquema de preparação de massa cerâmica por via seca   | 26     |
| Figura 2.12 – Curvas de compactação de uma massa para revestimento poroso  | 27     |
| Figura 2.13 - Representação esquemática da aplicação dos vidrados com campânulas   | 29     |
| Figura 2.14 - Curva de queima do processo de monoqueima  | 31     |
| Figura 2.15 - Curvas de análise térmica simultânea (ATD e DTG) de uma massa para revestimento poroso                                 | 33     |
| Figura 2.16 – Curva de gresificação de uma massa para revestimento poroso  | 34     |
| Figura 2.17 – Curvas dilatométricas de massas para revestimento poroso de queima branca e vermelha                                   | 35     |
| Figura 2.18 – Retração linear e absorção de água das massas cerâmicas  | 37     |
| Figura 2.19 – Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas  | 38     |
| Figura 2.20 – Retração linear em função da temperatura   | 39     |
| Figura 2.21 – Absorção de água em função da temperatura  | 40     |
| Figura 2.22 – Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura.   | 40     |

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.23 - Curva de gresificação da massa cerâmica M2  | 42 |
| Figura 3.1 - Fluxograma geral dos procedimentos experimentais   | 45 |
| Figura 3.2 - Curvas projetadas para os ciclos térmicos utilizados.  | 55 |
| Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X da argila utilizada.  | 60 |
| Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do calcário utilizado   | 60 |
| Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X do quartzo utilizado  | 61 |
| Figura 4.4 – Curvas de ATG/DTG do calcário utilizado.   | 61 |
| Figura 4.5 – Triaxial cerâmico para as formulações.   | 70 |
| Figura 4.6 – Composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário SiO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CaO. | 71 |
| Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da massa cerâmica RP1.  | 73 |
| Figura 4.8 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) para as massas cerâmicas.  | 76 |
| Figura 4.9 – Curvas dilatométricas para as massas cerâmicas.  | 77 |
| Figura 4.10 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP1                                     | 79 |
| Figura 4.11 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP2                                     | 79 |
| Figura 4.12 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP3                                     | 80 |
| Figura 4.13 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP4                                     | 80 |
| Figura 4.14 – Distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas microgranuladas   | 81 |
| Figura 4.15 – Morfologia dos grânulos da massa RP2 para um aumento de 100 x   | 83 |
| Figura 4.16 – Morfologia dos grânulos da massa RP3 para um aumento de 100 x.  | 83 |
| Figura 4.17 – Morfologia dos grânulos da massa RP3 para um aumento de 200 x.  | 84 |
| Figura 4.18 - Curva da força aplicada em função do deslocamento do pistão   | 86 |
| Figura 4.19 – Massa específica a verde em função da pressão de compactação e da umidade de prensagem                                  | 87 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.20 – Diagramas de resposta de compactação para a massa cerâmica RP1                              | 89  |
| Figura 4.21 – Diagramas de taxa de compactação para a massa cerâmica RP1                                  | 90  |
| Figura 4.22 – Microestrutura do compacto verde a 3 MPa.   | 91  |
| Figura 4.23 - Microestrutura do compacto verde a 35 MPa.  | 92  |
| Figura 4.24 - Microestrutura do compacto verde a 60 MPa.  | 92  |
| Figura 4.25 – Massa específica das massas cerâmicas após secagem  | 94  |
| Figura 4.26 – Retração linear das massas cerâmicas após secagem   | 94  |
| Figura 4.27 – Difractogramas de raios-X para a massa cerâmica RP1   | 96  |
| Figura 4.28 – Difractogramas de raios-X para a massa cerâmica RP2   | 96  |
| Figura 4.29 – Difractogramas de raios-X para a massa cerâmica RP3   | 97  |
| Figura 4.30 – Difractogramas de raios-X para a massa cerâmica RP4   | 97  |
| Figura 4.31 – Morfologia das superfícies de fratura para a massa cerâmica RP1 em diferentes temperaturas. | 98  |
| Figura 4.32 – Curvas de gresificação para as massas cerâmicas preparadas.                                 | 104 |
| Figura 4.33 – Porosidade aparente em função da temperatura de queima.                                     | 104 |
| Figura 4.34 – Massa específica aparente em função da temperatura de queima.                               | 105 |



## LISTA DE TABELAS

|  | Página |
|--|--------|
| Tabela 1.1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a NBR 13818   | 2      |
| Tabela 2.1 - Composições químicas de massas para revestimento poroso   | 23     |
| Tabela 2.2 – Composição química média (FRX) de vidrados e engobes para revestimento poroso                           | 30     |
| Tabela 2.3 – Massas cerâmicas elaboradas   | 36     |
| Tabela 2.4 – Composições elaboradas (% em peso)  | 39     |
| Tabela 2.5 – Massas cerâmicas formuladas   | 41     |
| Tabela 2.6 – Propriedades tecnológicas das massas formuladas, em comparação com as especificações da norma NBR 13818 | 42     |
| Tabela 3.1 – Composições químicas fornecidas pelas empresas  | 49     |
| Tabela 3.2 – Massas cerâmicas formuladas   | 49     |
| Tabela 4.1 - Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas   | 62     |
| Tabela 4.2 – Limites de consistência de Atterberg da argila utilizada  | 63     |
| Tabela 4.3 – Composições químicas das matérias-primas utilizadas   | 63     |
| Tabela 4.4 – Óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}$                   | 68     |
| Tabela 4.5 – Óxidos majoritários para o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$                  | 69     |
| Tabela 4.6 – Composição química estimada das massas cerâmicas formuladas   | 72     |
| Tabela 4.7 – Frações granulométricas das massas cerâmicas preparadas   | 78     |
| Tabela 4.8 – Parâmetros físicos das massas cerâmicas microgranuladas   | 84     |
| Tabela 4.9 – Parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas   | 86     |
| Tabela 4.10 – Propriedades físicas dos corpos cerâmicos após secagem   | 93     |
| Tabela 4.11 – Propriedades físicas das peças cerâmicas queimadas   | 103    |

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

**DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PROCESSADAS POR VIA  
SECA COM MATÉRIAS-PRIMAS DO NORTE FLUMINENSE VISANDO  
APLICAÇÃO EM REVESTIMENTO POROSO**

**Sidnei Jose Gomes Sousa**

28 de Fevereiro de 2008

**Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda**

O Pólo ceramista do município de Campos dos Goytacazes – RJ, fabrica principalmente produtos de cerâmica vermelha/estrutural tais como blocos cerâmicos de vedação e telhas. O desenvolvimento de novos produtos cerâmicos de maior valor agregado tal como o revestimento poroso, utilizando matérias-primas regionais, é de fundamental importância para o crescimento da indústria cerâmica local e o desenvolvimento econômico da região. No presente trabalho, foram formuladas quatro massas cerâmicas, objetivando a obtenção de revestimento poroso base vermelha, utilizando uma argila amarela de Campos – RJ e um calcário de Italva – RJ. Foram também utilizados quartzo e caulim comerciais. As massas cerâmicas foram preparadas pelo processo via seca, microgranuladas, caracterizadas e conformadas por prensagem uniaxial e queimadas em seis temperaturas entre 1080 – 1180 °C, utilizando um ciclo de queima rápido (60 min). A análise qualitativa das fases formadas revelou que anortita, guelenita e mulita são as principais fases formadas após a queima. Estas fases são as principais responsáveis pelas propriedades físicas das peças queimadas. As especificações para revestimento poroso (absorção de água superior a 10 %) foram atingidas em diversas temperaturas. Além disso, os corpos cerâmicos apresentaram boa estabilidade dimensional durante a queima.

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

**DEVELOPMENT OF CERAMIC MASSES PREPARED BY DRY PROCESS WITH  
RAW MATERIALS FROM NORTH FLUMINENSE AIMING WALL TILE  
APPLICATION**

**Sidnei Jose Gomes Sousa**

February 28<sup>th</sup>, 2008

Advisor: José Nilson França de Holanda

The ceramic cluster existing in Campos –RJ County manufactures mainly red/structural ceramic products, such as brick and roofing tiles. The development of new ceramic products with high aggregate value, such as porous wall tile, using regional raw materials is very important for the local ceramic industry and regional economical development. In the present work, four ceramic pastes were formulated aiming to obtain red clay porous wall tiles using clay from Campos – RJ and calcareous from Italva – RJ. Were also used commercial quartz and kaolin. The pastes were prepared by dry process, characterized, micro granulated, compacted by uniaxial pressing and fired at six temperatures between 1080 – 1180 °C using a fast firing cycle (60 min). Qualitative phases analysis revealed that anorthite, gehlenite and mullite are the main phases formed after firing. These phases are the main responsible for the physical properties of the fired ceramic bodies. Specifications for porous wall tiles (water absorption greater than 10 %) have been achieved for various temperatures. Moreover, the ceramic bodies showed good dimensional stability during firing.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A produção de artefatos de argila é uma atividade tão natural e intuitiva para o Homem que, até mesmo as civilizações mais antigas já produziam cerâmicas, tal como podemos ver hoje em dia nos grandes museus do mundo. No entanto, as primeiras cerâmicas para revestimento arquitetônico só surgiram por volta de 500 anos a.C. e permaneceram, por séculos, como materiais de uso restrito devido ao seu elevado custo (Cerâmica Porto Ferreira, 2000). Durante o século XIX, a cerâmica para revestimento adquiriu maior projeção. Contudo, até a Segunda Guerra Mundial, ela se reduzia praticamente à produção dos chamados “azulejos de faiança”, em tamanhos de até 15 x 15 cm<sup>2</sup>, para parede, e os chamados “ladrilhos de terracota”, em tamanhos até 15 x 30 cm<sup>2</sup>, próprios para pavimentos. A partir dos anos cinqüenta do século XX, os ceramistas italianos impulsionaram o setor através de transformações nos processos produtivos e da criação de produtos com características inteiramente novas, desde a parede até o pavimento de grande resistência à abrasão, próprio para tráfego intenso.

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABC, 2008), os revestimentos cerâmicos, denominados também de placas cerâmicas, são peças impermeáveis usadas na construção civil para o revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas. Estas placas são constituídas normalmente por um suporte, de natureza argilosa e porosidade variável, podendo ou não ter um recobrimento de natureza essencialmente vítrea.

Atualmente, a produção de revestimentos cerâmicos se caracteriza pela ampla diversidade tanto em suas formas (quadradas, retangulares ou ortogonais) e dimensões (compreendidas entre 10 x 10 e 60 x 120 cm<sup>2</sup>), como em suas características técnicas (absorção de água, resistência mecânica e resistência à abrasão do vidro) e decorativas. Esta ampla variedade está condicionada pelas múltiplas utilidades destes produtos e seus variados locais de instalação. Os usos dos revestimentos cerâmicos são, dentre outros, os seguintes:

- Revestimento interior de residências (cozinhas, banheiros, etc.)
- Pavimento interior de residências
- Revestimento exterior (fachadas)
- Pavimento exterior
- Pavimentos e revestimentos em locais públicos (hospitais, escolas, etc.)

- Pavimentos e revestimentos diversos (piscinas, indústrias, etc.)

Os revestimentos cerâmicos são classificados em vários grupos, dependendo do método de fabricação e da capacidade de absorção de água do produto acabado, conforme a Tabela 1.1 (ABNT, 1997). O método de fabricação por prensagem é o responsável pela maior parte da produção nacional e o método por extrusão, entre 2 e 3 %. Quanto aos outros métodos de fabricação pode-se dizer que quando a ISO 13006 estava em elaboração (1985-1993) havia ainda no mercado azulejos produzidos por colagem que, no entanto, não resistiu à evolução tecnológica dos prensados e desapareceu.

**Tabela 1.1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo a NBR 13818 (ABNT, 1997).**

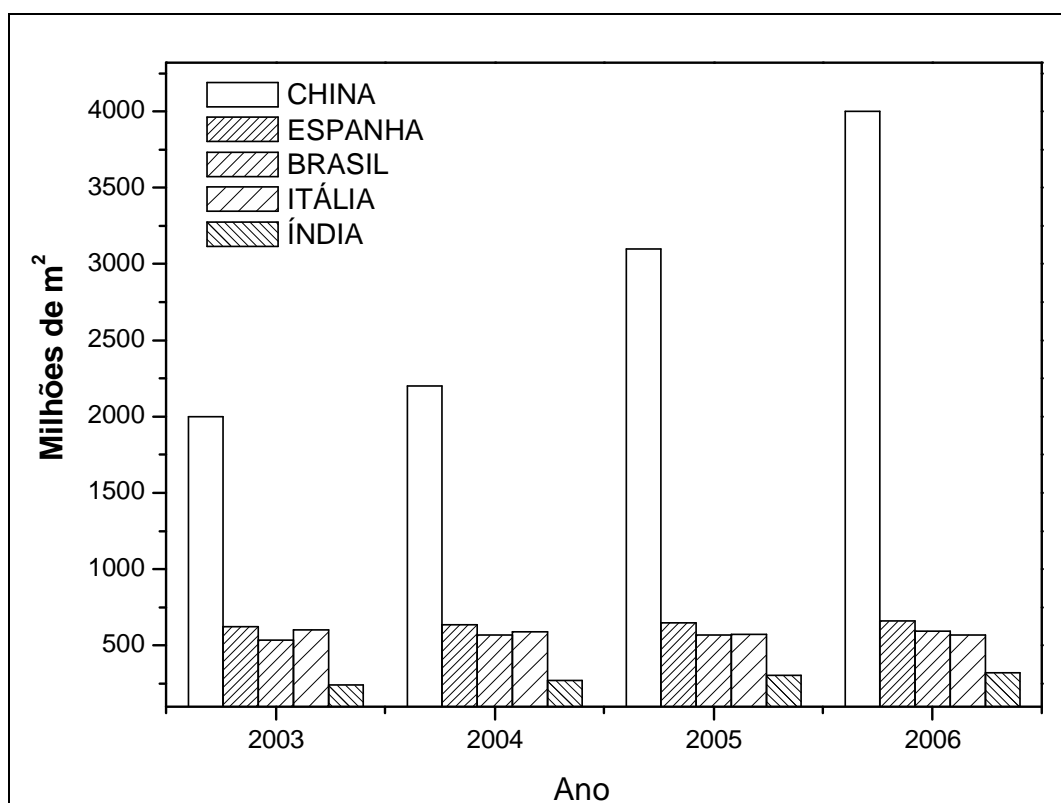
| Grupos |     | AA (%)                  | Método de Fabricação |                |             | Denominação usual |
|--------|-----|-------------------------|----------------------|----------------|-------------|-------------------|
|        |     |                         | Extrusão<br>A        | Prensagem<br>B | Outros<br>C |                   |
| I      | Ia  | $AA \leq 0,5$           | AI                   | Bla            | CI          | Porcelanato       |
|        | Ib  | $0,5 \leq AA \leq 3,0$  |                      | Blb            |             | Grês              |
| II     | IIa | $3,0 \leq AA \leq 6,0$  | IIa                  | BIIa           | CII         | Semi-grês         |
|        | IIb | $6,0 \leq AA \leq 10,0$ | IIb                  | BIIb           |             | Semi-poroso       |
| III    |     | $AA > 10$               | IIIc                 | BIII           | CIII        | Poroso            |

AA = absorção de água

Os reflexos dessa revolução tecnológica foram bastante significativos particularmente para o Brasil. A indústria cerâmica brasileira tem hoje grande importância para a economia do país com uma participação no PIB (produto interno bruto) da ordem de 1 %. O segmento de revestimentos cerâmicos é um dos mais importantes com cerca de 120 unidades industriais instaladas principalmente no sul e sudeste. A produção está concentrada principalmente nos estados de São Paulo e Santa Catarina. No entanto, deve-se destacar que existem fábricas instaladas no estado do Espírito Santo e mais recentemente uma tendência de instalação de fábricas em estados do nordeste como Rio Grande do Norte, Pernambuco e Bahia (ANFACER, 2008).

A produção brasileira é atualmente a terceira maior do mundo com cerca de 594 milhões de m<sup>2</sup>/ano e o Brasil é o quarto maior exportador com cerca de 114

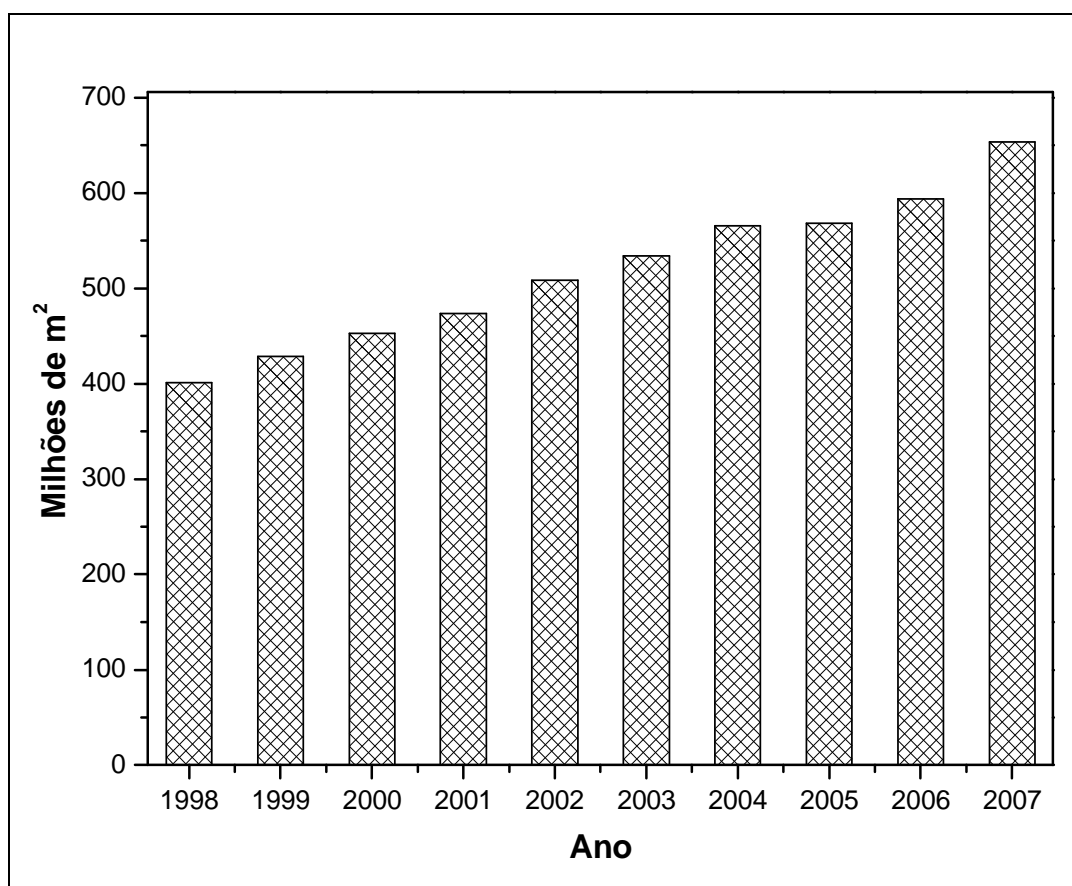
milhões de m<sup>2</sup>/ano, com faturamento da ordem de U\$ 2,3 bilhões e um mercado interno de 485 milhões de m<sup>2</sup>/ano. A Figura 1.1 (ANFACER, 2007) apresenta os principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos de 2003 a 2006. Embora a China apareça como maior produtora mundial, praticamente toda sua produção é consumida pelo mercado interno. O que nos leva a uma reflexão sobre sua participação nas estatísticas. Com relação ao mercado interno do Brasil, o atual consumo per capita é relativamente pequeno (2,4 m<sup>2</sup>/habitante) embora exista uma alta demanda interna. Além disso, o déficit habitacional é estimado em cerca de seis milhões de moradias. Isto indica que o Brasil provavelmente será o maior produtor mundial até o final da década.



**Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos de 2003 a 2006 (ANFACER, 2008).**

O setor de revestimentos cerâmicos é abordado com maior destaque em relação aos outros setores da indústria cerâmica por se tratar de um segmento em expansão. A Figura 1.2 (ANFACER, 2008) mostra a evolução da produção brasileira de revestimentos cerâmicos de 1998 a 2007. Este elevado volume de crescimento reflete as potencialidades de expansão do setor brasileiro de revestimentos cerâmicos.

O estado do Rio de Janeiro com cerca de 14 milhões de habitantes e área de aproximadamente 44 mil km<sup>2</sup> é o segundo maior estado em desenvolvimento industrial (SEBRAE, 2008) e dispõe de extensas reservas de matérias-primas argilosas. O parque cerâmico fluminense é constituído por mais de 300 empresas (predominantemente micro e pequenas) espalhadas por todo estado com destaque para os municípios de Itaboraí e Rio Bonito (região metropolitana), passando por Três Rios e Paraíba do Sul (região do médio Paraíba) e chegando até Campos dos Goytacazes (região Norte).



**Figura 1.2 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos de 1998 a 2007 (ANFACER, 2008).**

O principal pólo produtor está em Campos dos Goytacazes, com cerca de 140 cerâmicas produzindo cinco milhões de tijolos/dia, gerando cinco mil empregos diretos e quinze mil indiretos (estimativa do Sindicato dos Ceramistas). Hoje oferecem um material de qualidade ainda inferior, buscando uma série de ações integradas para apoiar o desenvolvimento do setor, principalmente no que diz respeito à tecnologia de extração e beneficiamento, visando melhoria de qualidade,

novos produtos e busca de novos mercados, agregando valor ao produto, à semelhança dos processos que ocorreram em Santa Gertrudes e Itu (São Paulo). Estas matérias-primas argilosas têm sido extensivamente estudadas do ponto de vista físico, químico e mineralógico para sua aplicação como produtos de cerâmica vermelha. Como já citado, o setor de revestimentos cerâmicos possui grande importância na economia brasileira por se tratar de um segmento dinâmico com amplas perspectivas de se tornar bastante competitivo no mercado internacional. Mesmo havendo um grande interesse comercial, muito poucas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para o desenvolvimento deste tipo de produto cerâmico utilizando matérias-primas do estado do Rio de Janeiro especialmente com relação ao revestimento poroso, foco deste trabalho. Por estas razões, se fez necessária uma investigação mais aprofundada destas matérias-primas para a fabricação deste tipo de produto.

As principais justificativas para a realização deste trabalho são enumeradas a seguir:

- I. O pólo ceramista instalado no município de Campos dos Goytacazes-RJ, apesar de ser o maior do Brasil e o mais importante do estado do Rio de Janeiro com cerca de 35 % das empresas e 35 % da produção, fabrica somente produtos de cerâmica vermelha, principalmente blocos cerâmicos de vedação, tijolos, telhas e pisos rústicos. Dessa maneira, o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos e de maior valor agregado, tal como o revestimento poroso é de fundamental importância para o crescimento da indústria cerâmica local e o desenvolvimento econômico da região.
- II. A disponibilidade de gás natural beneficiou fortemente a indústria cerâmica local. Diversas empresas da região já dispõem de gás natural como combustível de seus fornos. Isto permite não somente uma queima mais homogênea das peças, como também que se atinjam temperaturas mais elevadas normalmente exigidas para a produção de cerâmica para revestimento.
- III. Apesar do elevado volume de crescimento que tem experimentado a produção brasileira de revestimentos cerâmicos, existe ainda uma deficiência de conhecimentos científicos e tecnológicos e uma escassez de literatura sobre revestimento cerâmico poroso que tragam um profundo entendimento sobre as características das matérias-primas existentes, as transformações físicas e químicas que estas sofrem durante todo o processo produtivo, o comportamento



de sinterização e as fases cerâmicas formadas no produto final. A literatura existente está baseada principalmente em formulações européias, sobretudo de países como Itália e Espanha considerados líderes em produção e qualidade de seus produtos. Sendo assim, o desenvolvimento de massas cerâmicas para a fabricação de revestimento poroso (classe BIII) adequada à realidade regional, é de alto interesse técnico-científico e econômico.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por objetivo principal o desenvolvimento de massas cerâmicas processadas por via seca para revestimento poroso (classe BIII), apresentando valores de absorção de água entre 10 e 20 % e uma retração linear de queima inferior a 1,5 % a partir de matérias-primas cerâmicas do Norte Fluminense. Além disso, foram objetivos específicos deste trabalho:

- i. O estudo das características físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas empregadas, visando seu uso em revestimento cerâmico poroso.
- ii. A Formulação de massas cerâmicas para revestimento poroso utilizando-se destas matérias-primas.
- iii. A caracterização física, química e mineralógica das massas cerâmicas formuladas.
- iv. O estudo do comportamento térmico das massas cerâmicas.
- v. A determinação das propriedades físicas dos corpos cerâmicos elaborados.
- vi. A avaliação estrutural e microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizados.

O Capítulo 2 apresenta uma abordagem das principais matérias-primas e composições para revestimento poroso, incluindo as principais rotas de processamento bem como as transformações térmicas sofridas pelas massas cerâmicas. O Capítulo 3 apresenta as matérias-primas e os procedimentos experimentais empregados na execução deste trabalho. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. No Capítulo 5 são enumeradas as conclusões que puderam ser tiradas a partir dos resultados obtidos e é apresentada uma série de sugestões para trabalhos posteriores. Ao final do trabalho, são registradas as referências bibliográficas consultadas e citadas.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Revestimentos Cerâmicos Porosos

De acordo com a norma técnica NBR 13818 (ABNT, 1997), os revestimentos fabricados por prensagem e adequados para fixação em parede (azulejos) pertencem especificamente ao grupo BIII. Tais produtos são usados geralmente no revestimento de interiores residenciais. Em geral, a este tipo de revestimento são atribuídas as seguintes características (Zauberas e Riella, 2000; Oliveira, 2000):

- i. Máxima estabilidade dimensional durante a queima, com valor de retração linear de queima inferior a 1,5 %
- ii. Porosidade aberta (medida como absorção de água) compreendida entre 10 e 20 %
- iii. Tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 12 MPa (placas com espessura superior ou igual a 7,5 mm) ou igual ou superior a 15 MPa (placas com espessura inferior a 7,5 mm).

A elevada porosidade do suporte cerâmico lhe proporciona uma boa aderência ao fixá-lo e um menor peso por metro quadrado. Além disso, facilita o acesso de água em seu interior ou por adsorção de umidade do ambiente ou por sucção de água durante ou após sua colocação.

Durante os anos 60 e 70 do século XX os formatos produzidos pelo processo de queima tradicional eram os de 15 x 15 cm<sup>2</sup> e 20 x 20 cm<sup>2</sup>. Com a evolução tecnológica dos processos de queima (biqueima rápida e monoqueima rápida) as dimensões foram sendo adaptadas a formatos maiores tais como o de 25 x 33 cm<sup>2</sup>, 33 x 45 cm<sup>2</sup> e até mesmo o de 40 x 60 cm<sup>2</sup>. A produção dos grandes formatos é muito demorada e, nesse caso, a maioria dos produtos é considerada exclusiva.

A qualidade de uma superfície revestida está relacionada com a uniformidade dos azulejos empregados, tanto no que se refere a suas dimensões quanto ao seu aspecto (tonalidade cromática e planaridade). Por esse motivo, todas as diferenças de dimensões entre as peças que de algum modo alterem ou dificultem a harmonia do desenho e a planaridade da superfície recoberta, prejudicando o efeito visual do conjunto, são considerados defeitos, tais como desigualdade de tamanhos, falta de

ortogonalidade ou falta de retineidade nos cantos ou lados da peça. A falta de uniformidade cromática das peças, assim como a presença de outros defeitos superficiais do vidrado (manchas) também reduz a qualidade da superfície revestida.

As propriedades químicas são referentes à superfície dos revestimentos, que não devem apresentar variações no seu aspecto pela ação de produtos químicos de uso doméstico. Os revestimentos porosos devem também ser resistentes a agentes corantes, e é imprescindível que estes agentes sejam totalmente eliminados com água ou detergentes (Escardino, 1993).

## **2.2 – Matérias-Primas para Revestimento Poroso**

Conforme uma classificação comercial as massas cerâmicas adequadas para a produção de revestimento poroso podem ser distinguidas em vermelhas e brancas. Em ambos os casos as matérias-primas utilizadas são constituídas por duas tipologias fundamentais:

- Matérias-primas plásticas (argilosas)
- Matérias-primas não plásticas (desplastificantes)

Existe na literatura um vasto material bibliográfico descrevendo composições típicas para revestimento poroso produzidas na Itália e Espanha, porém pouco material sobre as formulações nacionais. Considerando que certas matérias-primas europeias não são encontradas no Brasil, é um fato comum industrialmente, a adaptação das formulações europeias para as matérias-primas nacionais (Zauberas e Riella, 2000).

As matérias-primas utilizadas na produção de revestimento poroso devem conter argilominerais caulinita e illita e os minerais não plásticos como feldspatos, carbonatos, talco e quartzo. As massas cerâmicas nacionais possuem em sua formulação principalmente caulinita, illita, calcita, dolomita, feldspato sódico ou potássico, talco e quartzo. A proporção entre os minerais presentes nas massas é a principal responsável pelas fases cerâmicas formadas na queima do revestimento, além das condições de queima (temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera do forno) e do tamanho das partículas no produto a verde. Conseqüentemente, junto às

condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente a propriedade do produto acabado (Barba *et al.*, 2002).

### 2.2.1 – Matérias-primas plásticas

As matérias-primas consideradas plásticas são tidas como aquelas que conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como plasticidade (trabalhabilidade), resistência mecânica a cru, e no tratamento térmico (sinterização), estrutura e cor (Motta *et al.*, 2002). As principais matérias-primas plásticas utilizadas em revestimentos cerâmicos porosos são argilas (de queima branca ou vermelha) e os caulins.

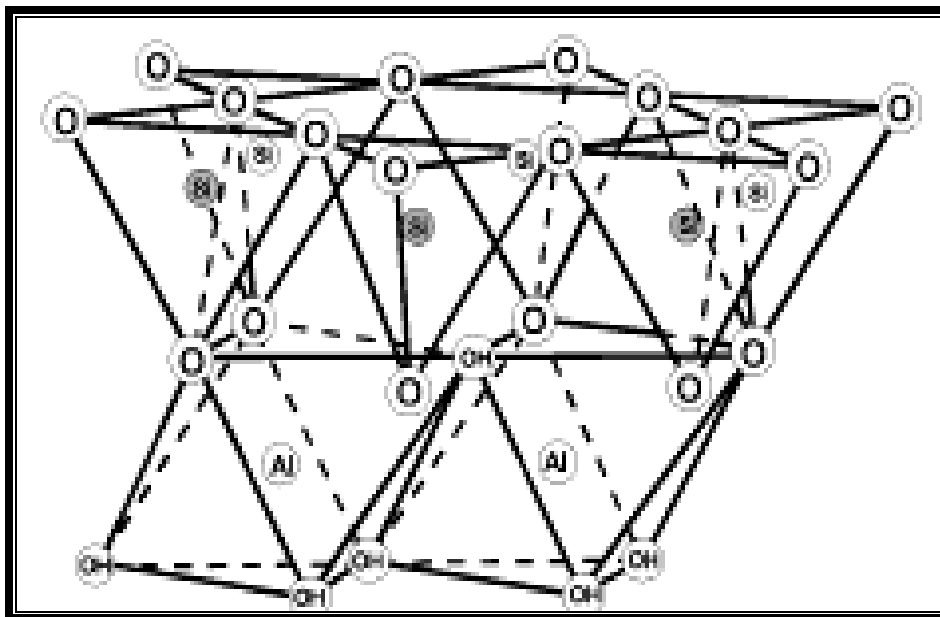
Plasticidade de uma matéria-prima cerâmica está relacionada à propriedade desse material de mudar sua forma sem ruptura, sob a ação de uma força externa, bem como retenção da nova forma após a retirada da força (Santos, 1989). Neste sentido o termo “trabalhabilidade” pode ser usado como sinônimo de plasticidade.

#### Argilas

Do ponto de vista da tecnologia cerâmica (Verdusch, 1995), a argila é definida como uma rocha finamente dividida, com elevado teor de partículas com diâmetro equivalente inferior a 2  $\mu\text{m}$ , constituída em grande parte por argilominerais, podendo conter impurezas e minerais acessórios não plásticos e finamente divididos como quartzo, carbonatos, feldspatos e micas. É também comum a presença de certo teor de matéria orgânica que também é considerada como impureza. As argilas são de natureza e origem muito variáveis, apresentando, portanto, características e propriedades bem distintas (Santos, 1989). Na fabricação de revestimentos cerâmicos, onde as matérias-primas estratégicas são as argilas, os argilominerais de maior interesse são a illita e a caulinita.

A caulinita se apresenta com um empilhamento regular de uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  e de uma folha octaédrica de hidróxidos de alumínio  $(\text{Al}_2(\text{OH})_6)$ , ligados entre si por um íon de oxigênio. A Figura 2.1 (Lemes *et al.*, 2003) mostra a estrutura cristalina da caulinita. Sua fórmula estrutural é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de composição em peso:  $\text{SiO}_2 = 46,54\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$  e  $\text{H}_2\text{O} =$

13,96%. Sua característica durante a queima é a formação de uma fase líquida bem gradual, sendo assim uma ampla faixa de queima pode ser obtida.



**Figura 2.1 – Estrutura cristalina da caulinita (Lemes *et al.*, 2003).**

A illita apresenta empilhamento regular de duas folhas tetraédricas de SiO<sub>4</sub> e uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio. No caso da illita, ocorre uma maior substituição isomórfica do alumínio por silício, e existe um cátion neutralizante de potássio entre as camadas. Pode ocorrer uma eventual substituição do alumínio por ferro e magnésio como cátion octaedral. Sendo assim, a illita apresenta um comportamento mais fundente que a caulinita com formação de uma fase líquida mais abundante e de forma mais rápida (Santos, 1989).

Dentre as impurezas mais comuns nas argilas usadas na fabricação de revestimentos cerâmicos, destacam-se (Sánchez *et al.*, 1996) os sais solúveis (Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), matéria orgânica, e outros tipos de impurezas tais como calcita, dolomita, pirita, carbono e biotita.

Os sais solúveis, provenientes de matéria-prima, gases de combustão e água, dentre os mais comuns estão os sulfatos (Na, K, Ca, Mg, F), carbonatos e nitratos alcalinos. O principal defeito causado por eles é eflorescência. Eflorescências são depósitos salinos que aparecem na superfície dos produtos queimados (Albaro, 1991).

Carbonato de cálcio não é considerado impureza no caso de revestimentos porosos, pois ele regula a porosidade bem como atua na diminuição da expansão térmica por umidade (Beltrán *et al.*, 1988).

Em pavimentos gresificados o carbonato de cálcio é indesejável em percentuais superiores a 3 % e em temperaturas superiores a 1100 °C, pois o óxido de cálcio (CaO), produto de sua decomposição, fornece formação de fase líquida de forma brusca provocando assim elevada retração e deformação das peças.

A matéria orgânica presente nas argilas normalmente está na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. O linhito se origina da decomposição de matéria vegetal, em geral da madeira que é constituída de ceras, resinas, celulose, hemicelulose e lignina.

As ceras são constituídas por ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, álcoois superiores e hidrocarbonetos. O ácido húmico é uma substância que contém grupos carboxílicos e recebe este nome porque foi extraído pela primeira vez do húmus do solo (Santini *et al.*, 1962).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos em que se utiliza ciclo rápido de queima, o percentual máximo de matéria orgânica recomendado é inferior a 0,1 %, no caso de pavimentos gresificados, e inferior a 0,2 % para revestimento poroso.

Caso estes percentuais não sejam obedecidos pode ocorrer um tipo de defeito denominado de “coração negro” que são fases vítreas de coloração que varia de verde escuro a negra proveniente da reação da sílica e alumina presentes nos argilominerais com compostos de ferro na sua forma reduzida (Albaro, 1991).

## **Caulins**

O caulim é uma rocha que normalmente se apresenta com uma coloração branca e percentual de material argiloso caulínico superior a 15 %. Os caulins apresentam partículas mais grossas e estruturas cristalinas menos degradadas que as argilas por pertencerem a diferentes origens geológicas. Os minerais que geralmente estão presentes no caulim bruto são o quartzo, feldspatos e a mica. Após serem beneficiados os caulins apresentam percentual de caulinita superior a 80 % (Barba *et al.*, 2002).

Os caulins se aplicam em diversos segmentos industriais sendo mais comum sua utilização na indústria do papel, petroquímica e até metalúrgica. Na fabricação

de revestimentos cerâmicos o caulim é utilizado para dar brancura e aumentar a temperatura de queima. Possuem menos plasticidade que as argilas, sendo mais utilizado no processamento de revestimento poroso de cor branca e grês porcelanato.

### **2.2.2 – Matérias-primas não plásticas**

As matérias-primas não plásticas são aquelas que atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem, e na fase de tratamento térmico (queima), quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações físico-químicas, deformações e a densificação.

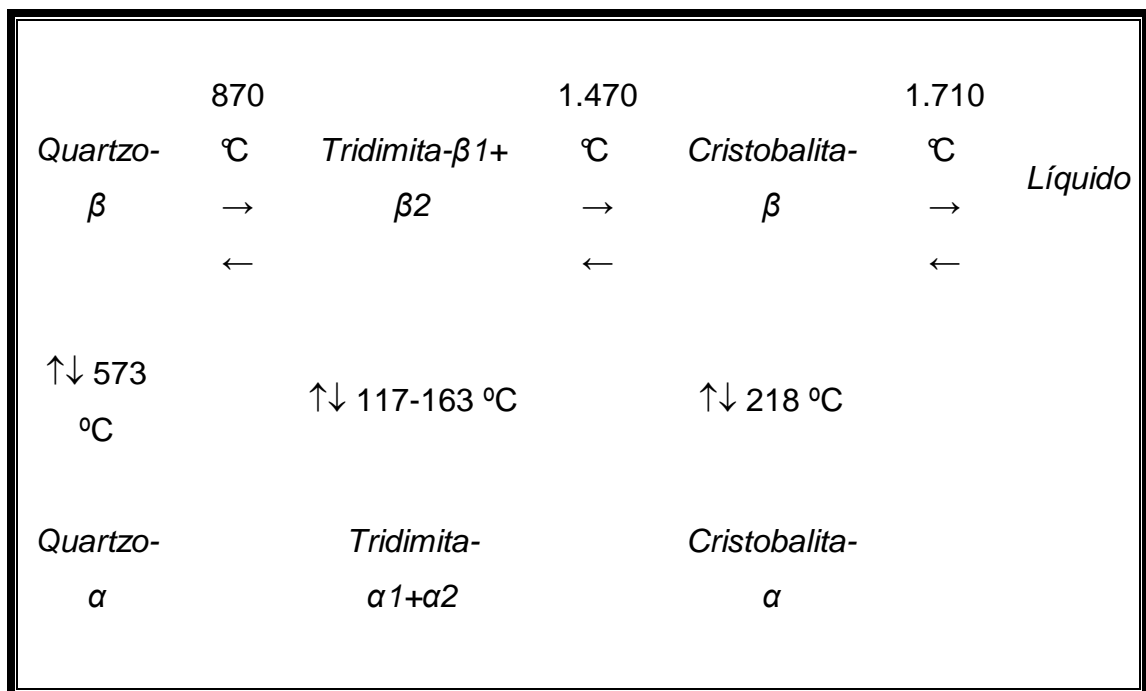
Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não plásticos são ainda qualificados de inertes e fundentes (Motta *et al.*, 2002). As principais matérias-primas não plásticas utilizadas em revestimentos cerâmicos porosos são o quartzo e os carbonatos (cálcio e magnésio).

#### **Quartzo**

O quartzo, forma alotrópica do composto  $\text{SiO}_2$  (sílica) na temperatura ambiente, é uma matéria-prima abundante na crosta terrestre. Porém, apresenta restrições quanto ao seu uso industrial (Schneider, 1991). Isto se dá porque a sílica apresenta modificações polimórficas ao longo da faixa de temperatura de processamento dos produtos cerâmicos, inclusive produtos de cerâmica vermelha e revestimentos cerâmicos. Estas modificações alotrópicas são acompanhadas por alterações na estrutura cristalina e conseqüentemente, na massa específica do material. Além disso, a temperatura de algumas destas transformações pode ser alterada com a presença de impurezas. A Figura 2.2 (Barba *et al.*, 2002) mostra as transformações polimórficas sofridas pelo quartzo com a temperatura.

Numa massa cerâmica a sílica diminui a retração de secagem e queima, diminui o tempo de secagem, aumenta o coeficiente de dilatação do corpo cerâmico, diminui a resistência do corpo cerâmico a seco e às vezes pode aumentar a refratariedade (Beltrán *et al.*, 1996). O quartzo aumenta a tenacidade à fratura da matriz cerâmica por mecanismo de deflexão de trincas. Isto ocorre justamente pelo

enfraquecimento da interface quartzo – matriz cerâmica. Se a sílica for utilizada em quantidades excessivas (acima de 20% em massa) podem ocorrer trincas no corpo cerâmico, sobretudo na fase de resfriamento, devido a tensões produzidas pela transformação do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$  que ocorre a uma temperatura de 573 °C. A reatividade do quartzo livre com relação aos óxidos presentes na massa é considerada modesta já que a granulometria deste geralmente é grossa e os ciclos de queima atuais são rápidos (Oliveira, 2000).



**Figura 2.2 – Transformações polimórficas do quartzo (Barba *et al.*, 2002).**

A Figura 2.3 (Barba *et al.*, 2002) mostra o efeito da ação de diferentes proporções de quartzo numa mistura de argilas sem carbonatos. Observa-se que, a temperaturas inferiores a 1100 °C, tanto a retração linear como a absorção de água diminuem com o aumento do percentual de quartzo. Este comportamento está relacionado ao aumento da compacidade da mistura. Por outro lado, a temperaturas superiores a 1100 °C a composição com maior teor de quartzo adicionado (20% de SiO<sub>2</sub>) dá lugar à peças com porosidade mais elevada, como consequência do incremento da refratariedade que origina este material.



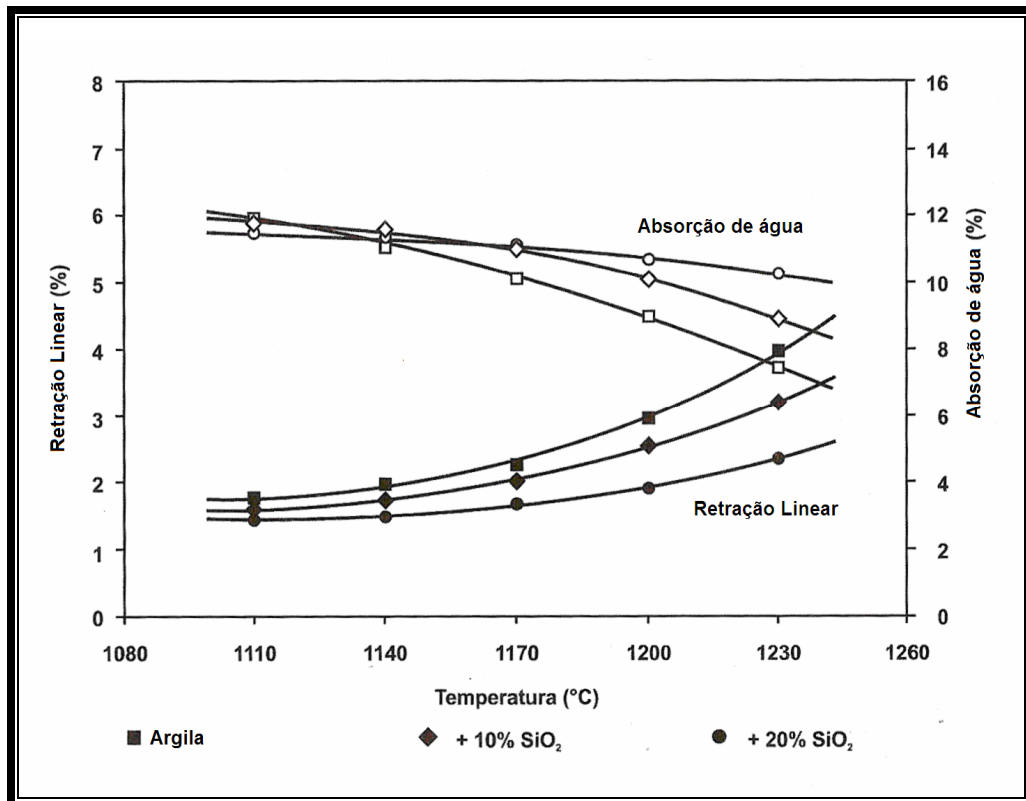


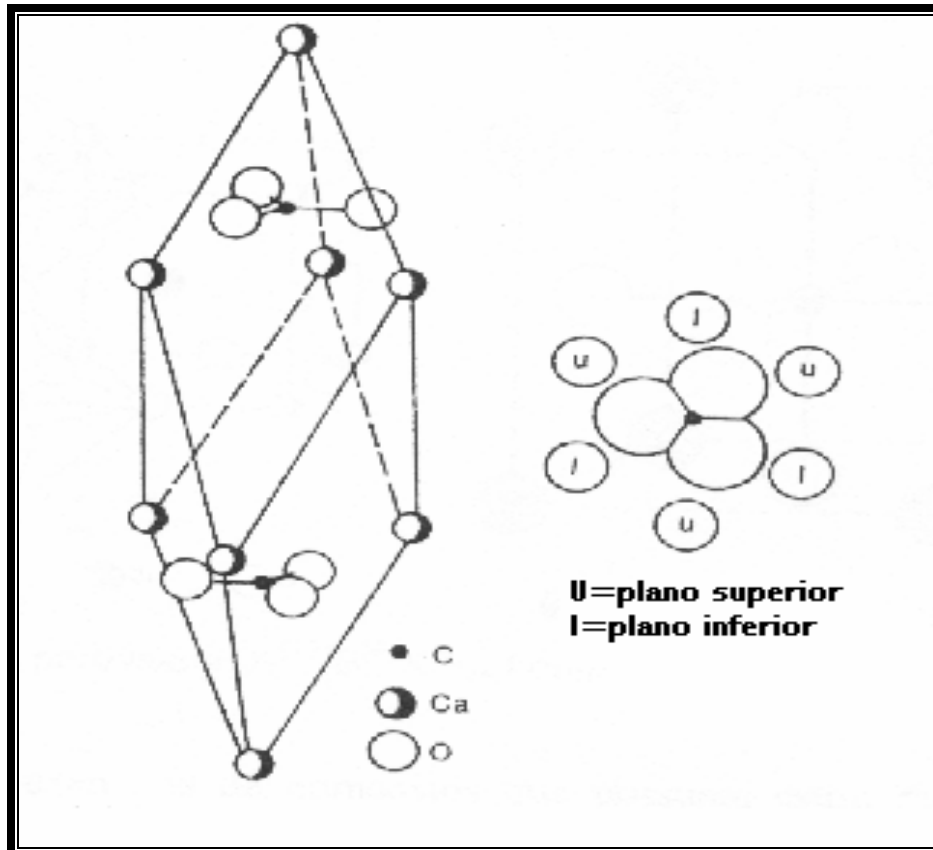
Figura 2.3 – Efeito da adição de quartzo numa mistura de argilas (Barba *et al.*, 2002).

### Carbonatos

Calcita (carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita (carbonato de cálcio e magnésio -  $\text{MgCa}(\text{CO})_3$ ) são os constituintes fundamentais de rochas sedimentares carbonatadas, são abundantes na crosta terrestre (Barba *et al.*, 2002). A Figura 2.4 (Richerson, 1992) apresenta a estrutura cristalina da calcita. São matérias-primas fundamentais nas massas de revestimento poroso. A adição de calcita numa massa cerâmica ou até mesmo a utilização de argilas carbonáticas promovem uma ação branqueante, regula a porosidade, promove ampla faixa de temperatura de queima, aumenta o coeficiente de dilatação térmica e diminui a expansão por umidade das peças. Isto ocorre devido à formação de fases cristalinas na temperatura de queima geralmente utilizada com pouca formação de fase líquida.

A Figura 2.5 (Barba *et al.*, 2002) mostra o efeito da adição de carbonato de cálcio numa mistura de argilas. Como pode ser observado, um incremento no percentual de carbonatos adicionado provoca um aumento da absorção de água e retarda o início da sinterização por fase líquida e diminuição da retração linear.

Granulometrias mais finas favorecem as reações de síntese com fragmentos de materiais argilosos residuais, especialmente sílica amorfa, tornando-se possível a formação de novos compostos cristalinos a temperaturas superiores a 900 °C.



**Figura 2.4 – Estrutura cristalina da calcita (Richerson, 1992).**

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



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 (silicatos e alumino silicatos) estáveis frente à ação da umidade (Ferrari *et al.*, 2000).

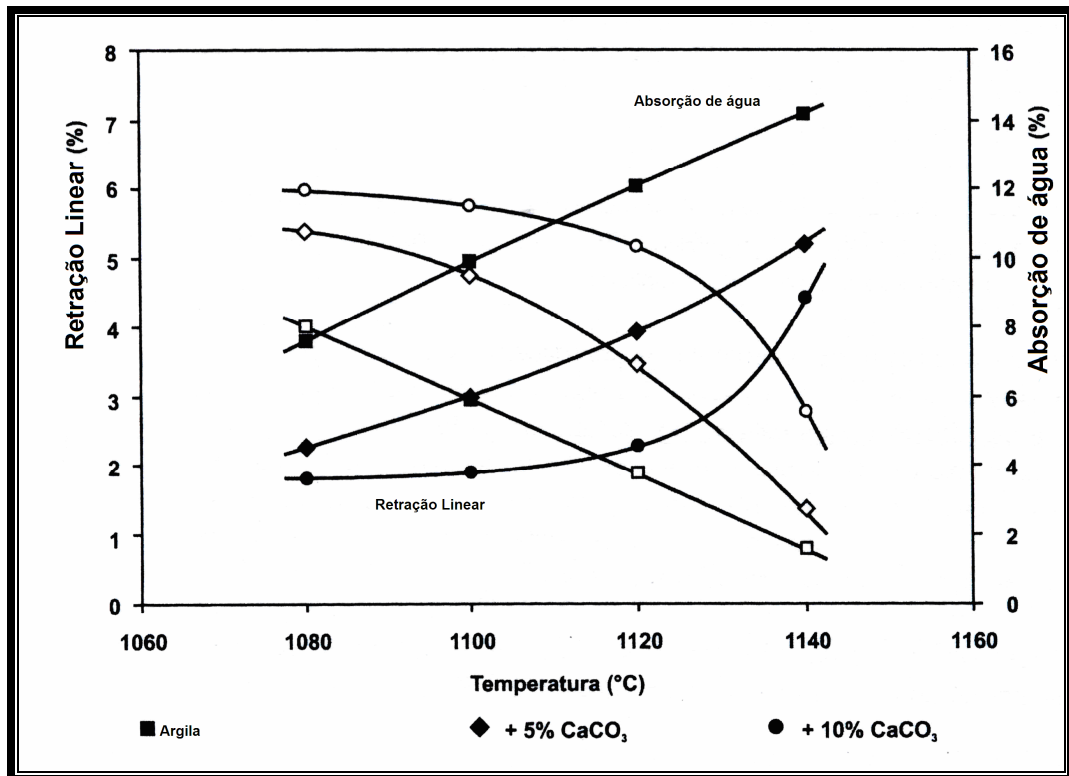


Figura 2.5 – Efeito da adição de carbonato de cálcio numa mistura de argilas (Barba *et al.*, 2002).

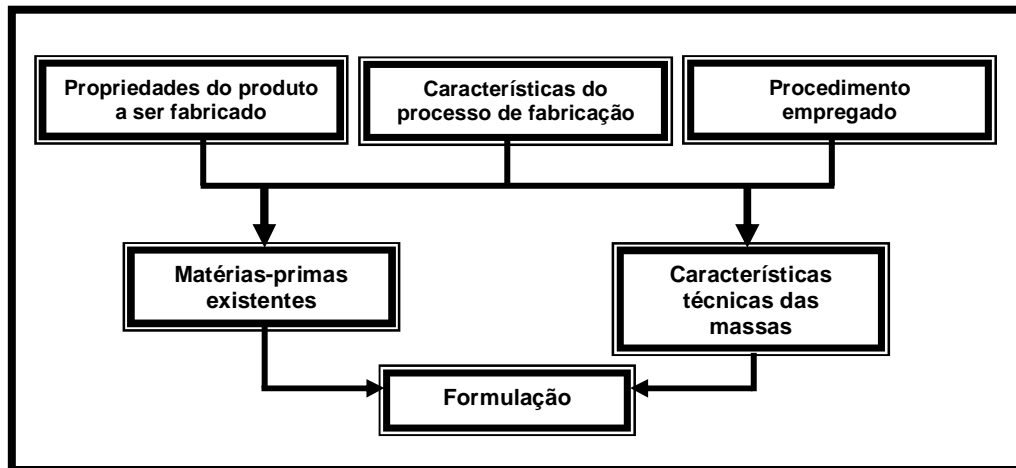
### 2.3 - Formulação de Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso

A formulação de massas cerâmicas é uma etapa complexa 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 cerâmica deve-se inicialmente atender a alguns critérios de formulação (Sánchez e Monfort, 2003).

1) Produto requerido:

- Pavimento gresificado (queima vermelha ou branca).
- Revestimento poroso (queima vermelha ou branca).
- Porcelanato.

2) Formulação da composição conforme mostra a Figura 2.6 (Sánchez e Monfort, 2003).



**Figura 2.6 – Critérios de formulação de massas cerâmicas (Sánchez e Monfort, 2003).**

Na Figura 2.6 verifica-se que, após estabelecer as propriedades do produto a fabricar, as características do processo de fabricação, e o processo empregado, analisam-se as matérias-primas à disposição, faz-se um estudo das características das massas e, formula-se. No caso do revestimento poroso alguns critérios específicos são estabelecidos:

- a) Moderada densidade aparente a seco:  $> 1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- b) Baixa expansão após a prensagem da massa e baixa retração após secagem:
  - Expansão após prensagem:  $< 0,6 \%$ .
  - Retração por secagem:  $< 0,2 \%$ .
- c) Elevada resistência mecânica a seco:  $> 3 \text{ MPa}$ .
- d) Ausência de impurezas.
- e) Baixa retração linear por queima:  $< 1,5 \%$
- f) Baixa expansão por umidade:  $< 1,0 \%$
- g) Pouca formação de fase vítrea nas temperaturas de trabalho
  - Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1120 – 1150

Um parâmetro importante na formulação das massas para revestimentos porosos é a composição de partida. Introduzindo carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) na composição de partida se consegue uma adequada porosidade do suporte queimado e se reduz também a retração das peças durante o processo de queima. Além disso, durante a queima, os óxidos de

cálcio (CaO) e magnésio (MgO), procedentes da decomposição dos carbonatos, reagem com as fases amorfas resultantes da desidratação dos minerais argilosos formando aluminossilicatos de cálcio e magnésio que são estáveis frente à ação da umidade (Chiari *et al.*, 1996).

Normalmente quanto maior o conteúdo de carbonato de cálcio da composição de partida e mais refratários são os minerais presentes na mesma, menor é a variação da retração linear e da absorção de água, com a temperatura no intervalo próximo a temperatura máxima de queima. O conteúdo de carbonatos recomendável na composição de partida varia de 10 a 16 % (Escardino, 1993). Se for inferior a este valor a proporção de fases cristalinas formadas durante a queima será muito baixa, o que faz com que a peça apresente uma retração superior a desejável. Além disso, o produto irá apresentar uma capacidade de hidratação muito maior do que o esperado, ocorrendo expansão por umidade (Marino e Boschi, 1998). Se for superior, as propriedades mecânicas são prejudicadas porque nesse caso a porosidade da peça será excessiva. Além do mais, a decomposição dos carbonatos durante a etapa de aquecimento seria incompleta devido aos ciclos de queima empregados atualmente serem muito rápidos.

Se a composição de carbonatos utilizada é adequada para que haja pouca retração durante a queima, as diferenças de compactação que podem aparecer na peça prensada por flutuações na pressão (gradientes de pressão) ou umidade da peça prensada alteram pouco o tamanho das peças. Nestas composições, uma variação na densidade aparente de  $0,05 \text{ g.cm}^{-3}$ , equivalente a uma alteração da pressão de compactação em torno de 5 MPa conduz a uma modificação da retração de apenas 0,1 %. As composições utilizadas para a fabricação de revestimentos porosos variam em função da cor que se deseja ao suporte.

Para a fabricação de suporte de queima vermelha se utiliza geralmente, como matéria-prima, uma mistura de argilas naturais que contém óxido de ferro em proporções que variam de 4 a 8 % (%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em peso), e quantidades de quartzo e carbonatos variáveis, até se conseguir as propriedades desejadas. Para a obtenção de suportes de queima branca são utilizadas misturas de argilas de baixo conteúdo de ferro. Utilizam-se carbonatos de cálcio para que a peça queimada se apresente com a porosidade desejada e que as fases cristalinas sejam formadas em proporções adequadas. Em alguns casos se introduz caulim em proporções

variáveis, para conseguir o grau de brancura desejado no suporte (Escardino, 1993; Chiari, *et. al*, 1996).

Após a caracterização individual das matérias-primas são formuladas as massas cerâmicas. As formulações são feitas combinando-se os métodos matemático e geométrico para formulação de materiais cerâmicos (Morelli, 2000).

### **Formulação das Massas Cerâmicas pelo Método Matemático**

Este método é utilizado para resolver sistemas lineares de equações cujas incógnitas são justamente as proporções, de cada matéria-prima, que irão compor as massas cerâmicas. Os procedimentos adotados são os seguintes:

- Primeiramente, os resultados das composições químicas das matérias-primas são aproximados a 100 % como se houvesse somente os óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO. Em formulação de massas cerâmicas para revestimento poroso estes são os óxidos majoritários e de maior interesse. Para as massas de coloração vermelha o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também é levado em consideração.
- A composição química desejada deverá ser baseada em composições químicas de massas cerâmicas para revestimento poroso encontradas na literatura. Estas composições são aproximadas a 100 % como se só houvesse os óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO.
- São determinadas as proporções das matérias-primas (incógnitas das equações) de maneira que a composição química desejada possa ser atingida. A solução para as equações é determinada a partir de sistemas lineares como este:

|                                 | <b>Argila</b>        | <b>Calcário</b>      | <b>Quartzo</b>       | <b>Massa<br/>Cerâmica</b> |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| %SiO <sub>2</sub>               | = A <sub>1</sub> . α | + B <sub>1</sub> . β | + C <sub>1</sub> . γ | = X % em massa            |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | = A <sub>2</sub> . α | + B <sub>2</sub> . β | + C <sub>2</sub> . γ | = Y % em massa            |
| %CaO                            | = A <sub>3</sub> . α | + B <sub>3</sub> . β | + C <sub>3</sub> . γ | = Z % em massa            |

onde  $A_1$ ,  $A_2$ , e  $A_3$  são, respectivamente, os percentuais de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $CaO$ , presentes na argila.  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  os percentuais de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $CaO$  presentes no calcário e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  os percentuais de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $CaO$  presentes no quartzo. Os percentuais  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  % representam a composição química desejada e  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  são as proporções de matérias-primas que se deseja conhecer.

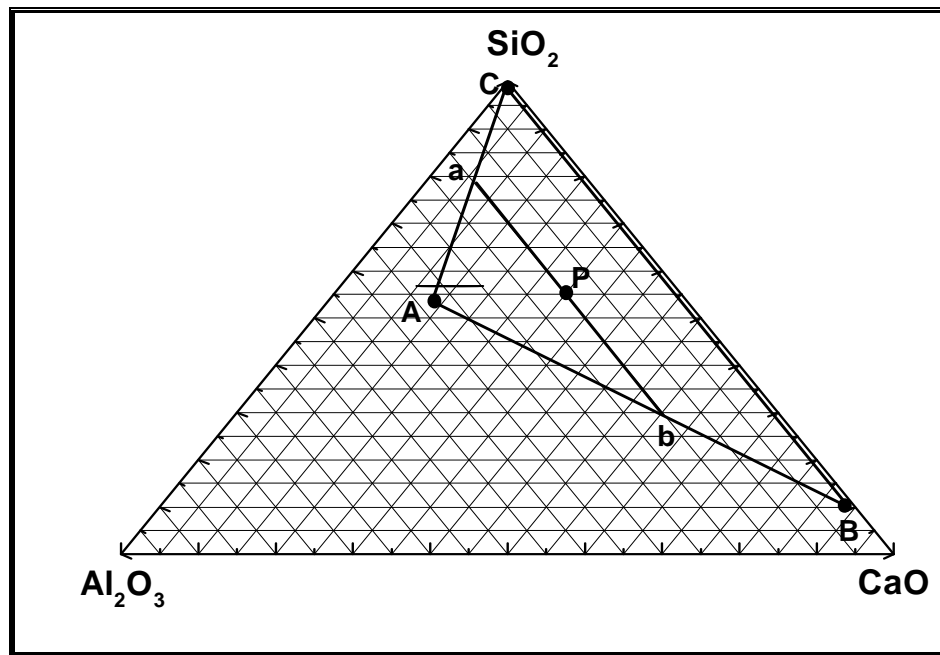
### **Formulação das massas cerâmicas pelo método geométrico**

É possível que se tenha a situação em que o sistema não apresente solução matemática, ou ainda, apresente infinitas soluções. Neste caso, por mais que se modifiquem as proporções das matérias-primas na composição global da mistura, a composição desejada não será atingida. Por esta razão, é que se utiliza o método geométrico para a formulação das massas cerâmicas. Os procedimentos adotado são os seguintes:

- Colocar em diagrama ternário do sistema  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  (triaxial cerâmico), mostrado na Figura 2.7, as matérias-primas (reduzidas somente aos três óxidos de interesse) e a composição desejada.
- Verificar visualmente que qualquer composição que se deseja formular deverá estar contida no triângulo formado pelas matérias-primas. Um ponto fora do triângulo mesmo que seja constituído pelos óxidos de interesse significa que não existe uma combinação para atingir o ponto da composição desejada. Os pontos A, B e C no diagrama representam as matérias-primas argila, calcário e quartzo, respectivamente. O ponto P representa a composição desejada. Este ponto deverá estar situado dentro do triângulo ABC.
- O próximo passo será calcular geometricamente as proporções das matérias-primas. Por exemplo, para o cálculo do percentual de argila traça-se pelo ponto P, uma linha paralela à reta CB. Esta reta intercepta o lado AC no ponto **a** e o lado AB no ponto **b**. Através da regra da alavanca, aplicada ao lado A, obtém-se o percentual de argila ( $aC/AC \times 100$ ). Pelo mesmo procedimento calculam-se os percentuais de calcário e de quartzo.

A partir das quantidades dos óxidos da composição desejada (ponto P), pode-se observar quais são as fases que irão se formar. Representando essa composição no diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , apresentado na Figura 2.8, deverá ser visualizado se a composição desejada estará situada:

- i. Num ponto estequiométrico de uma fase;
- ii. Numa linha de compatibilidade de duas fases em equilíbrio;
- iii. Ou num triângulo de compatibilidade (conjugado) onde três fases coexistem.



**Figura 2.7 - Diagrama Triaxial para as Formulações (Morelli, 2000).**

Como pode ser observado na Figura 2.8, o ponto P da composição desejada encontra-se dentro do triângulo de compatibilidade das fases mullita, sílica e anortita. Assim sendo, o produto final provavelmente será constituído por estas três fases.



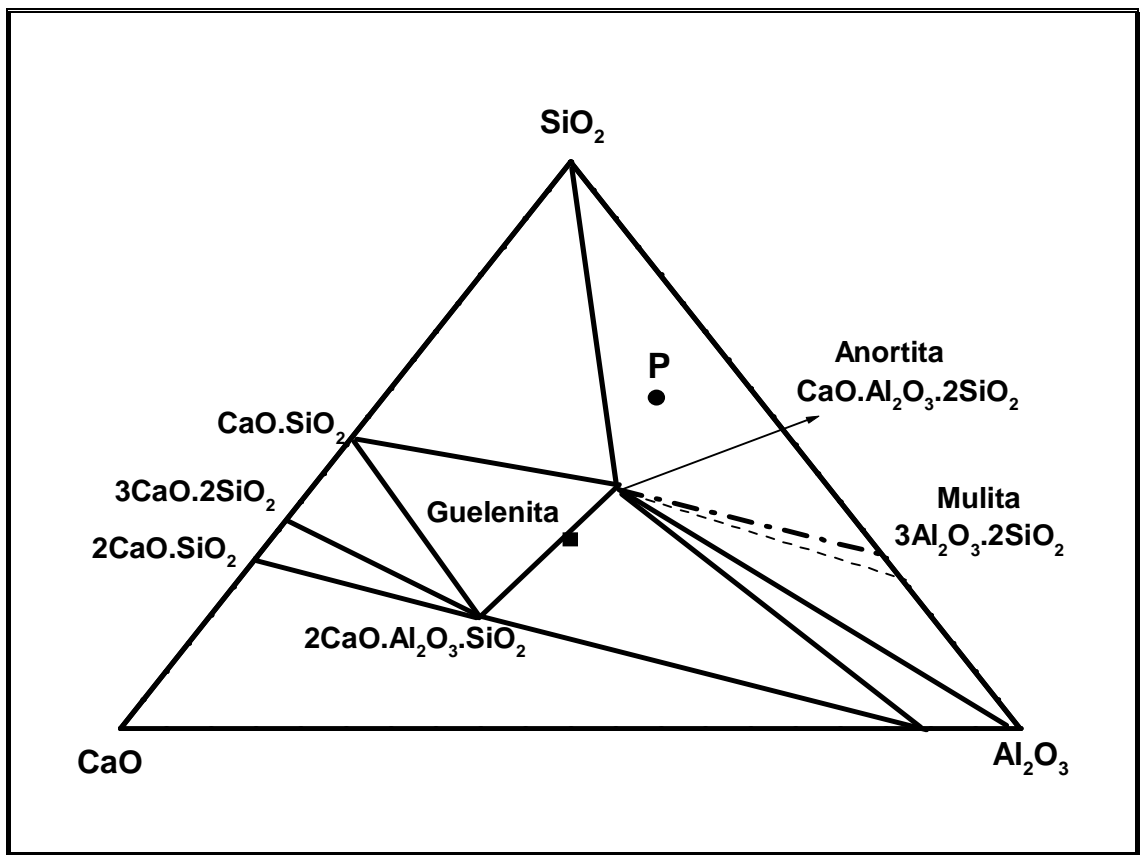


Figura 2.8 – Corte Isotérmico a 1150 °C para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .

#### 2.4 – Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso

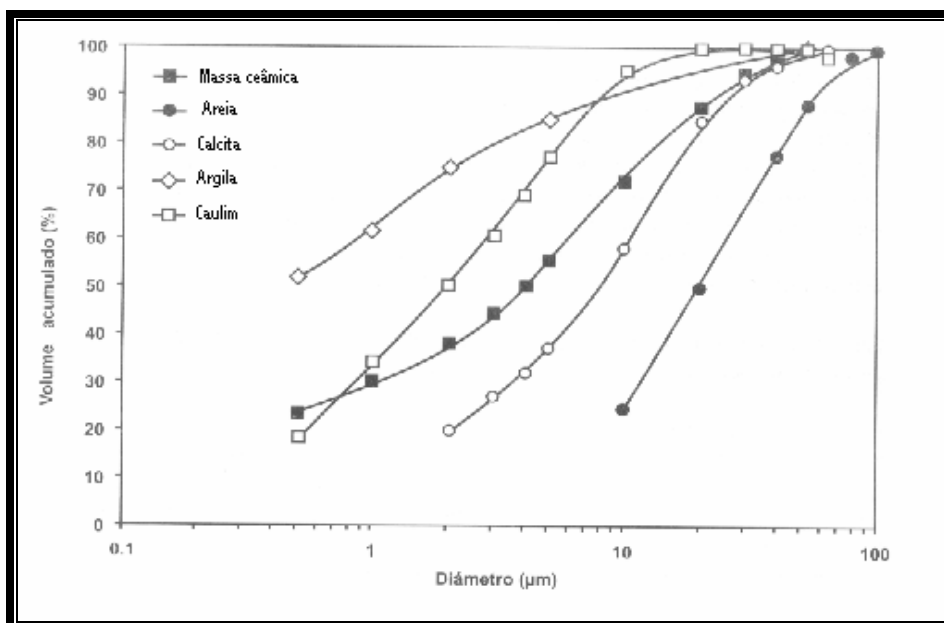
Como exposto anteriormente, as composições das massas cerâmicas podem ser formuladas para a fabricação de produtos que adquirem coloração branca ou vermelha após a etapa de queima. A Tabela 2.1 (Oliveira, 2000) apresenta diversas composições químicas de massas para revestimento poroso. Observa-se que as massas cerâmicas 2 e 4 são massas de queima vermelha devido ao teor de ferro (expresso como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) variar de 4,60 até 4,90 %. As massas cerâmicas 1 e 3 apresentam teores de ferro entre 0,53 e 1,90 % e, portanto, são massas de queima branca ou clara. Uma característica comum a todas as massas cerâmicas é o teor de cálcio (expresso como  $\text{CaO}$ ) que varia de 5,80 até 9,40 %. Isto indica a presença de um elevado teor de carbonato de cálcio na composição das massas cerâmicas.

**Tabela 2.1 - Composições químicas de massas para revestimento poroso (Oliveira, 2000).**

| Óxidos<br>constituintes        | Massa cerâmica |      |      |      |
|--------------------------------|----------------|------|------|------|
|                                | 1              | 2    | 3    | 4    |
| SiO <sub>2</sub>               | 65,4           | 54,8 | 60,3 | 59,4 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,9           | 16,0 | 13,4 | 11,6 |
| K <sub>2</sub> O               | 0,72           | 2,40 | 1,20 | 2,50 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,19           | 1,00 | 0,25 | 2,00 |
| CaO                            | 7,0            | 8,10 | 9,40 | 5,80 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,53           | 4,90 | 1,90 | 4,60 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,29           | 0,90 | 0,57 | 0,63 |
| MgO                            | 1,30           | 0,80 | 0,31 | 3,10 |
| P.F.                           | 11,7           | 11,3 | 12,8 | 10,4 |

P. F. = perda ao fogo

A Figura 2.9 (Barba *et al.*, 2002) apresenta a distribuição de tamanho de partículas de uma massa cerâmica para revestimento poroso e das matérias-primas que a compõem.



**Figura 2.9 - Distribuição de tamanho de partículas de uma massa cerâmica para revestimento poroso e das matérias-primas que a compõem (Barba *et al.*, 2002).**

As curvas de distribuição acumulada mostram que o tamanho de partícula da argila é muito menor que o do caulim. Por outro lado, as partículas de ambos são muito menores que as das matérias-primas não plásticas. Um bom nível de cominuição das matérias-primas favorece a reatividade das mesmas durante a sinterização. Além disso, a distribuição de tamanho de partículas também exerce influência sobre o comportamento das massas cerâmicas nas etapas de conformação e secagem (Ribeiro e Abrantes, 2001).

#### **2.4.1 – A Preparação das massas cerâmicas para revestimento poroso**

A preparação das massas cerâmicas é considerada uma das etapas mais importantes do processo. Esta etapa pode ser realizada por dois caminhos distintos conhecidos como moagem via úmida e moagem via seca. A moagem tem por objetivo a cominuição e a homogeneização das matérias-primas e o grau de moagem pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a queima e favorecer, portanto a formação de novos compostos de modo mais ou menos intenso (Lolli *et al.*, 2000). Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características mecânicas do material queimado.

No caso de massas para revestimentos porosos o grau de moagem das matérias-primas pode influenciar a velocidade de decomposição dos carbonatos durante queima e, portanto, condicionar sensivelmente a temperatura em que não se verificam mais emissões de CO<sub>2</sub> provenientes do suporte cerâmico.

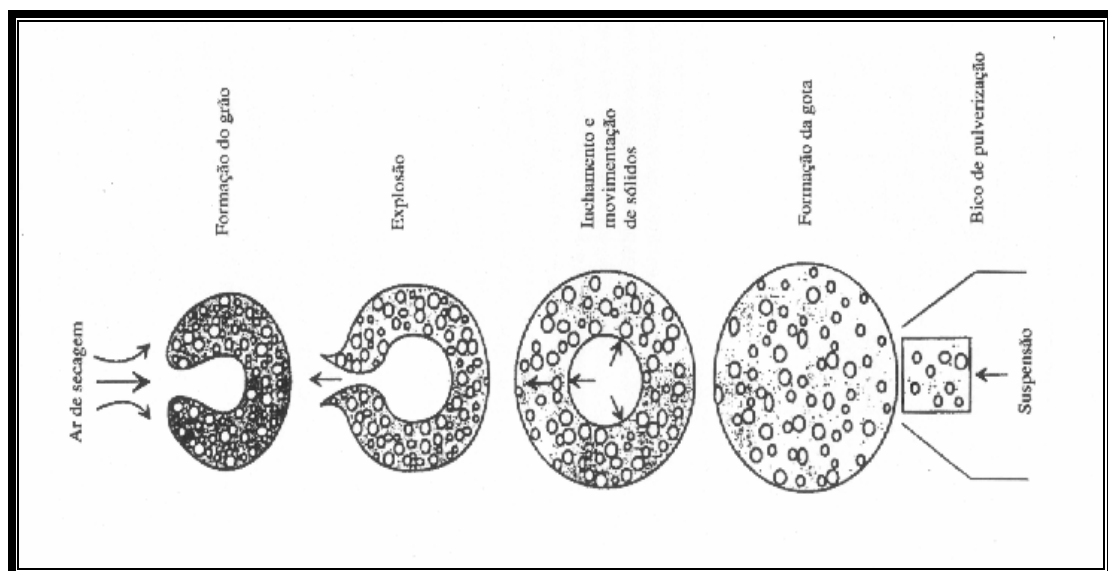
##### **Moagem via úmida**

Atualmente o processo via úmida responde por 35 % da produção nacional de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2007) sendo que os principais pólos estão concentrados em Criciúma-SC, Paraná, Mogiguaçu e Grande São Paulo (Bustamante e Bressiani, 2000).

As diferentes matérias-primas contidas na composição das massas cerâmicas são homogeneizadas e armazenadas em silos. A partir daí são trituradas até um tamanho de 30 mm. A mistura de argilas é dosificada gravimetricamente e é introduzida num moinho de bolas, com água e defloculante em proporções adequadas. A concentração de sólidos utilizada varia entre 60 e 70 % (em peso). Os

defloculantes são usados para aumentar a concentração da suspensão sendo necessário realizar um estudo prévio do comportamento reológico da barbotina, para determinar a proporção ótima de sólidos e água, assim como o tipo e quantidade de defloculante usado. Um dos defloculantes mais utilizados é o silicato de sódio em proporções que variam de 0,6 até 0,8 % (em peso).

O teor de resíduo de moagem na barbotina deve ser próximo de 5 % (de material seco) em malha ABNT 250 (63  $\mu\text{m}$ ). A secagem da barbotina se dá em atomizadores (spray-dryer) e a umidade do pó atomizado situa-se entre 6 e 8 % (Zauberas e Riella, 2001). A suspensão aquosa das matérias-primas vai de encontro a uma corrente de ar quente a temperaturas entre 600 – 700  $^{\circ}\text{C}$ , ocorrendo rápida evaporação da água originando grânulos esféricos e ocos. A Figura 2.10 (Ribeiro *et al.*, 2001) ilustra a evolução da atomização de um grão cerâmico. A morfologia dos grânulos obtidos propicia uma boa fluidez da massa cerâmica durante o preenchimento da matriz de compactação. Além disso, os grânulos ocos deformam-se mais facilmente aumentando o contato entre as partículas. Isto favorece a reatividade entre os componentes da massa cerâmica. Dessa maneira, pode-se alcançar uma maior densificação e com isso promover um aumento da resistência mecânica das peças sinterizadas.



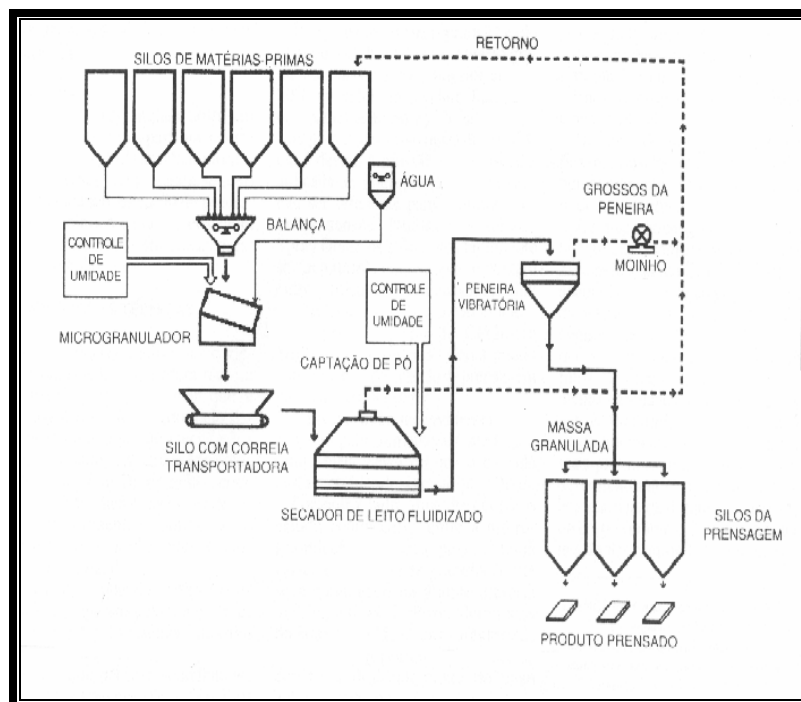
**Figura 2.10 - Evolução da atomização de um grão cerâmico**

(Ribeiro *et al.*, 2001).

### Moagem via seca

O processo via seca, responsável por aproximadamente 65 % da produção nacional utiliza como matérias-primas misturas de argilas mais ou menos carbonáticas com alto teor de ferro. Na maioria dos casos, as jazidas estão localizadas próximas às indústrias. O principal pólo de produção de revestimentos cerâmicos via seca é o de Santa Gertrudes no Estado de São Paulo que engloba os municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Rio Claro e Araras (Caridade e Torkomian, 2001).

A moagem via seca se realiza normalmente em moinhos pendulares, obtendo uma mistura com elevada proporção de partículas finas (80 % < 60  $\mu\text{m}$ ) e uma porcentagem de partículas grossas (superior a 200  $\mu\text{m}$ ) menor que 5 %. A Figura 2.11 (Bernardes e Vitti, 1994) mostra um esquema de preparação de massa cerâmica por via seca. A mistura é ligeiramente umedecida e granulada para conseguir uma distribuição de tamanhos adequada para ser prensada nas melhores condições possíveis. Depois de ajustar o conteúdo de água (6 – 8 %), os grânulos são armazenados em silos de repouso para serem homogeneizados. Antes da prensagem é conveniente eliminar os aglomerados não grossos.



**Figura 2.11 - Esquema de preparação de massa cerâmica por via seca (Bernardes e Vitti, 1994).**

### 2.4.2 – Conformação das massas cerâmicas

O processo de conformação mais utilizado, tanto pelo processo via úmida quanto pelo processo via seca para revestimentos cerâmicos porosos é a prensagem. O objetivo da compactação através da prensagem é obter elevada massa específica a verde, porém compatível com os problemas de "coração negro" ou desgaseificação, que podem manifestar-se durante o processo de queima (Oliveira, 2000).

A conformação das peças é feita por prensagem unidirecional a seco (6 – 8 % de umidade), geralmente realizada em prensas hidráulicas. Além da elevada massa específica a verde (geralmente da ordem de 1,9 - 2,0 g.cm<sup>-3</sup>), o objetivo da prensagem é fornecer resistência mecânica suficiente (0,6 - 1,0 MPa) para que a peça suporte o transporte até o secador (Amorós, 2000). Valores de massa específica aparente muito elevados (superiores a 2,0 g.cm<sup>-3</sup>) podem dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar problemas de porosidade do esmalte, em consequência da formação de bolhas, já que tais gases são, neste caso, expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido e estendido (no caso da monoqueima). A Figura 2.12 (Sánchez e Monfort, 2003) apresenta curvas de compactação de uma massa para revestimento poroso. Pode-se observar que ocorre um aumento da resistência mecânica a verde das peças à medida que se aumenta a pressão de compactação. Verifica-se também um aumento da resistência mecânica das peças à medida que se aumenta o teor de umidade.

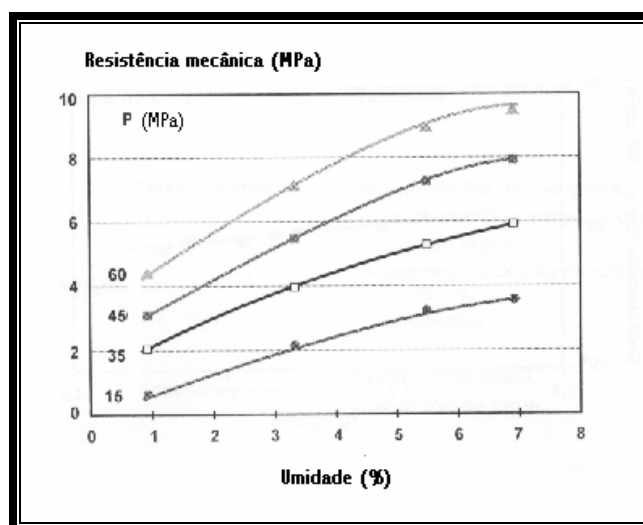


Figura 2.12 - Curvas de compactação de uma massa para revestimento poroso (Sánchez e Monfort, 2003).

### **2.4.3 – Secagem das placas cerâmicas**

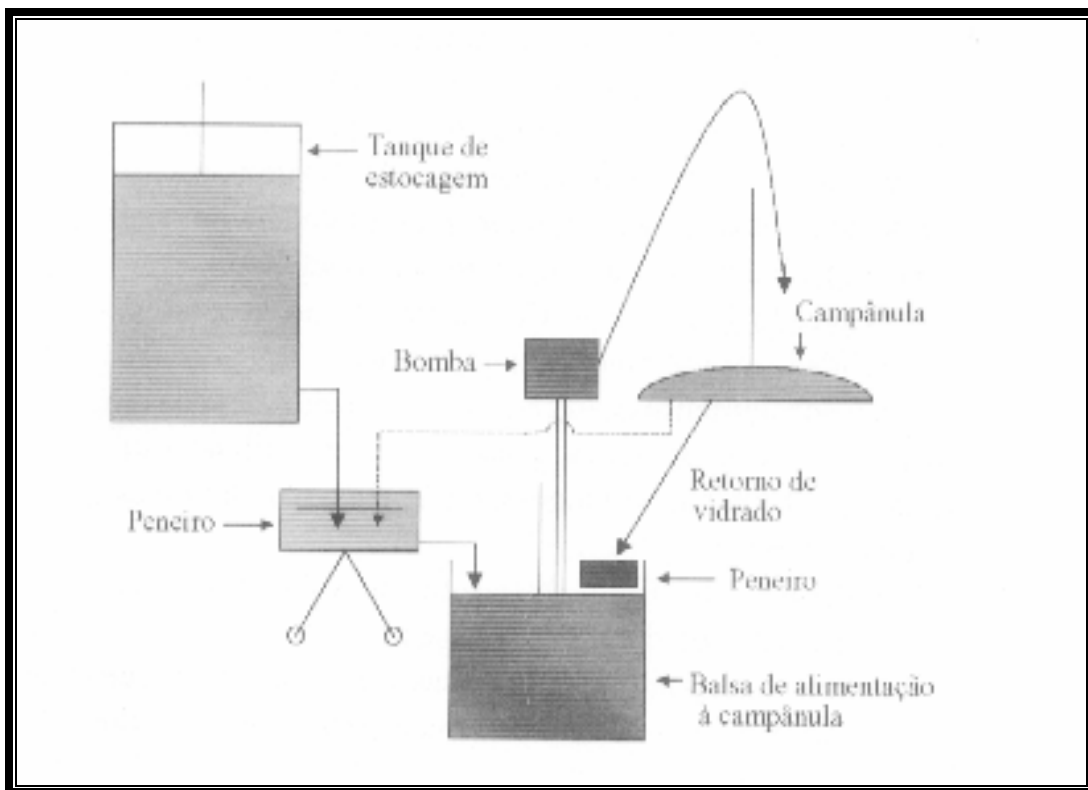
A etapa de secagem das peças é considerada atualmente aparentemente simples, já que os fenômenos físicos que se verificam durante a evaporação de umidade residual da massa (4-7 %) são suficientemente evidentes e controláveis. Nesta fase que corresponde à evaporação de água residual, verifica-se um aumento da resistência mecânica da peça cerâmica, atribuída a uma densificação causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre as mesmas. Estes valores deverão ser suficientemente altos no caso da monoqueima para suportar as solicitações mecânicas na fase de impressão serigráfica. Os valores de tensão e ruptura à flexão deverão ser superiores a 2,5 MPa. Com os ciclos de secagem atualmente utilizados, para evitar problemas de trincas e pequenas fissuras localizadas, sobretudo nas bordas das peças, é conveniente manter as variações dimensionais (retração) na fase de secagem a valores compreendidos entre 0 e 0,3 % no máximo.

### **2.4.4 – Esmaltação das placas cerâmicas**

A esmaltação é a etapa do processo em que se aplica uma cobertura vitrificada impermeável que visa melhorar a estética dos revestimentos, esta etapa pode ou não ser realizada. Normalmente se utiliza uma camada intermediária entre o esmalte e o suporte denominada engobe, um tipo especial de esmalte que tem por objetivo ocultar a cor do suporte e eliminar imperfeições na superfície do mesmo, impermeabilizar a peça e reduzir a camada de vidrado e reduzir interações indesejáveis na interface esmalte suporte.

Os dispositivos mais freqüentemente utilizados para a aplicação de esmaltes de revestimento são os grupos a campana. A Figura 2.13 (Oliveira e Labrincha, 2002) mostra uma representação esquemática da aplicação dos vidrados com campânulas. Estes dispositivos permitem a obtenção de superfícies lisas especulares através da aplicação de um véu contínuo de esmalte com espessura e velocidade de quedas constantes sobre o suporte verde ou queimado. Atualmente para otimizar a aplicação de esmaltes e para inibir as problemáticas relativas a esmaltação dos suportes verdes tende-se a reduzir ao máximo a quantidade de água da barbotina de esmalte. Com a finalidade de minimizar as problemáticas relativas ao emprego de esmaltes de altíssima viscosidade, nos últimos tempos os

dispositivos a campana têm sido significativamente modificados (Albaro *et al.*, 1996). Durante a esmaltação de suportes queimados pode ocorrer migração de água do esmalte para o suporte dependendo da capilaridade do mesmo, o que permite absorção, facilita a aderência ao suporte e condiciona a extensão do esmalte, assim como o seu tempo de secagem.



**Figura 2.13 - Representação esquemática da aplicação dos vidrados com campânulas (Oliveira e Labrincha, 2002).**

Durante a queima, ocorre um conjunto de transformações que afetam o suporte e o vidro, dependentes da natureza química e mineralógica das matérias-primas e da temperatura atingida. O conhecimento preciso e profundo da natureza dessas transformações permite estabelecer a curva de queima mais conveniente. A Tabela 2.2 (Oliveira e Labrincha, 2002) fornece composições químicas típicas de engobes e vidrados para revestimentos porosos.

Estes tipos de vidrados contêm sempre quantidades reduzidas de óxidos alcalinos. Comparando os vidrados opacos e cristalinos verifica-se que as suas composições são aproximadamente iguais, sendo o óxido com variação mais significativa a zircônia ( $ZrO_2$ ). Este óxido não é adequado quando se deseja obter vidrados transparentes. O engobe e o vidro mate possuem também bastante



zircônia, devido não só a opacidade, mas também à brancura que esta confere. O cálcio também assume um importante papel no grau de brancura. Os vidrados mate se distinguem pelas quantidades de cálcio e zinco existentes, assim como pela presença de chumbo no mate sedoso.

**Tabela 2.2 – Composição química média (FRX) de vidrados e engobes para revestimento poroso (Oliveira e Labrincha, 2002).**

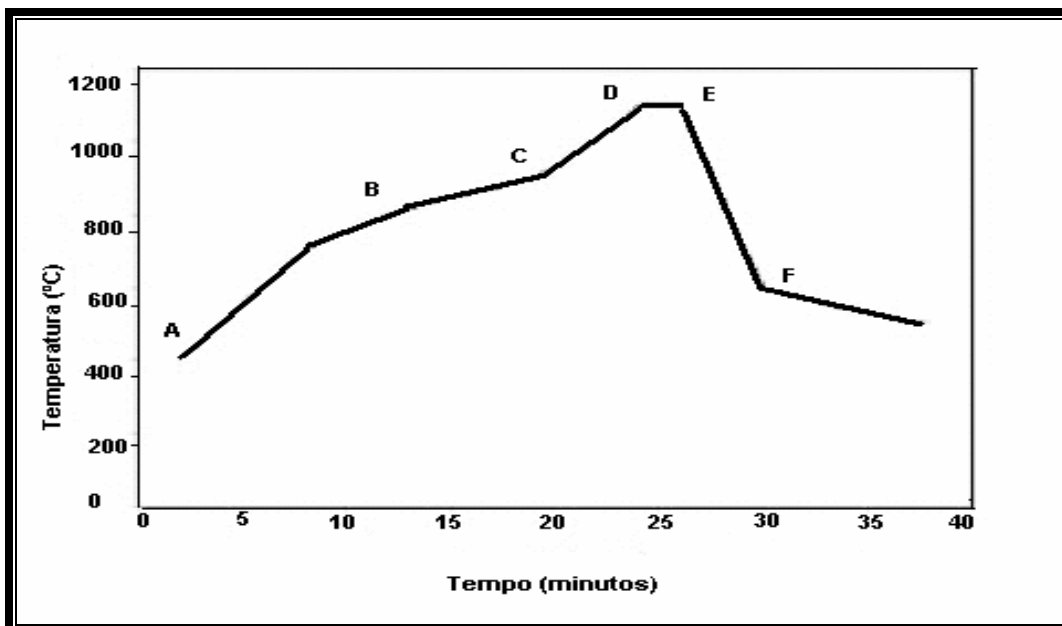
| Composição química (% em peso) |                  |                                |                                |      |      |                   |                  |      |      |                  |                               |       |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| Tipologia                      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZnO  | PbO  | ZrO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P. F. |
| Engobe                         | 58,7             | 21,0                           | 0,22                           | 2,8  | 0,3  | 1,9               | 1,4              | 0,02 | -    | 9,2              | 1,4                           | 2,7   |
| Opaco                          | 56,8             | 7,2                            | 0,15                           | 8,7  | 2,4  | 1,1               | 3,3              | 10,1 | -    | 6,0              | 3,6                           | 1,5   |
| Cristalino                     | 59,6             | 8,5                            | 0,16                           | 10,5 | 1,6  | 1,0               | 4,2              | 9,0  | -    | 2,3              | 2,3                           | 1,5   |
| Mate acetinado                 | 42,5             | 17,9                           | 0,14                           | 11,7 | 0,20 | 3,7               | 3,3              | 3,8  | 0,60 | 9,1              | 3,1                           | 3,7   |
| Mate sedoso                    | 39,9             | 19,0                           | 0,13                           | 9,6  | 0,20 | 2,8               | 2,5              | 5,3  | 4,1  | 8,3              | 3,3                           | 3,1   |

P.F. =Perda ao Fogo.

#### 2.4.5 – Queima das placas cerâmicas

A queima é a etapa final na rota tecnológica da fabricação dos revestimentos porosos e tem como objetivo consolidar o formato das peças que fora obtido na etapa de conformação (Kingery, 1976). A queima de um revestimento poroso pode ser realizada de duas maneiras: biqueima rápida ou monoqueima rápida que, no caso dos revestimentos porosos, é denominada de monoporosa.

Na biqueima, o esmalte e o suporte são queimados em etapas distintas. No caso da monoqueima a queima do suporte e do esmalte é feita simultaneamente. Este método surgiu da necessidade de redução de custos energéticos. Além disso, otimizou o tempo do processo. As temperaturas de queima dos revestimentos porosos normalmente variam de 1080 até 1150 °C (Sánchez e Monfort, 2003). A Figura 2.14 (Oliveira, 2000) mostra uma curva típica de monoqueima de revestimento poroso (monoporosa).



**Figura 2.14 – Curva de queima do processo de monoqueima (Oliveira, 2000).**

O primeiro trecho (A-B) da curva até 800 °C corresponde à fase de pré-aquecimento do material, sendo responsável pela eliminação de água residual presente nas peças. No intervalo da curva correspondente ao trecho (B-C) entre os 800 e os 900 °C desenvolve-se a decomposição dos carbonatos com a emissão de CO<sub>2</sub> (Oliveira e Labrincha, 2002). É importante que neste intervalo térmico o esmalte mantenha certa porosidade para favorecer a expulsão dos gases. No intervalo (C-D) da curva entre 900 e 1100 °C desenvolvem-se as reações de síntese entre os óxidos alcalinos terrosos (CaO, MgO) provenientes da decomposição dos carbonatos, com fases amorfas residuais. A formação desses novos compostos é de fundamental importância para o ajuste e a definição das características físico-mecânicas dos produtos. Na zona de máxima temperatura, trecho (D-E), completa-se o processo de sinterização do suporte. Ao mesmo tempo, o esmalte se funde e se estende completamente. O intervalo (E-F) corresponde à fase de resfriamento rápido do esmalte que se estende até 600 °C. Em seguida o resfriamento prossegue lentamente para amenizar ou mesmo equilibrar as tensões atribuídas à transformação do quartzo livre, ainda presente no suporte queimado.

Quando a fabricação do revestimento poroso utiliza a moagem via seca a biqueima é recomendada para prevenir o aparecimento de defeitos causados pelo retardamento da desgaseificação. Isto ocorre durante a queima devido a uma ineficiente moagem das matérias-primas que não eliminam partículas grossas de

impurezas (>125  $\mu\text{m}$ ). Tal problema pode ser solucionado com a utilização de moinhos pendulares e posterior granulação com a obtenção de grânulos esféricos com distribuição granulométrica que confere um bom preenchimento da cavidade da matriz e com elevado percentual de partículas primárias finas (Barba *et al.*, 2002).

Assim sendo, é possível elaborar uma composição de massa mais complexa por via seca e utilizar a técnica da monoqueima que aplicada aos revestimentos porosos é denominada monoporosa. Se a moagem é feita por via úmida utiliza-se preferencialmente a monoqueima, já que este tipo de moagem minimiza os problemas de eliminação de impurezas e tamanho de partículas. A tendência atual é a utilização do processo de monoqueima em substituição a biqueima na fabricação de revestimento poroso. Isto é decorrente do menor custo energético e solução de problemas de interação do esmalte com o suporte e desgaseificação das massas cerâmicas.

## 2.5 – Comportamento Térmico das Massas Cerâmicas

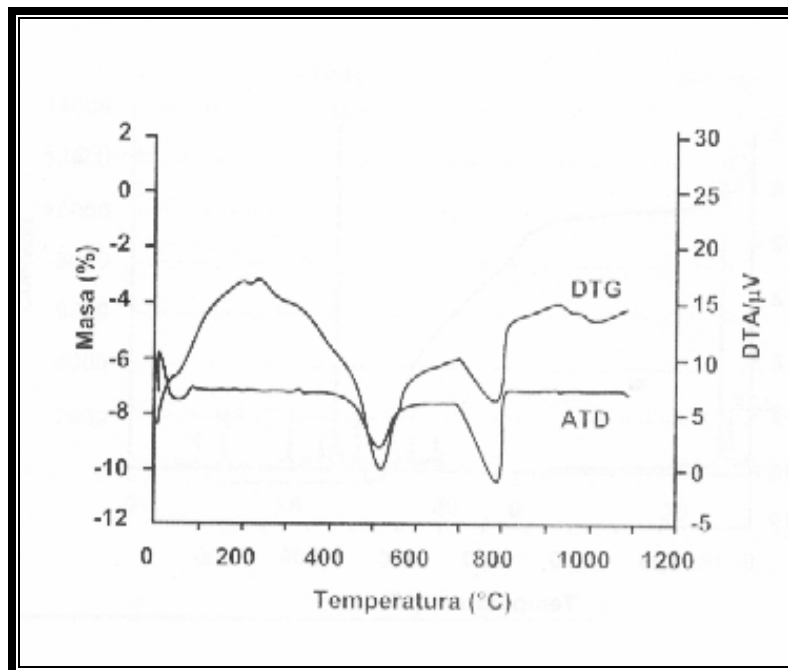
Durante a sinterização de massas cerâmicas para revestimento poroso ocorrem uma série de transformações físico-químicas, acompanhadas por reações térmicas e processos de transferência de massa de diferentes origens em intervalos de temperatura característicos, os quais, determinam as propriedades finais do produto cerâmico. A Figura 2.15 (Sánchez e Monfort, 2003) apresenta curvas de análise térmica diferencial (ATD) e diferencial termo-gravimétrico (DTG) de uma massa para revestimento poroso de queima branca. Observa-se que, nas primeiras etapas do aquecimento ocorre a eliminação de água adsorvida na superfície das partículas de argilominerais.

O pico endotérmico que se observa na curva de ATD a aproximadamente 100 °C corresponde à eliminação dessa água que se completa em torno de 200 °C.

A temperaturas compreendidas entre os 200 e 500 °C têm lugar as reações de oxidação de matéria orgânica. Entre os 450 e 650 °C se produz a desidroxilação dos minerais argilosos.

A 573 °C ocorre a transformação alotrópica do quartzo  $\alpha \rightarrow \beta$ . Esta transformação produz um pequeno efeito endotérmico na curva de ATD. A temperaturas próximas a 800 °C ocorre a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  com liberação de  $\text{CO}_2$ , a qual está associada com o efeito endotérmico situado a 790 °C.

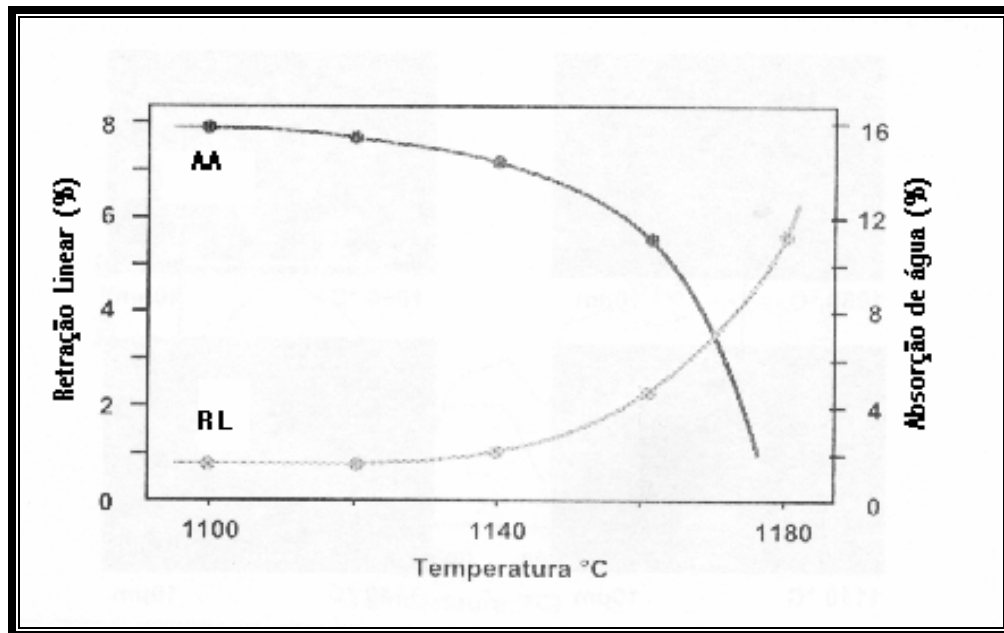
O pico exotérmico a 890 °C na curva de ATD está associado à formação de novas fases cristalinas à base de cálcio. Traoré *et al.* (2003) sugerem a formação de guelenita ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) a partir da metacaulinita e óxido de cálcio.



**Figura 2.15 - Curvas de análise térmica simultânea (ATD e DTG) de uma massa para revestimento poroso (Sánchez e Monfort, 2003).**

A segunda reação consiste na formação de anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) a partir de guelenita, a qual se combina com sílica e alumina, provenientes da decomposição de argilominerais, ou com partículas finas de quartzo remanescente para formar anortita.

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações de absorção de água e retração linear da peça com a temperatura de sinterização (Melchtiades *et al.*, 1996). Dessa forma, tendo-se claramente estabelecido a faixa de absorção de água desejada e a variação do tamanho admissível do produto final, pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura na qual essas características são alcançadas. Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa cerâmica a variações de temperatura e condições de processamento, e, portanto pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade. A Figura 2.16 (Sánchez e Monfort, 2003) mostra a curva de gresificação de uma massa para revestimento poroso.

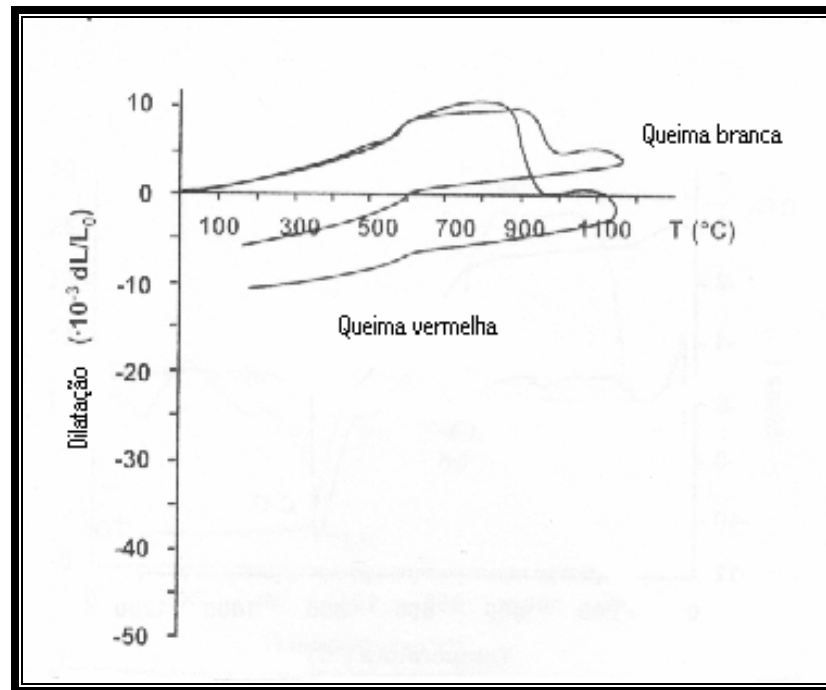


**Figura 2.16 - Curva de gresificação de uma massa para revestimento poroso (Sánchez e Monfort, 2003).**

Nota-se claramente que tanto a absorção de água como a retração linear permanecem praticamente inalteradas dentro de um amplo intervalo de temperatura (1000 – 1100 °C). Este comportamento está relacionado a formação de fases cristalinas de cálcio e/ou magnésio que conferem aos corpos cerâmicos uma boa estabilidade dimensional. A temperaturas elevadas ocorre uma rápida diminuição da porosidade e uma elevação da retração até a completa fusão da peça.

A Figura 2.17 (Barba *et al.*, 2002) apresenta curvas dilatométricas de massas para revestimento poroso de queima branca e vermelha. Nota-se inicialmente um comportamento de expansão até aproximadamente 500 °C, seguido de uma inflexão entre 500 e 600 °C correspondente à transformação polimórfica do quartzo ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) que ocorre a 573 °C ocasionando um aumento relativo e brusco das dimensões. Em seguida, a partir de 600 °C a expansão aumenta consideravelmente até 900 °C. Este comportamento está relacionado a decomposição de carbonatos e evolução de CO<sub>2</sub>. A partir de 900 °C observa-se que a massa de queima vermelha sofre uma abrupta retração provocada pelo início da sinterização com formação de fase líquida e densificação. Por volta de 1000 °C ocorre a formação de um “ombro” de expansão. Este comportamento é consequência da cristalização de novas fases cristalinas (silicatos e aluminossilicatos) de cálcio e /ou magnésio. Estas fases compensam a

retração de queima ocasionando uma dilatação do corpo cerâmico nesta faixa de temperatura.



**Figura 2.17 - Curvas dilatométricas de massas para revestimento poroso de queima branca e vermelha (Barba *et al.*, 2002).**

## 2.6 - Trabalhos Realizados na Área de Revestimentos Utilizando Matérias-Primas do Estado do Rio de Janeiro

Com o objetivo de estudar o potencial de utilização de matérias-primas do estado do Rio de Janeiro na fabricação de produtos cerâmicos de maior valor agregado, alguns trabalhos na área de revestimentos cerâmicos (piso e parede) têm sido desenvolvidos no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). Vieira (1997) estudou a influência de algumas variáveis de processamento da matéria-prima sobre a vitrificação de argila vermelhas, tais como a composição da massa, a pressão de compactação e a temperatura de queima. As massas cerâmicas tiveram como base dois tipos de argilas, Argila Forte e Argila Misturada, que são denominações utilizadas pelas empresas de Campos dos Goytacazes-RJ. Algumas formulações atingiram as especificações para revestimentos cerâmicos. As argilas apresentaram

plasticidade e granulometria adequadas para a fabricação de produtos de cerâmica vermelha. A introdução de feldspatos na composição das massas cerâmicas promoveu uma melhor vitrificação das peças. Porém, este procedimento não foi suficiente para que as massas cerâmicas atingissem as especificações para revestimentos cerâmicos. A partir deste trabalho, os estudos na área de revestimentos cerâmicos foram se intensificando no LAMAV.

Vieira (2001) verificou os tipos de argila da região de Campos - RJ e a variabilidade de suas características ao longo de uma jazida representativa da região. Além disso, verificou a possibilidade de fabricação de revestimento cerâmico semi-poroso (BIIb) pelo processo via seca e monoqueima com as matérias-primas locais. Estas argilas foram caracterizadas do ponto de vista físico, químico e mineralógico. Cabe ressaltar que, embora a preparação das massas cerâmicas tenha sido realizada por via seca, as massas cerâmicas não foram microgranuladas.

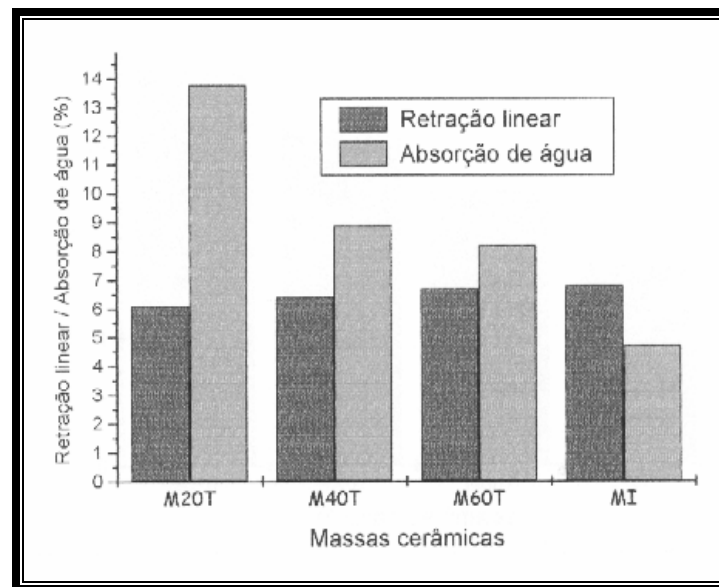
Os resultados destas caracterizações mostraram que, estas argilas são essencialmente caulínicas e apresentam deficiência de óxidos fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). Além disso, apresentaram elevada plasticidade, elevada perda ao fogo e elevado teor de carbono orgânico. Os resultados mostraram a necessidade de se adicionar às argilas da região uma maior quantidade de óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e sílica livre. Foram formuladas três massas cerâmicas, conforme mostra a Tabela 2.3, utilizando uma mistura de argilas de Campos e uma argila fundente fornecida pela empresa Calcário Cruzeiro (Limeira-SP) denominada de Taguá.

**Tabela 2.3 – Massas cerâmicas elaboradas (Vieira, 2001).**

| Massa Cerâmica | Composição (% em peso) |                            |                 |
|----------------|------------------------|----------------------------|-----------------|
|                | Argila amarela         | Argila amarela-acinzentada | Argila Taguá-SP |
| M20T           | 40                     | 40                         | 20              |
| M40T           | 30                     | 30                         | 40              |
| M60T           | 20                     | 20                         | 60              |

As propriedades tecnológicas das massas cerâmicas sinterizadas em 1100 °C, em forno industrial foram determinadas e os resultados comparados aos de uma

massas industrial utilizada na fabricação de revestimento semi-poroso (BIIb). Com relação ao parâmetro retração linear, conforme mostra a Figura 2.18, a massa M60T (60 % de taguá) apresentou um valor para esta propriedade muito próximo ao da massa industrial ( $\approx 6,5\%$ ). A absorção de água das massas M40T (40 % de taguá) e M60T (60 % de taguá) apresentaram valores dentro das especificações para revestimento semi-poroso (BIIb). De acordo com a NBR 13818 (ABNT, 1997a) este tipo de revestimento deve apresentar absorção de água entre 6 e 10 %.

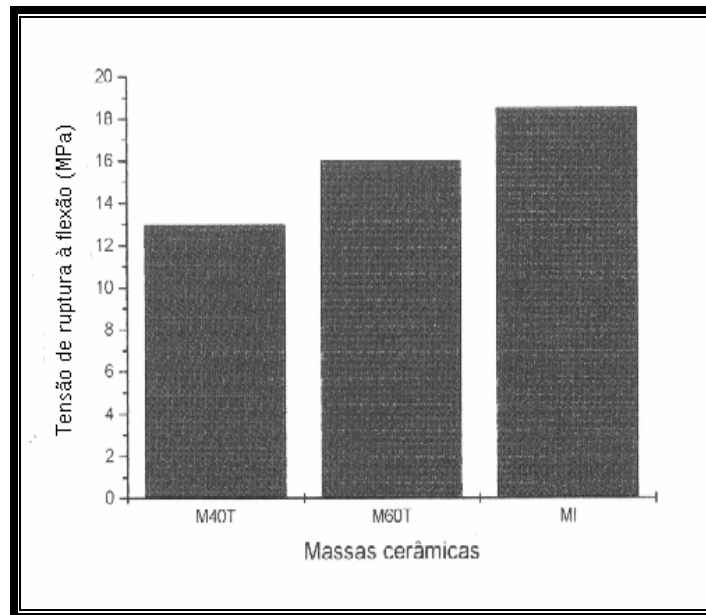


**Figura 2.18 – Retração linear e absorção de água das massas cerâmicas (Vieira, 2001).**

A Figura 2.19 mostra que a massa cerâmica M60T apresentou um valor de tensão de ruptura à flexão ligeiramente abaixo do valor requerido pela norma NBR 13818 que exige uma tensão de ruptura superior a 18 MPa. Pode-se observar que a massa M40T apresentou um valor de tensão de ruptura muito inferior ao requerido pela norma NBR 13818.

De acordo com o autor, estes resultados demonstraram que as argilas estudadas são adequadas para o segmento de cerâmica vermelha e que apresentaram significativas variações de características ao longo da jazida, necessitando da elaboração de técnica de pré-preparo com formação de pilhas de homogeneização. Além disso, para a obtenção de revestimento semi-poroso (BIIb), há a necessidade da adição de argila fundente (taguá) na ordem de 60 % às argilas de Campos dos Goytacazes-RJ.



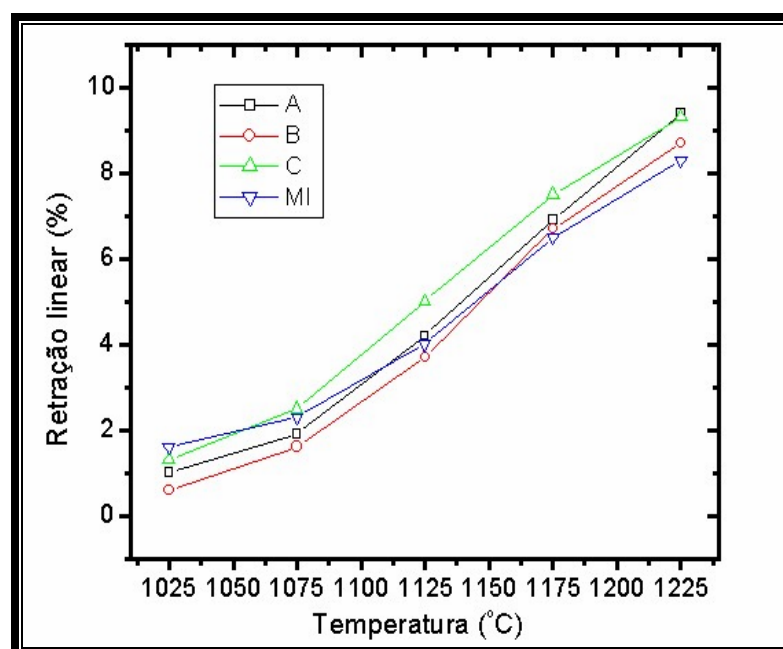


**Figura 2.19 – Tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas (Vieira, 2001).**

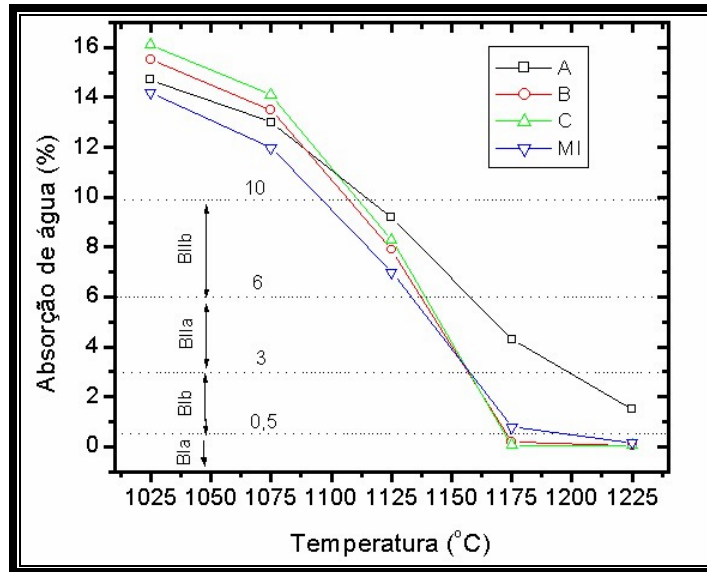
Peçanha *et al.*, (2003), estudaram a utilização de três tipos de argilas provenientes dos municípios de Silva Jardim e Campos dos Goytacazes, no estado do Rio de Janeiro, em massas cerâmicas para revestimento de base branca. Foram preparadas três composições com estas argilas e materiais não plásticos como quartzo, talco, feldspato, filito e caulim. Para efeito comparativo, avaliou-se também uma massa cerâmica industrial (MI) utilizada na fabricação de semigrês (BIIa). A Tabela 2.4 apresenta as composições estudadas. A Figura 2.20 apresenta os resultados de retração linear em função da temperatura de queima para as composições elaboradas (A, B e C) e da massa industrial. Nota-se que, as composições elaboradas e a massa industrial apresentam comportamento muito similar com relação ao parâmetro retração linear em função da temperatura de queima. Verifica-se um incremento da retração linear a partir de 1075 °C devido à efetivação da formação de fase líquida que preenche a porosidade das peças e promove uma maior aproximação entre as partículas.

**Tabela 2.4 – Composições elaboradas (% em massa) (Peçanha *et al.*, 2003).**

| Massa | Matérias-primas |              |                  |        |         |        |           |       |
|-------|-----------------|--------------|------------------|--------|---------|--------|-----------|-------|
|       | Argila branca   | Argila preta | Argila carolinho | Caulim | Quartzo | Filito | Feldspato | Talco |
| A     | 35              | -            | -                | 5      | 5       | 35     | 15        | 5     |
| B     | 15              | 10           | 10               | 5      | 5       | 35     | 15        | 5     |
| C     | -               | 17,5         | 17,5             | 5      | 5       | 35     | 15        | 5     |

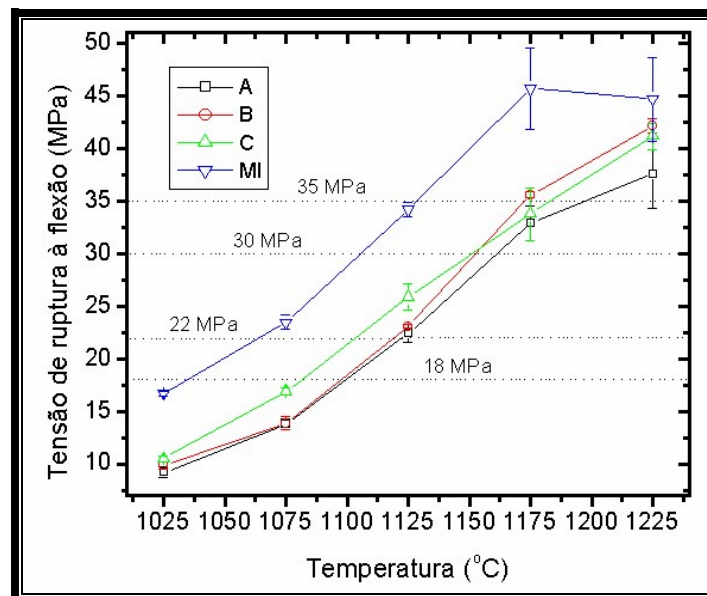
**Figura 2.20 – Retração linear em função da temperatura (Peçanha *et al.*, 2003).**

A Figura 2.21 apresenta os resultados de absorção de água em função da temperatura de queima. Observa-se que a partir de 1150 °C as massas cerâmicas B e C apresentam valores de absorção de água inferiores aos da massa industrial. A massa cerâmica A apresenta um comportamento mais refratário a partir de 1090 °C. Nesta mesma figura estão delimitadas as faixas de absorção de água exigidas aos diversos grupos de revestimentos cerâmicos para aplicação como pisos. À exceção da massa A, as demais massas apresentam valores de absorção de água, nas temperaturas de queima comumente usadas pela indústria, dentro dos limites exigidos pela norma NBR 13818.



**Figura 2.21 – Absorção de água em função da temperatura (Peçanha *et al.*, 2003).**

A Figura 2.22 mostra a tensão de ruptura à flexão das massas cerâmicas como função da temperatura de queima. Observa-se que todas as composições estudadas atingiram os valores especificados pela norma NBR 13818 (ABNT, 1997) para os diversos tipos de revestimentos.



**Figura 2.22 – Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura (Peçanha *et al.*, 2003).**

Embora tenham sido atingidas as especificações para diversos tipos de revestimentos as massas cerâmicas não apresentam boa estabilidade dimensional

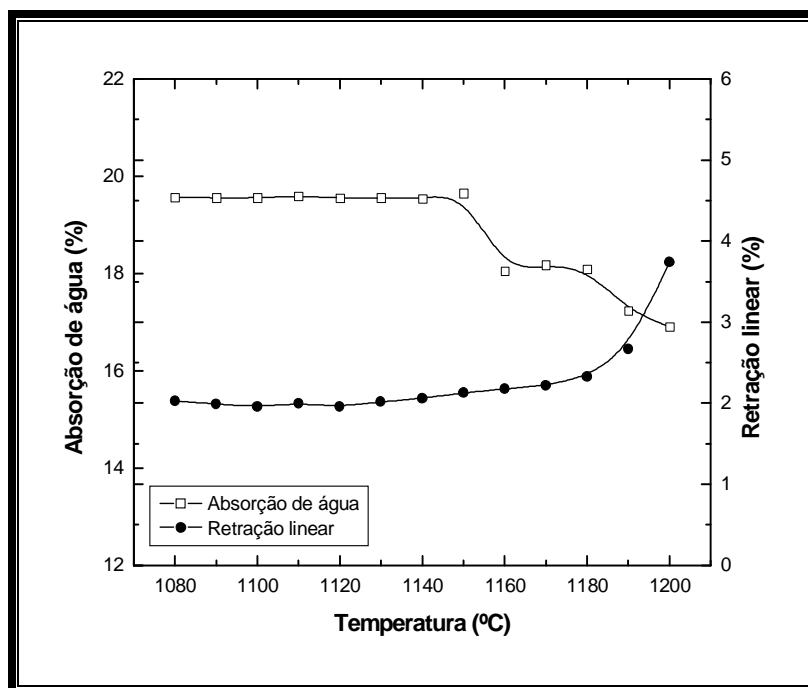
nas temperaturas de queima estudadas. Uma boa estabilidade dimensional garantiria aos produtos uma ampla margem de queima e uma maior tolerância à variações de temperatura no forno.

Sousa (2003) formulou e caracterizou massas cerâmicas para revestimento poroso (BIII) base vermelha utilizando matérias-primas da região de Campos dos Goytacazes-RJ ( uma argila de Campos - RJ e um calcário de Itálva-RJ) e um quartzo e talco comerciais. As massas cerâmicas, mostradas na Tabela 2.5, foram preparadas pelo processo via seca e caracterizadas do ponto de vista físico, químico e mineralógico. Após estas caracterizações, foram sinterizadas em temperaturas entre 1080-1200 °C, utilizando-se um ciclo de queima rápido (aproximadamente 1 hora).

**Tabela 2.5 – Massas cerâmicas formuladas (Sousa, 2003).**

| Massa Cerâmica | Composição (% mássico) |          |         |       |
|----------------|------------------------|----------|---------|-------|
|                | Argila                 | Calcário | Quartzo | Talco |
| M1             | 70                     | 12       | 18      | -     |
| M2             | 70                     | 15       | 15      | -     |
| M3             | 70                     | 18       | 12      | -     |
| M4             | 70                     | 15       | 10      | 5     |

A Figura 2.23 apresenta a curva de gresificação para a massa cerâmica M2 (Tabela 2.5). Nota-se claramente que, tanto a absorção de água, como a retração de queima permanecem praticamente inalteradas dentro de um amplo intervalo de temperatura de queima (1080 – 1140 °C). Este comportamento está relacionado à presença de carbonatos na composição das massa cerâmica. Como exposto anteriormente, são formadas fases cristalinas à base de cálcio que interferem na formação de fase líquida e conferem aos corpos cerâmicos uma boa estabilidade dimensional com valores de retração linear variando de 1,89 até 2,03 % neste intervalo de temperatura.



**Figura 2.23 – Curva de gresificação da massa cerâmica M2 (Sousa, 2003).**

A Tabela 2.6 apresenta os valores de absorção de água (AA) e tensão de ruptura à flexão das peças sinterizadas ( $\sigma_q$ ) entre 1080 e 1150 °C em comparação com os valores especificados pela norma técnica NBR 13818 para revestimento poroso.

**Tabela 2.6 – Propriedades tecnológicas das massas formuladas, em comparação com as especificações da norma NBR 13818 (Sousa, 2003).**

| T(°C)            |    | 1080  | 1090  | 1100  | 1110  | 1120  | 1130  | 1140  | 1150  | Norma |
|------------------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AA (%)           | M1 | 18,63 | 18,60 | 18,62 | 18,63 | 18,60 | 18,62 | 18,36 | 18,23 | >10   |
|                  | M2 | 19,57 | 19,56 | 19,56 | 19,59 | 19,55 | 19,56 | 19,54 | 19,65 |       |
|                  | M3 | 19,81 | 19,57 | 19,65 | 19,87 | 19,73 | 19,69 | 19,86 | 19,84 |       |
|                  | M4 | 18,28 | 18,58 | 18,30 | 18,24 | 18,16 | 18,15 | 16,95 | 16,71 |       |
| $\sigma_q$ (MPa) | M1 | 12,86 | 13,45 | 15,42 | 15,47 | 16,30 | 16,77 | 16,94 | 18,26 | ≥15   |
|                  | M2 | 11,73 | 12,28 | 13,50 | 14,81 | 15,15 | 15,31 | 17,34 | 19,19 |       |
|                  | M3 | 12,99 | 13,55 | 13,68 | 13,96 | 14,71 | 15,30 | 16,32 | 16,59 |       |
|                  | M4 | 14,90 | 15,85 | 17,14 | 17,20 | 18,07 | 18,28 | 21,19 | 21,19 |       |

Verifica-se que as massas cerâmicas M1, M2, M3 e M4 atingem estas especificações em termos da tensão de ruptura à flexão a partir das temperaturas de 1100, 1120, 1130 e 1090 °C, respectivamente.

Mais recentemente, (Freire, 2007) desenvolveu 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, agregando valor a essas matérias-primas, utilizadas apenas para a fabricação de produtos de baixo valor agregado tais como telhas, tijolos e blocos de vedação. As demais matérias-primas utilizadas foram feldspato sódico (albita), talco, quartzo e óxido de cálcio proveniente da calcinação do resíduo casca de ovo. 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.

Da análise destes resultados, ficou evidente que as matérias-primas da região de Campos - RJ possuem grande potencial para serem utilizadas na fabricação de revestimento poroso base vermelha. No entanto, os resultados mostram a necessidade de reformulação dessas massas cerâmicas objetivando uma redução no parâmetro retração linear sem, no entanto, comprometer as demais propriedades.

Por tudo exposto anteriormente, fica evidente que as propriedades finais de um revestimento cerâmico dependem da natureza física, química e mineralógica das matérias-primas e das condições de processamento. Ao substituir uma ou mais matérias-primas, alterar seus percentuais na composição das massas cerâmicas e alterar as condições de queima, as propriedades finais poderão variar consideravelmente. Isto só prova que existe um campo inesgotável de pesquisas nesta área, especialmente com relação ao revestimento poroso, objeto de estudo do presente trabalho.

No Brasil, a literatura disponível está fundamentada principalmente na determinação de propriedades tecnológicas. As formulações nacionais para revestimento poroso não passam de meras adaptações das formulações européias. Sendo assim, se faz necessário um estudo aprofundado das matérias-primas disponíveis, de uma correta adequação da tecnologia de fabricação à realidade

brasileira e das complexas reações térmicas envolvidas na sinterização deste tipo de produto. Com relação às matérias-primas regionais (RJ), está claro que a busca de uma formulação de massa cerâmica para revestimento poroso é uma questão ainda a ser resolvida. Logo, a presente tese de doutorado apresenta o desafio de formular massas para revestimento poroso (BIII) utilizando as matérias-primas regionais (RJ), com características técnicas compatíveis com os produtos disponíveis no mercado.

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Este capítulo apresenta os materiais utilizados e os procedimentos experimentais que foram realizados na execução desta tese de doutorado. A Figura 3.1 mostra um fluxograma geral da metodologia empregada. A descrição detalhada destes procedimentos será dada a seguir.

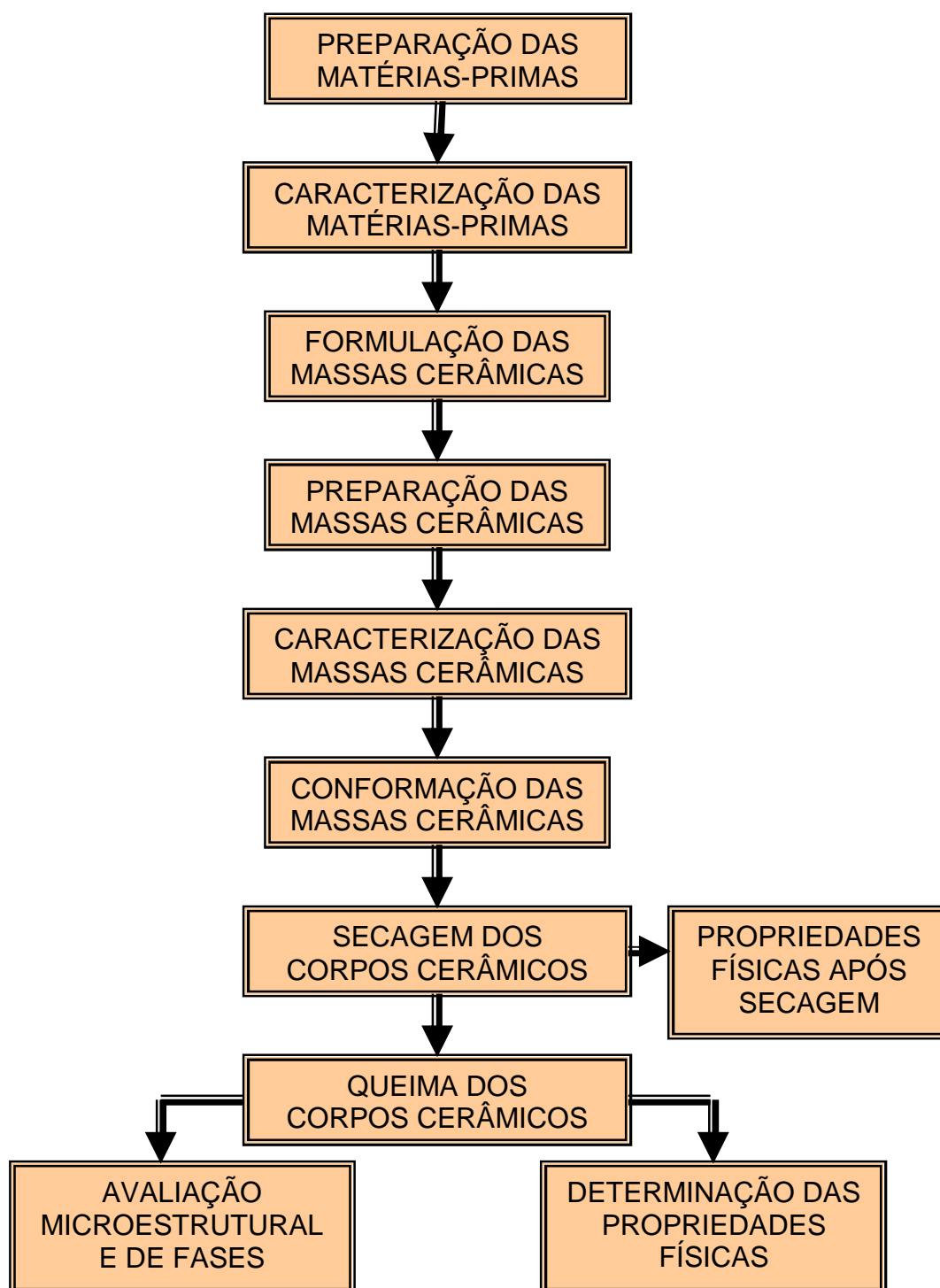


Figura 3.1 – Fluxograma geral dos procedimentos experimentais.



### **3.1 – Matérias-Primas**

No presente trabalho, foram utilizadas como matérias-primas uma argila caulínica de queima vermelha, um caulim, um calcário calcítico e um quartzo.

#### **3.1.1 – Argila**

A argila foi fornecida pela empresa Cerâmica São José localizada no município de Campos dos Goytacazes - RJ. O material foi coletado no pátio da empresa na forma de torrões. Esta argila é utilizada atualmente como matéria-prima na fabricação de produtos de cerâmica vermelha tais como blocos cerâmicos de vedação, tijolos e telhas, segundo informações obtidas na própria empresa.

#### **3.1.2 – Caulim**

O caulim foi fornecido na forma de pó pela empresa Arnil Mineração do Nordeste Ltda. localizada no município de Parelhas-RN e devidamente caracterizado por Pinheiro (2005).

#### **3.1.3 – Calcário**

O calcário calcítico é proveniente do município de Italva - RJ localizado no Noroeste Fluminense próximo ao município de Campos dos Goytacazes. O material foi fornecido pela empresa Calcário Paraíso na forma de pó. De acordo com a empresa esta matéria-prima é utilizada como corretivo de pH de solos excessivamente ácidos e na fabricação de cimento.

#### **3.1.4 – Quartzo**

O quartzo foi fornecido na forma de pó pela empresa Brasil Minas, localizada na cidade de São Paulo - SP. De acordo com a empresa este material é utilizado principalmente na fabricação de diversos tipos de revestimentos cerâmicos e fornecido a várias empresas fabricantes deste tipo de produto.

### 3.2 – Preparação das Matérias-Primas

A argila, fornecida na forma de torrões grosseiros foi inicialmente deixada ao ar livre para redução do teor de umidade por um período de aproximadamente uma semana. Em seguida, a argila foi triturada em um britador de mandíbulas, marca MARCONI, modelo MA-4080. Terminada esta etapa, tanto a argila como as demais matérias-primas foram acondicionadas em bandejas de alumínio e submetidas à secagem em estufa a uma temperatura de aproximadamente 110 °C por um período de 48 horas. Após esta etapa a argila passou por outro processo de cominuição a seco realizada em um moinho de bolas de aço, marca PAVITEST, instalado no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da UENF. Este equipamento possui uma capacidade máxima de 14 kg, e frequência de rotação de 30 rpm. O tempo de moagem foi de aproximadamente duas horas sendo realizada em duas bateladas de aproximadamente 6 kg de argila. Esta cominuição permitiu que a argila apresentasse um resíduo de moagem em peneira de 63 µm (230 mesh) inferior a 4 % (% de massa retida) e garantiu que todo o material moído passasse em peneira de 75 µm (200 mesh). O calcário foi somente peneirado em peneira de 75 µm (200 mesh). O caulim e o quartzo foram fornecidos em uma granulometria inferior a 75 µm (200 mesh) e, portanto, foram utilizados conforme recebidos.

### 3.3 – Caracterização das Matérias-Primas

De cada matéria-prima foram retiradas quantidades suficientes para a realização dos ensaios de caracterização mineralógica, física e química. Os procedimentos experimentais adotados são apresentados a seguir.

#### 3.3.1 – Caracterização mineralógica

Com o objetivo de identificar os minerais argilosos e não argilosos presentes nas matérias-primas, com exceção do caulim, foram realizadas análises qualitativas por difração de raios-X. Os experimentos foram realizados em um difratômetro de marca SEIFERT, modelo URD 65, utilizando-se radiação Co-K<sub>α</sub> no caso da argila e Cu-K<sub>α</sub> para o calcário e o quartzo sob ângulo 2θ de 5 até 60 °, passo de 0,05 ° e tempo por passo de 2 segundos. Estes experimentos foram realizados no laboratório

de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF. A identificação das fases presentes foi feita através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS – Joint Comitee of Powder Diffraction Standards.

O calcário foi submetido a um ensaio de análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DTG) em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente até 1150 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### **3.3.2 – Caracterização física**

Foram determinadas as seguintes características físicas das matérias-primas: distribuição de tamanho de partículas, massa específica real dos grãos e no caso da argila, o limite de liquidez, o limite de plasticidade e o índice plasticidade dado pela diferença entre eles. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma NBR 7181-84 (ABNT, 1984a). A massa específica real dos grãos foi determinada pelo método de picnometria de líquido, de acordo com os procedimentos previstos pela norma NBR 6508-84 (ABNT, 1984b). Os limites de consistência de Atterberg foram determinados segundo os procedimentos descritos nas normas NBR 6459-84 para limite de liquidez (ABNT, 1984c) e a NBR 7180-84 para o limite de plasticidade (ABNT, 1984d). Todos estes experimentos foram realizados no setor de caracterização de solos do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da UENF.

### **3.3.3 – Caracterização química**

As composições químicas das matérias-primas, com exceção do caulim e do quartzo (fornecidas pelas empresas), foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X pelo Centro de Tecnologia Cerâmica – CTC (Criciúma – SC), e apresentadas pela quantificação percentual de seus óxidos componentes. A Tabela 3.1 apresenta as composições químicas dadas em percentuais de óxidos do caulim e do quartzo fornecidas pelas empresas.

**Tabela 3.1 – Composições químicas fornecidas pelas empresas.**

| Composição química (% em massa) |                  |                                |                                |                   |                  |      |       |      |                  |                               |       |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|-------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| Amostras                        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO   | MnO  | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P.F.  |
| Caulim                          | 49,07            | 33,74                          | 0,22                           | 0,52              | 1,97             | 0,30 | 0,061 | 0,00 | 0,01             | 0,00                          | 14,01 |
| Quartzo                         | 99,66            | 0,15                           | 0,04                           | 0,00              | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,01             | 0,00                          | 0,25  |

P.F. = Perda ao Fogo.

### 3.4 – Formulações das Massas Cerâmicas

Esta etapa buscou estabelecer quimicamente uma relação (proporção) das matérias-primas para que pudessem ser atingidas as características finais desejadas. As formulações foram feitas combinando-se os métodos matemático e geométrico para formulações de massas cerâmicas devidamente apresentados no capítulo de revisão bibliográfica. No presente trabalho, os dois métodos mencionados, conjuntamente com o devido diagrama 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. Como referências para as formulações foram utilizadas massas cerâmicas com seus respectivos intervalos de uso de matérias-primas previstos na literatura. Dessa forma, foram estabelecidas as quantidades proporcionais das matérias-primas.

Assim sendo, foram formuladas quatro massas cerâmicas para revestimento poroso denominadas de RP1, RP2, RP3 e RP4, conforme mostra a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Massas cerâmicas formuladas.**

| Massa cerâmica | Composição (%mássico) |        |          |         |
|----------------|-----------------------|--------|----------|---------|
|                | Argila                | Caulim | Calcário | Quartzo |
| RP1            | 70                    | -      | 15       | 15      |
| RP2            | 73                    | -      | 12       | 15      |
| RP3            | 50                    | 23     | 12       | 15      |
| RP4            | 50                    | 20     | 15       | 15      |

### 3.5 – Preparação das Massas Cerâmicas

Nesta pesquisa utilizou-se o processo via seca na preparação das massas cerâmicas. Após a preparação, secagem e caracterização das matérias-primas foi realizada a dosagem das massas cerâmicas por pesagem de acordo com as formulações propostas (Tabela 3.1). Esta etapa foi realizada por medidas de massa numa balança digital ( $\pm 10^{-2}$  g), marca GEHAKA, modelo BG2000. Essa balança foi a mesma utilizada em todos os procedimentos de medida de massa. Em seguida, as massas cerâmicas foram submetidas a um processo de mistura, homogeneização e microgranulação realizado num misturador intensivo, com fluxo contra corrente, marca EIRICH, modelo RO2, cuba com capacidade de 5 L, com sistema de umidificação adaptado.

Primeiramente as massas cerâmicas secas foram misturadas de forma intensiva por um período de 5 minutos. A microgranulação foi realizada com umidade das massas cerâmicas da ordem de 14 % (em massa). A umidificação das massas cerâmicas se deu por aspersão de água (spray) e com o misturador sendo mantido em operação durante 5 minutos. Imediatamente após a retirada das massas cerâmicas da cuba do misturador, as mesmas foram peneiradas em malha de 20 mesh (833  $\mu$ m) para a eliminação dos grânulos muito grandes, e de outros aglomerados de formatos irregulares, formados durante a retirada da massa da cuba. Em seguida foi feito o controle da umidade para cerca de 7 % da massa microgranulada por secagem em estufa a 110 °C e pesagem em intervalos de tempos regulares até a obtenção da umidade desejada. Por fim, as massas cerâmicas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em um dessecador por um período de 24 horas para que fosse garantida uma boa homogeneização da umidade.

### 3.6 – Caracterização das Massas Cerâmicas

Após a preparação, as massas cerâmicas foram caracterizadas sob o ponto de vista mineralógico, físico e químico. Os procedimentos experimentais adotados são apresentados a seguir.

### 3.6.1 – Caracterização mineralógica

Com o objetivo de verificar as fases cristalinas presentes na massa cerâmica RP1, foi feita uma análise qualitativa por difração de raios-X. O experimento foi realizado em um difratômetro de marca SEIFERT, modelo URD 65, utilizando-se radiação Co-K $\alpha$ , sob ângulo 2 $\theta$  de 5 até 60 °, passo de 0,05 ° e tempo por passo de 2 segundos. Este experimento foi efetuado no laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF. A identificação das fases presentes foi feita através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS.

O comportamento térmico das massas cerâmicas foi avaliado por meio de ensaios de análise termogravimétrica (ATG), derivativa termogravimétrica (DTG) e análise térmica diferencial (ATD) realizados em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT-2960, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 1200 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Além disso, foram realizados 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 (~ 25 °C) até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Foram prensados corpos-de-prova com aproximadamente 1 g sob pressão de 35 MPa, em matriz de aço com diâmetro da cavidade de 10 mm.

### 3.6.2 – Caracterização física

Foram determinadas as seguintes características físicas das massas cerâmicas: distribuição de tamanho das partículas primárias, distribuição de tamanho de grânulos (peneiramento), limite de liquidez, limite de plasticidade, massa específica real dos grãos, massa específica aparente dos grânulos, massa específica dos grânulos após vibração e o índice de Hausner. Além disso, a morfologia dos grânulos foi analisada.

A distribuição de tamanho das partículas primárias foi realizada num analisador de tamanho de partículas CILAS, modelo 920 L, utilizando como meio água destilada, com tempo de dispersão de 60 segundos e detergente neutro como dispersante. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais (LMCME) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

A distribuição de tamanho de grânulos das massas cerâmicas microgranuladas foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma NBR 7181-84 (ABNT, 1984a). Os limites de consistência de Atterberg foram determinados segundo os procedimentos descritos nas normas NBR 6459-84 para limite de liquidez (ABNT, 1984c) e a NBR 7180-84 para o limite de plasticidade (ABNT, 1984d). A massa específica real dos grãos foi determinada pelo método de picnometria de líquido, de acordo com os procedimentos previstos pela norma NBR 6508-84 (ABNT, 1984b). Estes experimentos foram realizados no Setor de caracterização de solos do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV) da UENF.

A massa específica aparente dos grânulos foi definida com a razão entre a massa de grânulos, em gramas, que ocupa um volume aparente, em  $\text{cm}^3$ , de um recipiente cilíndrico de volume conhecido (proveta). A massa específica dos grânulos após vibração foi obtida mediante a vibração intensa do recipiente de volume conhecido (proveta) onde foi medido o volume ocupado pelos grânulos após vibração em equipamento da marca Pavitest, durante um período de 15 minutos, com frequência de 30 hertz. O índice de Hausner foi definido como a razão entre a massa específica vibrada dos grânulos e a massa específica aparente dos grânulos.

A morfologia dos grânulos presentes nas massas cerâmicas foi analisada num microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa por um período de duas horas a 60 °C e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro.

Para a massa cerâmica RP1 foi realizado um estudo de compactação versus o teor de umidade feito por prensagem uniaxial com ação única do pistão superior. Da massa cerâmica com 14 % de umidade (obtida ao final da etapa de granulação) foram retiradas quatro alíquotas para a redução do teor de umidade a 10, 7, 3 e 0 %, em massa. A massa de cada alíquota foi de 8,5 g. As medidas de carga aplicada em função do deslocamento do pistão foram realizadas numa máquina universal de

ensaios (marca INSTRON, modelo 5582) com capacidade de 100 kN a uma velocidade de carregamento de  $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  acoplada a um sistema de aquisição de dados experimentais. As amostras com diferentes teores de umidade foram compactadas numa matriz cilíndrica de aço inoxidável de diâmetro interno de aproximadamente 26,54 mm. A pressão de compactação máxima aplicada foi de 60 MPa. Para um melhor entendimento dos mecanismos de compactação foram construídos diagramas de resposta de compactação e taxa de compactação.

Para a amostragem qualitativa das microestruturas resultantes dos diferentes estágios de compactação (baixa pressão, pressão de trabalho e alta pressão) foram produzidas amostras compactadas a 3 e 35 MPa e os compactos obtidos juntamente com o compacto obtido sob pressão de 60 MPa foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram rompidas ao meio manualmente e colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa por um período de duas horas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro.

### **3.6.3 – Caracterização química**

As composições químicas das massas cerâmicas não foram determinadas por meio de técnica experimental conforme foi realizado para as matérias-primas. Para as massas cerâmicas, as composições químicas foram calculadas por proporção, relacionando os percentuais das quantidades utilizadas de cada matéria-prima nas formulações obtidas, estabelecidas com base na literatura, com os percentuais dos óxidos presentes na composição química dessas matérias-primas.

### **3.7 – Elaboração dos Corpos Cerâmicos**

As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial em matriz de aço inoxidável retangular, em prensa hidráulica, marca Schwing Siwa, modelo PHMA, capacidade máxima de 30 ton. Os corpos-de-prova utilizados consistiram de barras retangulares de dimensões de aproximadamente  $11,50 \times 2,54 \text{ cm}$ . A matriz



de compactação foi alimentada com cerca de 50g de massa cerâmica. A pressão de compactação utilizada foi da ordem de 35 MPa.

### 3.8 – Secagem dos Corpos Cerâmicos

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110 °C, durante 24 h. Após a secagem, os corpos cerâmicos foram submetidos a ensaios para determinação de suas propriedades físicas. Foram usados cinco corpos-de-prova na determinação de valores médios de cada propriedade.

### 3.9 – Propriedades Físicas após a Secagem dos Corpos Cerâmicos

#### 3.9.1 – Retração linear por secagem

A retração linear por secagem ( $RL_s$ ) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com os procedimentos descritos pela norma MB-305 (ABNT, 1984e) pela seguinte expressão:

$$RL_s = \left| \frac{L_s - L_u}{L_u} \right| \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde  $L_u$  foi o comprimento do corpo cerâmico medido após conformação e  $L_s$  é o comprimento do corpo cerâmico medido após a secagem. As medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital da marca Mitutoyo, com precisão de  $\pm 10^{-2}$  mm. ( $\pm 0,01$  mm). Este paquímetro foi utilizado em todos os experimentos deste trabalho que exigiram medidas de comprimento.

#### 3.9.2 – Massa específica após secagem

A determinação da massa específica dos corpos cerâmicos após secagem ( $\rho_s$ ) foi obtida de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3.2)$$

onde  $M_s$  foi a medida de massa, em gramas, dos corpos cerâmicos após a secagem e  $V_s$  foi o volume, em  $\text{cm}^3$ , dos corpos cerâmicos após a secagem.

### 3.10 – Queima dos Corpos Cerâmicos

A etapa de queima dos corpos cerâmicos prensados foi realizada em um forno de queima rápida, marca MAITEC, modelo FSQC-1300/3, em atmosfera oxidante (ar) nas temperaturas máximas de 1080, 1100, 1120, 1140, 1160 e 1180 °C. A Figura 3.2 apresenta as curvas projetadas para os ciclos térmicos rápidos de queima dos corpos cerâmicos.

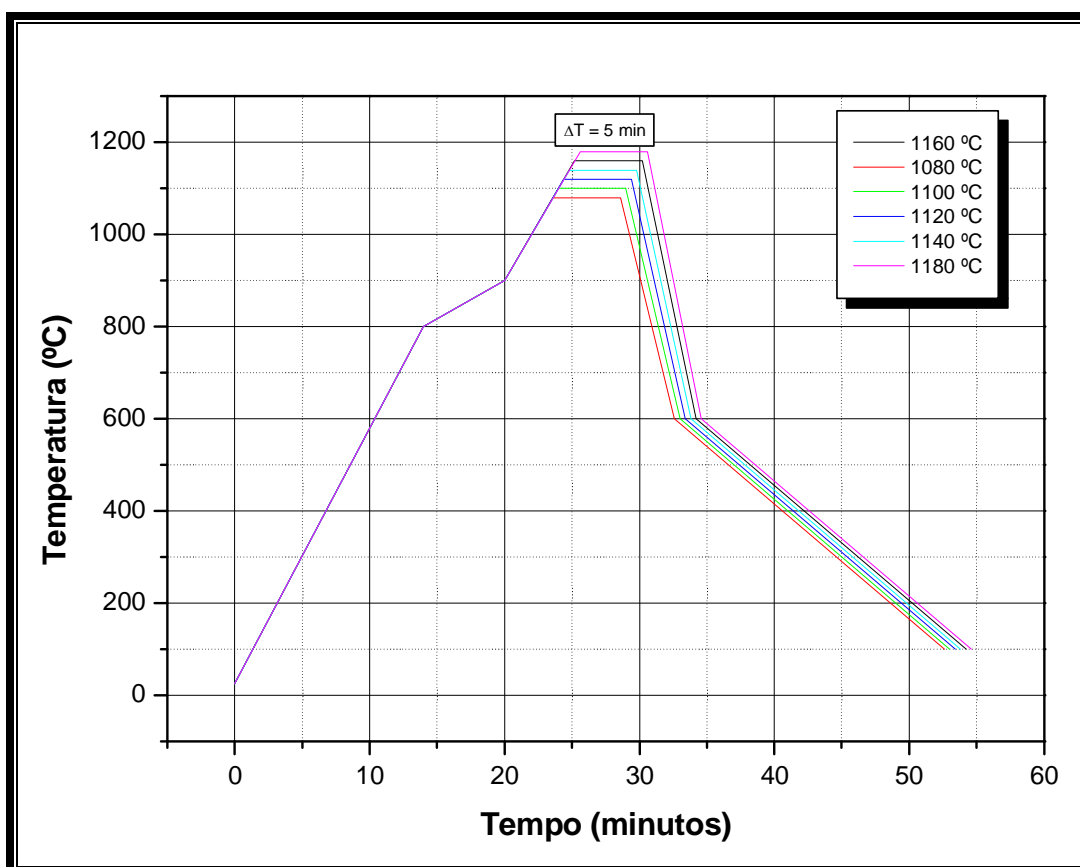


Figura 3.2 – Curvas projetadas para os ciclos térmicos utilizados.

O ciclo de queima foi dado pelas seguintes etapas:

#### a) Etapa de aquecimento

- Da temperatura ambiente (~ 25 °C) até 800 °C, com taxa de aquecimento de 55 °C.min<sup>-1</sup>.
- De 800 até 900 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C.min<sup>-1</sup>
- De 900 °C até a máxima temperatura de queima, com taxa de aquecimento de 50 °C.min<sup>-1</sup>.

**b) Patamar de temperatura máxima de queima.**

- Permanência de 5 minutos na temperatura máxima de queima.

**c) Etapa de Resfriamento**

- Da máxima temperatura de queima até 600° C, com taxa de resfriamento de 145 °C.min<sup>-1</sup>.
- De 600 °C até 100 °C, com taxa de resfriamento de 25 °C.min<sup>-1</sup>.

**3.11 – Propriedades Físicas dos corpos cerâmicos queimados**

Os corpos cerâmicos queimados foram avaliados através das seguintes propriedades: retração linear, absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente.

**3.11.1 – Retração linear de queima**

A retração linear por queima ( $RL_q$ ) foi determinada segundo a norma MB-305 (ABNT, 1984e), de acordo com a seguinte expressão:

$$RL_q = \frac{L_s - L_q}{L_q} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde  $L_s$  foi a medida do comprimento do corpo cerâmico após a secagem (dada em mm) e  $L_q$  foi a medida do comprimento do corpo cerâmico após a queima (dada em mm).

**3.11.2 – Absorção de água**

A absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos sinterizados foi medida de acordo com os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), representada pela seguinte expressão:

$$AA = \frac{M_U - M_{SS}}{M_{SS}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde  $M_U$  foi a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos saturados com água e  $M_{SS}$  é a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos sinterizados e secos.

### 3.11.3 – Porosidade aparente

A porosidade aparente ( $PA$ ) dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada realizando os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), de acordo com a expressão a seguir:

$$PA = \frac{M_U - M_{SS}}{M_U - M_i} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde  $M_i$  foi a medida da massa (dada em g) do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática.  $M_U$  foi a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos saturados com água e  $M_{SS}$  foi a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos sinterizados e secos.

### 3.11.4 – Massa específica aparente

A massa específica aparente ( $MEA$ ) dos corpos cerâmicos foi determinada realizando-se os procedimentos descritos pela norma C 373-88 (ASTM, 1994), de acordo com a expressão abaixo:

$$MEA = \frac{M_{SS}}{M_U - M_i} \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde  $M_i$  foi a medida da massa (dada em g) do corpo cerâmico imerso em água, que foi medida pelo método da balança hidrostática.  $M_U$  foi a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos saturados com água e  $M_{SS}$  foi a medida da massa (dada em g) dos corpos cerâmicos sinterizados e secos.

## 3.12 – Análise Microestrutural e de Fases

Com o objetivo de identificar as fases presentes remanescentes e as novas fases que foram formadas durante a etapa de sinterização foram feitas análises qualitativas por difração de raios-X. Os experimentos foram realizados em um difratômetro de marca SEIFERT, modelo URD 65, utilizando-se radiação  $Co-K_{\alpha}$ , sob ângulo  $2\theta$  de 5 até 60 °, passo de 0,05 ° e tempo por passo de 2 segundos. Estes experimentos foram efetuados no laboratório de Ciências Físicas (LCFIS) da UENF. A identificação das fases presentes foi feita através da comparação do ângulo de

Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos de difração com fichas padrão JCPDS.

A morfologia da superfície de fratura dos corpos cerâmicos sinterizados foi analisada num microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 15 kV. As amostras foram colocadas em porta-amostra, aderidas por uma fita dupla face de carbono. Este conjunto foi submetido à secagem em estufa por um período de duas horas a 60 °C e então recoberto por uma fina camada condutora de ouro.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

### 4.1 – Caracterização das Matérias-Primas

#### 4.1.1 – Caracterização mineralógica das matérias-primas

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X da argila utilizada. Os resultados mostram que a argila é constituída principalmente das seguintes fases cristalinas: caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e gibsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Além disso, foi detectada a presença de mica muscovita ( $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) / illita ( $\text{K}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}^{2+}_{0,1}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), de goetita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e feldspato potássico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). O argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos bastante intensos e de forma bem definida. Isto está de acordo com a literatura (Souza *et al.*, 2002), que indica que as argilas da região de Campos dos Goytacazes-RJ são predominantemente cauliniticas. A mica muscovita / illita aparece com picos de difração menos intensos. A presença de gibsita é um indicativo de que parte do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não está somente ligado aos argilominerais, mas também na forma de hidróxidos. A detecção de goetita mostra que a argila é de queima vermelha e que parte do ferro presente está na forma de hidróxido.

A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios-X do calcário utilizado, onde foram identificados picos característicos dos minerais presentes na amostra estudada. Pode-se observar a presença de minerais tais como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Os picos característicos de calcita se apresentam de forma bem mais intensa em relação aos outros minerais. Isto mostra que a amostra estudada é um calcário calcítico apresentando traços de dolomita.

A Figura 4.3 mostra o difratograma de raios-X do quartzo utilizado. Foram identificados picos característicos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) que se apresentam bastante intensos e de forma bem definida. Isto evidencia que esta matéria-prima possui um elevado grau de pureza com 99,66 % de  $\text{SiO}_2$  conforme a composição química

fornecida pela empresa e apresentada na Tabela 3.1 do Capítulo 3 (Materiais e Métodos de Análise).

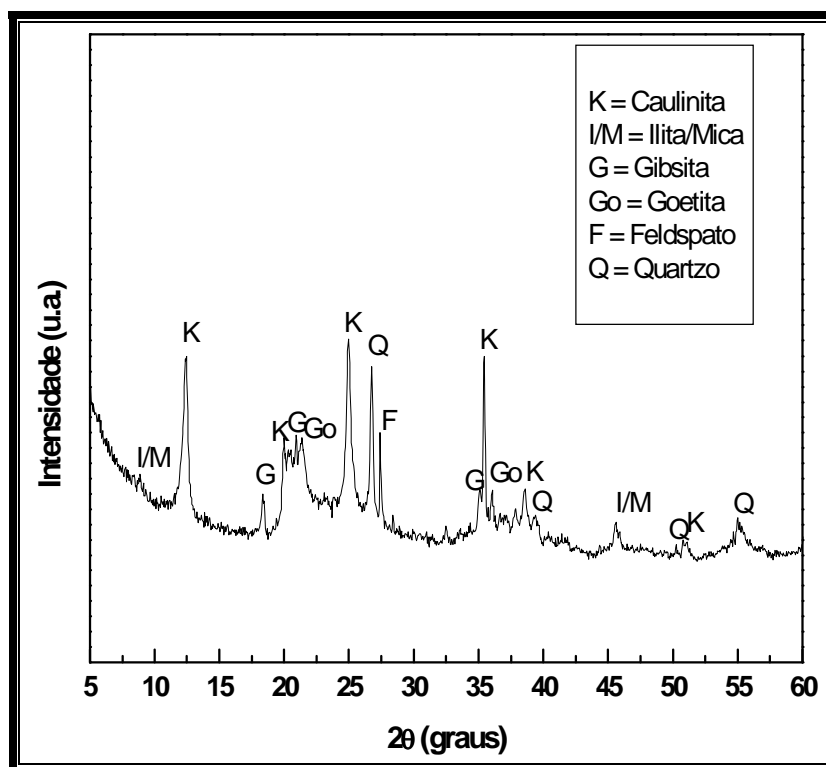


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da argila utilizada.

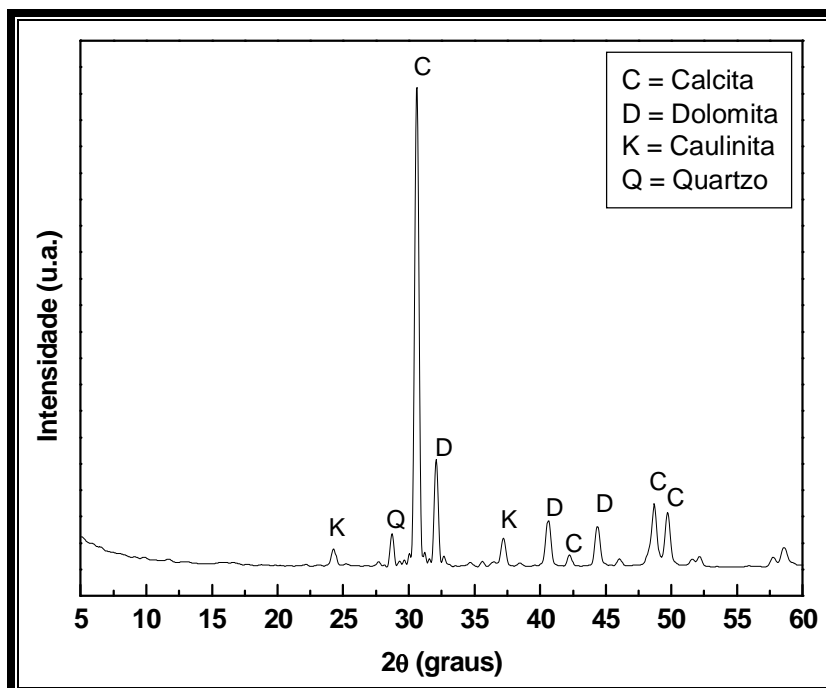


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do calcário utilizado.

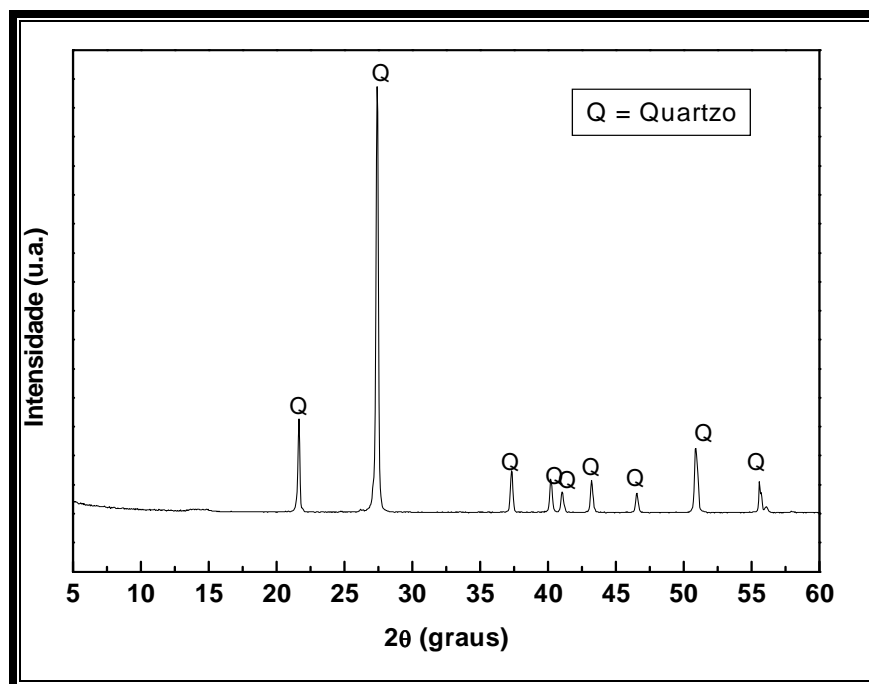


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X do quartzo utilizado.

A Figura 4.4 mostra as curvas de análise termogravimétrica (ATG) e derivativa termogravimétrica (DTG) para o calcário utilizado. Nota-se um pico, por volta de 791 °C, com cerca de 41 % de perda de massa. Este evento está relacionado à decomposição de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para formação de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ).

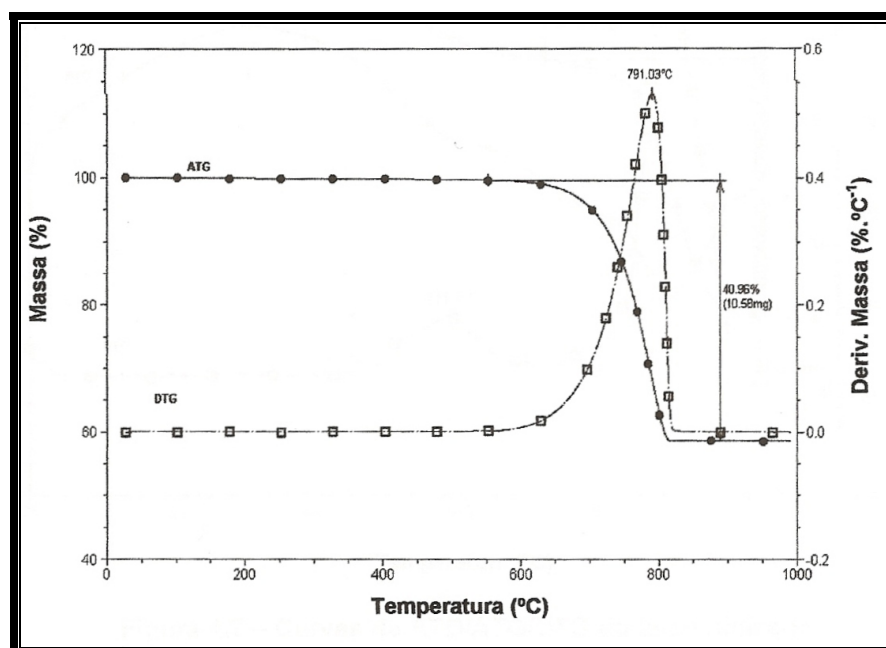


Figura 4.4 – Curvas de ATG/DTG do calcário utilizado.



Pode-se notar que está havendo uma sobreposição de picos já que o difratograma do calcário apresentou picos indicativos de dolomita. Além do mais, o evento detectado aparece antecipado com relação ao que prediz a literatura. Shoal (1988) prevê a decomposição do carbonato de cálcio entre 800 e 900 °C. Este dado reforça a possibilidade de sobreposição dos picos de decomposição térmica de carbonato de cálcio (calcita) e de carbonato de cálcio e magnésio (dolomita).

#### 4.1.2 – Caracterização física das matérias-primas

A Tabela 4.1 apresenta os dados de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas. Verifica-se que as matérias-primas apresentaram 73 – 91 % de partículas com diâmetro equivalente inferior a 60 µm. Isto indica um bom nível de cominuição das matérias-primas.

**Tabela 4.1 - Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.**

| Tamanho de partícula | Matérias-Primas (% em massa) |          |         |
|----------------------|------------------------------|----------|---------|
|                      | Argila                       | Calcário | Quartzo |
| < 2 µm               | 47,3                         | 10,0     | 9,9     |
| 2 ≤ Ø ≤ 60 µm        | 44,3                         | 78,1     | 63,0    |
| 60 ≤ Ø ≤ 200 µm      | 8,4                          | 11,9     | 27,1    |

Esta granulometria mais fina pode favorecer a reatividade entre as partículas na etapa de sinterização. Isto está relacionado ao fato destas partículas desenvolverem elevadas superfícies específicas. Além disso, uma granulometria mais fina permite reduzir as dimensões das impurezas contidas nas matérias-primas a valores tais, que não causam problemas aos esmaltes. De acordo com Lolli, *et al.* (2000), a segregação de componentes de natureza diversa (materiais plásticos e materiais não plásticos), não ocorre se a granulometria das matérias-primas é reduzida a valores inferiores a 50 – 60 µm. A argila apresentou um elevado conteúdo de partículas inferiores a 2 µm (fração argila de 47,3 %). Isto justifica a sua elevada plasticidade mesmo sendo esta considerada um “barro fraco”. Para as demais matérias-primas, o conteúdo de partícula em fração argila ficou em torno de 10 %.

A Tabela 4.2 apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para a argila utilizada. Verifica-se que a argila apresentou um elevado índice de plasticidade (30,3 %). De acordo com a literatura (Santos, 1989), a argila pode ser classificada como uma argila de alta plasticidade. As demais matérias-primas também foram submetidas aos ensaios de determinação dos limites de Atterberg. No entanto, por apresentarem uma natureza não-plástica, os ensaios tornaram-se impraticáveis.

**Tabela 4.2 – Limites de consistência de Atterberg da argila utilizada.**

| Matéria-prima | Limite de Liquidez (%) | Limite de Plasticidade (%) | Índice de Plasticidade |
|---------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| Argila        | 59,2                   | 28,9                       | 30,3                   |

#### 4.1.3 – Caracterização química das matérias-primas

A Tabela 4.3 mostra os resultados das composições químicas das matérias-primas expressas em termos dos seus componentes óxidos principais.

**Tabela 4.3 – Composições químicas das matérias-primas utilizadas.**

| Composição química (% em massa) |                  |                                |                                |                   |                  |       |      |      |                  |                               |       |
|---------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| Amostras                        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO   | MgO  | MnO  | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P.F.  |
| Argila                          | 53,45            | 22,67                          | 9,10                           | 0,57              | 2,02             | 0,40  | 0,83 | 0,09 | 1,17             | 0,18                          | 9,52  |
| Calcário                        | 6,01             | 0,81                           | 0,55                           | 0,15              | 0,23             | 47,26 | 4,91 | 0,01 | 0,06             | 0,07                          | 39,94 |

P.F. = Perda ao Fogo.

Verifica-se que a argila é essencialmente constituída por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Considerando a relação sílica (SiO<sub>2</sub>) / alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como um parâmetro indicativo do conteúdo de argilominerais presentes numa argila nota-se que a argila utilizada apresentou um valor para esta relação de aproximadamente 2,37. De acordo com a literatura (Souza *et al.*, 2002), a argila utilizada apresenta uma relação sílica / alumina superior aos valores das argilas da região de Campos dos Goytacazes que normalmente apresentam valores compreendidos no intervalo de 1,17 até 1,74. Isto pode ser justificado pelo fato desta argila ser considerada pelos próprios ceramistas como “barro fraco” ou “argila magra” no jargão cerâmico. As massas cerâmicas para

os produtos de cerâmica vermelha da região são compostas de cerca de 60% de argila considerada “barro forte” e 40% do chamado “barro fraco”. Na verdade, essas denominações estão relacionadas mesmo que intuitivamente à plasticidade das argilas e ao teor de sílica livre presente nas mesmas. Portanto, a própria relação sílica / alumina aponta para uma argila de menor plasticidade e com elevado teor de sílica livre. Este foi um dos critérios de escolha desta matéria-prima para as formulações das massas cerâmicas que serão discutidas mais adiante. Com relação às argilas de queima vermelha utilizadas na fabricação de revestimento poroso, a relação sílica / alumina da argila utilizada encontra-se abaixo dos valores encontrados nas composições das diversas massas cerâmicas industriais cuja relação pode chegar até 5,0.

O elevado teor de óxido de ferro (9,10 %) caracteriza a argila estudada como sendo de queima vermelha. O ferro pode estar presente na forma de hidróxidos, como por exemplo, a goetita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) como visto no difratograma de raios-X (Figura 4.1) ou na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  em substituição parcial ao alumínio na rede cristalina dos argilominerais principalmente a caulinita (Manhães *et al.*, 2002).

Os teores de óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) são baixos (2,59 %), podendo estar presentes na argila como parte de compostos tais como feldspato potássico e illita / mica muscovita, detectados no difratograma de raios-X da argila (Figura 4.1). Os teores de óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) também são baixos (1,23 %). Estes óxidos estão geralmente associados à presença de carbonatos de Ca e Mg. Assim sendo, a argila apresenta uma natureza não carbonática.

O valor de perda ao fogo (9,52 %) é inferior ao da caulinita teórica (P.F = 13,96%) o que é esperado para uma argila considerada “magra”. A perda ao fogo está relacionada à perda de água adsorvida na superfície dos argilominerais, água associada aos hidróxidos (gibbsite e goetita) e água de constituição dos argilominerais, principalmente a caulinita. Além disso, pode estar relacionada à decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos, carbonatos e decomposição de matéria orgânica.

O calcário utilizado é constituído principalmente por  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{SiO}_2$ . O elevado teor de  $\text{CaO}$  (47,26 %) está associado à presença de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), na forma de calcita conforme detectado por difração de raios-X (Figura 4.2). A detecção de  $\text{MgO}$  (4,91 %) está relacionada à presença de dolomita ( $\text{CaMgCO}_3$ ) também detectada por difração de raios-X. Foram detectados ainda

pequenos teores de SiO<sub>2</sub> (6,01 %) que pode estar presente como sílica livre ou ainda ligada a estrutura de argilominerais como a caulinita, corroborando com o difratograma de raios-X do calcário (Fig. 4.2), que apresentou picos característicos de quartzo e caulinita. A perda ao fogo (39,94 %) está relacionada à decomposição dos carbonatos (calcita e dolomita) e está de acordo com o valor de perda ao fogo para calcários calcíticos (Barba *et al.*, 2002) que prevê um valor de perda ao fogo de cerca de 41 %.

## 4.2 – Formulação das Massas Cerâmicas

No presente trabalho, foi feita uma combinação dos métodos matemáticos e geométricos de formulação de materiais cerâmicos (Morelli, 2000) apresentados no Capítulo 2 (Revisão Bibliográfica). Estes métodos fazem uso de duas ferramentas fundamentais: as composições químicas das matérias-primas e diagramas de equilíbrio de fases relacionados com os três óxidos majoritários, considerados os principais formadores das fases desejadas no produto final.

Primeiramente foram estabelecidos alguns critérios de formulação e utilização de matérias-primas a partir dos resultados de caracterização das mesmas. A argila “magra” apesar de ser uma matéria-prima abundante na região de Campos dos Goytacazes-RJ, não apresenta todas as características adequadas para a formulação de massas cerâmicas para revestimento poroso. Os resultados mostraram que a argila é essencialmente caulinítica e de queima vermelha e mesmo sendo considerado um “barro fraco” apresenta elevado teor de fração argila (diâmetro < 2 µm) o que a torna ainda muito plástica. Além disso, apresenta um elevado teor de perda ao fogo, baixo valor da relação sílica/alumina e baixo percentual de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO), constituintes essenciais na formulação de massas cerâmicas para revestimento poroso. Diante disso, foi necessária a introdução de outras matérias-primas na composição das massas cerâmicas a fim de adequar as propriedades das massas, o mais próximo possível das massas cerâmicas típicas para a fabricação de revestimento poroso.

A introdução de calcário se deu por duas razões fundamentais: a primeira razão é a sua contribuição como aportador de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO) que irão garantir a porosidade desejada e estabilidade dimensional, características exigidas para este tipo de produto cerâmico. A segunda principal

razão é sua disponibilidade. O calcário utilizado é uma matéria-prima regional, produzida no município de Italva-RJ e somente empregada como corretivo do pH de solos ácidos e na fabricação de cimento.

Além de controlar a estabilidade dimensional das peças, o quartzo foi utilizado para aumentar o teor de sílica livre nas formulações, aumentando assim o valor da relação sílica/alumina e conseqüentemente diminuir a plasticidade das massas cerâmicas.

A adição de caulim visou buscar uma ação branqueante dos suportes sinterizados e por já estar devidamente caracterizado (Pinheiro, 2005) do ponto de vista físico, químico e mineralógico.

No presente trabalho foram formuladas quatro massas cerâmicas denominadas de RP1, RP2, RP3 e RP4, conforme apresentadas na Tabela 3.2 do Capítulo 3 (Materiais e Métodos de Análise). A massa cerâmica RP1 foi considerada como uma “massa cerâmica padrão” fixando-se o teor de argila em 70% e os teores de calcário e quartzo em 15%. Estas proporções foram escolhidas por se tratar de uma formulação previamente estudada em um trabalho anterior (Sousa, 2003). Esta formulação apresentou os melhores resultados em termos de características e propriedades sendo necessária apenas a substituição da argila anteriormente utilizada por uma argila considerada mais magra (“barro fraco”).

Na formulação da massa cerâmica RP2 procurou-se maximizar o uso da matéria-prima argilosa local. O teor de argila foi então aumentado para 73 % com conseqüente redução no teor de calcário para 12 %. As massas cerâmicas RP3 e RP4 foram formuladas no intuito de causar uma ação branqueante ao suporte sinterizado pela adição de caulim em substituição parcial à argila local priorizando a matéria-prima argilosa local com a maior proporção adicionada (50 %). A partir das composições químicas das matérias-primas, em termos dos óxidos majoritários e de maior interesse e após terem sido estabelecidas as proporções de cada matéria-prima (Tabela 3.2) aplicou-se o método matemático que determinou a quantidade de cada óxido majoritário no produto final.

De posse dos valores das proporções de matérias-primas adicionadas (Tabela 3.2) e dos dados de composição química (Tabelas 3.1 e 4.3) foram calculados os percentuais dos principais óxidos (majoritários) e que mais influenciam nas formulações de massas cerâmicas para revestimento poroso base vermelha. Para este tipo de produto os seguintes óxidos são considerados fundamentais: SiO<sub>2</sub>

e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A soma dos óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  será denominada a partir deste ponto como “SO”.

Os óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram selecionados por serem os componentes majoritários da estrutura cristalina dos argilominerais e conseqüentemente fazem parte das fases cristalinas formadas durante a queima do suporte cerâmico. Os óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) são os principais responsáveis pela formação de fase líquida e densificação do material a temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

As propriedades finais do revestimento poroso têm estreita relação com a presença de fases de cálcio e magnésio (silicatos e aluminossilicatos). Por isso a importância dos óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é o principal responsável pela coloração do suporte cerâmico após queima. Além disso, dependendo da sua interação com outros óxidos durante a queima o mesmo pode agir como formador de fase líquida.

Os procedimentos adotados para a formulação das massas pelo método matemático foram os seguintes:

- Primeiramente, os resultados das composições químicas das matérias-primas foram aproximados a 100 % como se houvessem somente os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e SO. Os valores são apresentados na Tabela 4.4.
- A composição química da mistura de argilas (68,49 % de argila e 31,51 % de caulim para RP3 e 71,43 % de argila + 28,57 % de caulim para RP4) foi calculada a partir das composições individuais de cada uma das argilas (Tabelas 3.1 e 4.3), considerando os percentuais (proporções) estabelecidos na Tabela 3.2. Isto foi necessário para a indicação das massas cerâmicas RP3 e RP4 na figura geométrica (AB3 – C – D e AB4 – C – D, respectivamente) formada pelas matérias-primas (Figura 4.5).
- Em seguida, as composições químicas das massas cerâmicas foram calculadas através dos sistemas lineares de equação apresentados nas Equações 4.1 – 4.12.

**Tabela 4.4 – Óxidos majoritários para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}$ .**

| Óxido                     | Argila | Caulim | Calcário | Quartzo |
|---------------------------|--------|--------|----------|---------|
| % $\text{SiO}_2$          | 60,03  | 57,14  | 10,03    | 99,81   |
| % $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 25,46  | 39,28  | 1,35     | 0,15    |
| %SO                       | 14,51  | 3,58   | 88,62    | 0,04    |
| Total                     | 100,00 | 100,00 | 100,00   | 100,00  |

$$\begin{aligned} \text{Argila} & & \text{Calcário} & & \text{Quartzo} & & \text{RP1} \\ \% \text{SiO}_2 & = 60,03 \times 0,70 & + 10,03 \times 0,15 & + 99,81 \times 0,15 & = 58,50\% & & (4.1) \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 & = 25,46 \times 0,70 & + 1,35 \times 0,15 & + 0,15 \times 0,15 & = 18,05\% & & (4.2) \\ \% \text{SO} & = 14,51 \times 0,70 & + 88,62 \times 0,15 & + 0,04 \times 0,15 & = 23,45\% & & (4.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Argila} & & \text{Calcário} & & \text{Quartzo} & & \text{RP2} \\ \% \text{SiO}_2 & = 60,03 \times 0,73 & + 10,03 \times 0,12 & + 99,81 \times 0,15 & = 59,99\% & & (4.4) \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 & = 25,46 \times 0,73 & + 1,35 \times 0,12 & + 0,15 \times 0,15 & = 18,77\% & & (4.5) \\ \% \text{SO} & = 14,51 \times 0,73 & + 88,62 \times 0,12 & + 0,04 \times 0,15 & = 21,24\% & & (4.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Argila + Caulim} & & \text{Calcário} & & \text{Quartzo} & & \text{RP3} \\ \% \text{SiO}_2 & = 59,12 \times 0,73 & + 10,03 \times 0,12 & + 99,81 \times 0,15 & = 59,33\% & & (4.7) \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 & = 29,81 \times 0,73 & + 1,35 \times 0,12 & + 0,15 \times 0,15 & = 21,95\% & & (4.8) \\ \% \text{SO} & = 11,07 \times 0,73 & + 88,62 \times 0,12 & + 0,04 \times 0,15 & = 18,72\% & & (4.9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Argila + Caulim} & & \text{Calcário} & & \text{Quartzo} & & \text{RP4} \\ \% \text{SiO}_2 & = 59,20 \times 0,70 & + 10,03 \times 0,15 & + 99,81 \times 0,15 & = 57,92\% & & (4.10) \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 & = 29,41 \times 0,70 & + 1,35 \times 0,15 & + 0,15 \times 0,15 & = 20,81\% & & (4.11) \\ \% \text{SO} & = 11,39 \times 0,70 & + 88,62 \times 0,15 & + 0,04 \times 0,15 & = 21,27\% & & (4.12) \end{aligned}$$

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades finais do revestimento poroso têm estreita relação com a presença de fases de cálcio e magnésio (silicatos e aluminossilicatos) no produto final. Dessa forma, um dos diagramas de equilíbrio de fases de maior interesse corresponde ao do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (Amarante Júnior, 1993).

Os resultados das composições químicas das matérias-primas foram aproximados a 100 % como se houvessem somente os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ . Os valores são apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5 – Óxidos majoritários para o sistema SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO.**

| Óxido                           | Argila | Caulim | Calcário | Quartzo |
|---------------------------------|--------|--------|----------|---------|
| %SiO <sub>2</sub>               | 69,85  | 59,04  | 11,11    | 99,85   |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29,63  | 40,60  | 1,50     | 0,15    |
| %CaO                            | 0,52   | 0,36   | 87,39    | 0,00    |
| Total                           | 100,00 | 100,00 | 100,00   | 100,00  |

Assim sendo, as composições químicas das massas cerâmicas foram também calculadas considerando apenas os óxidos SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO através dos sistemas lineares de equação apresentados a seguir (Equações 4.13 – 4.24):

$$\begin{array}{r} \text{Argila} \\ \%SiO_2 = 69,85 \times 0,70 + 11,11 \times 0,15 + 99,85 \times 0,15 = 65,54\% \end{array} \quad (4.13)$$

$$\begin{array}{r} \text{Calcário} \\ \%Al_2O_3 = 29,63 \times 0,70 + 1,50 \times 0,15 + 0,15 \times 0,15 = 20,99\% \end{array} \quad (4.14)$$

$$\begin{array}{r} \text{Quartzo} \\ \%CaO = 0,52 \times 0,70 + 87,39 \times 0,15 + 0,00 \times 0,15 = 13,47\% \end{array} \quad (4.15)$$

$$\begin{array}{r} \text{RP1} \\ \%SiO_2 = 69,85 \times 0,73 + 11,11 \times 0,12 + 99,85 \times 0,15 = 67,30\% \end{array} \quad (4.16)$$

$$\begin{array}{r} \\ \%Al_2O_3 = 29,63 \times 0,73 + 1,50 \times 0,12 + 0,15 \times 0,15 = 21,83\% \end{array} \quad (4.17)$$

$$\begin{array}{r} \\ \%CaO = 0,52 \times 0,73 + 87,39 \times 0,12 + 0,00 \times 0,15 = 10,87\% \end{array} \quad (4.18)$$

$$\begin{array}{r} \text{Argila +Caulim} \\ \%SiO_2 = 66,44 \times 0,73 + 11,11 \times 0,12 + 99,85 \times 0,15 = 64,81\% \end{array} \quad (4.19)$$

$$\begin{array}{r} \\ \%Al_2O_3 = 33,09 \times 0,73 + 1,50 \times 0,12 + 0,15 \times 0,15 = 24,36\% \end{array} \quad (4.20)$$

$$\begin{array}{r} \\ \%CaO = 0,47 \times 0,73 + 87,39 \times 0,12 + 0,00 \times 0,15 = 10,83\% \end{array} \quad (4.21)$$

$$\begin{array}{r} \text{RP4} \\ \%SiO_2 = 66,76 \times 0,70 + 11,11 \times 0,15 + 99,85 \times 0,15 = 63,38\% \end{array} \quad (4.22)$$

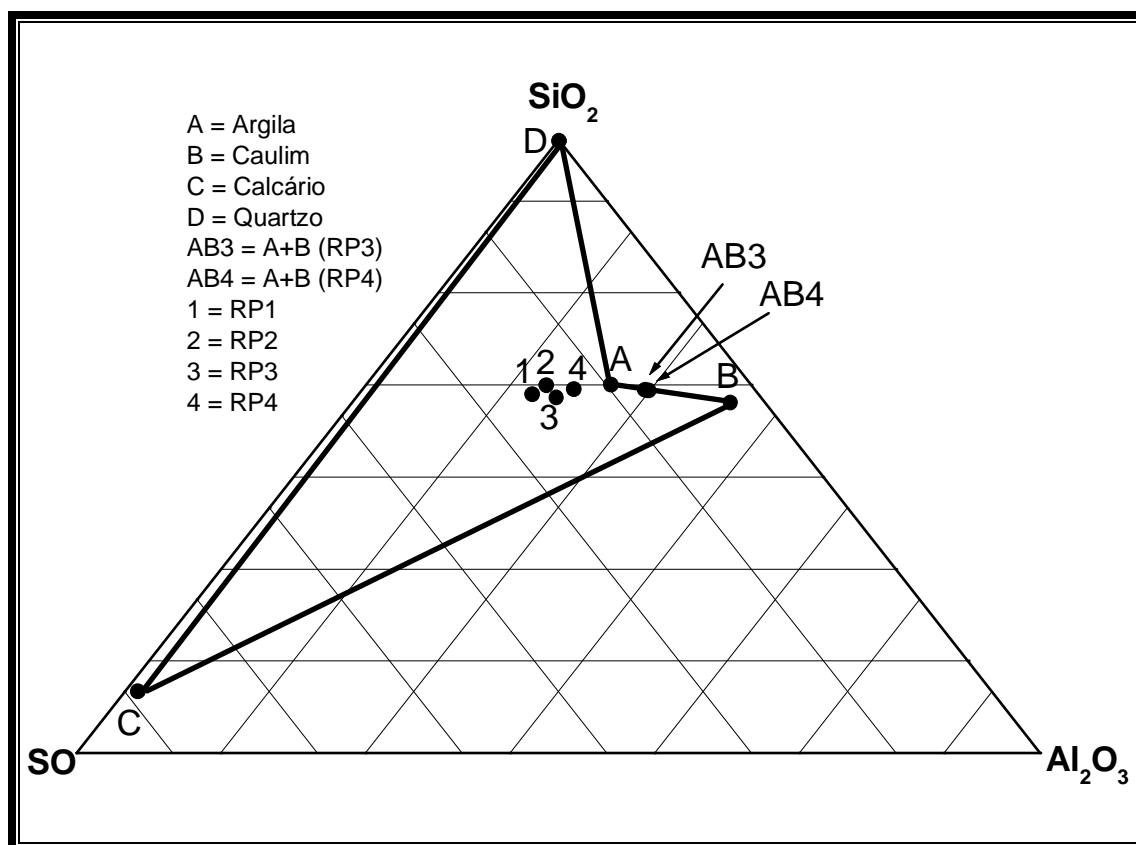
$$\begin{array}{r} \\ \%Al_2O_3 = 32,76 \times 0,70 + 1,50 \times 0,15 + 0,15 \times 0,15 = 23,18\% \end{array} \quad (4.23)$$

$$\begin{array}{r} \\ \%CaO = 0,48 \times 0,70 + 87,39 \times 0,15 + 0,00 \times 0,15 = 13,44\% \end{array} \quad (4.24)$$

O método matemático prediz as quantidades, mas não garante que se atinja a composição pretendida. Por isso, foi utilizado o método geométrico como recurso de visualização, através de triângulos de compatibilidade de matérias-primas (triaxial cerâmico) e fases (corte isotérmico de diagrama de equilíbrio de fases), para verificar se as composições estabelecidas pelo método matemático levam à formação das fases cristalinas desejadas no produto final. Este método consistiu em



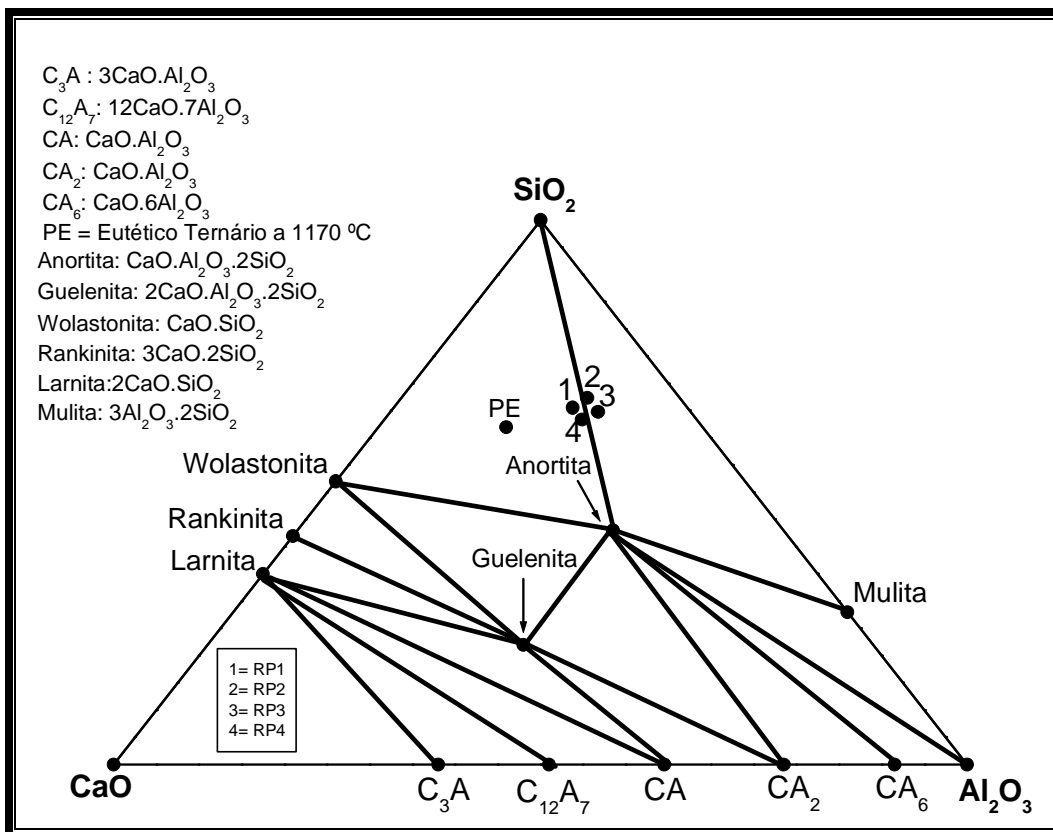
localizar em diagrama ternário do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}$  (triaxial cerâmico), mostrado na Figura 4.5, as composições químicas das matérias-primas (reduzidas somente aos três óxidos de interesse) e as composições químicas das massas cerâmicas formuladas.



**Figura 4.5 – Triaxial cerâmico para as formulações.**

Verifica-se visualmente que qualquer composição que se deseja formular deverá estar no interior ou periferia da figura geométrica formada ao unirem-se os pontos que representam estas matérias-primas por linhas retas. Um ponto fora desta região, mesmo que seja constituído pelos óxidos de interesse, significa que não existe uma combinação para atingir o ponto da composição desejada.

A partir das quantidades dos óxidos (majoritários e de maior interesse) das composições químicas das massas cerâmicas formuladas, pode-se prever quais são as fases que irão se formar no produto final. Estas composições foram representadas no diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , apresentado na Figura 4.6.



**Figura 4.6 – Composições das massas cerâmicas formuladas no sistema ternário  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ .**

Pode-se observar que as massas cerâmicas RP1 e RP4 estão situadas no triângulo de compatibilidade das fases sílica ( $SiO_2$ ), anortita ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e wolastonita ( $CaO \cdot SiO_2$ ). Para as massas cerâmicas RP2 e RP3 ocorre um deslocamento das composições para o triângulo de compatibilidade das fases mulita ( $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ ), sílica ( $SiO_2$ ) e anortita ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Isto demonstra a sensibilidade das massas às pequenas variações na sua composição. Para as massas RP2 e RP3 ocorre um aumento da proporção de matérias-primas argilosas (73 % de matéria-prima argilosa) o que acarreta um aumento no teor de  $SiO_2$  e diminuição do teor de  $CaO$  em relação às massas RP1 e RP4 (70 % de matéria-prima argilosa).

Diante destas observações fica claro que qualquer variação composicional, por menor que seja, faz com que o ponto da composição formulada se desloque para outras regiões dos triângulos de compatibilidade de fases. Além disso, neste caso foram considerados apenas os óxidos majoritários ( $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ ) desprezando-se a presença de outros óxidos e até mesmo a presença de impurezas

que podem vir a desviar os campos de existência das fases de interesse. Dessa maneira, fases secundárias poderão estar presentes no produto final.

Calculou-se então a composição química das formulações obtidas, a partir das análises químicas reais das matérias-primas. Com o resultado de todos os óxidos presentes na mistura final e o conhecimento prévio dos efeitos provocados por cada um deles, é possível se prever algumas características do produto final. A Tabela 4.6 apresenta as composições químicas das massas formuladas, que possuem para cada um de seus óxidos a contribuição dos óxidos presentes nas matérias-primas utilizadas.

**Tabela 4.6 – Composição química estimada das massas cerâmicas formuladas.**

| Massa Cerâmica | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | MnO  | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P.F.  |
|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------|------|------------------|-------------------------------|-------|
| RP1            | 53,27            | 16,01                          | 6,46                           | 0,42              | 1,45             | 7,37 | 1,32 | 0,06 | 0,83             | 0,14                          | 12,68 |
| RP2            | 54,69            | 16,58                          | 6,72                           | 0,43              | 1,50             | 5,77 | 1,20 | 0,07 | 0,86             | 0,14                          | 12,04 |
| RP3            | 53,68            | 19,21                          | 4,67                           | 0,42              | 1,49             | 5,94 | 1,02 | 0,05 | 0,60             | 0,10                          | 12,82 |
| RP4            | 52,39            | 18,23                          | 4,68                           | 0,41              | 1,44             | 7,35 | 1,16 | 0,05 | 0,60             | 0,10                          | 13,59 |

P.F. = Perda ao Fogo

### 4.3 – Caracterização das Massas Cerâmicas

#### 4.3.1 – Caracterização mineralógica das massas cerâmicas

A Figura 4.7 mostra o difratograma de raios-X para a massa cerâmica RP1 (massa padrão). Verifica-se que independente da adição de outras matérias-primas o argilomineral predominante é a caulinita. Além da caulinita foram identificados picos característicos de ilita/mica muscovita. Foram observados picos característicos de minerais como o quartzo, gibsitita, goetita, calcita e dolomita. Nota-se também que a adição das matérias-primas não plásticas modifica a intensidade dos picos mais intensos, principalmente os de quartzo e caulinita.

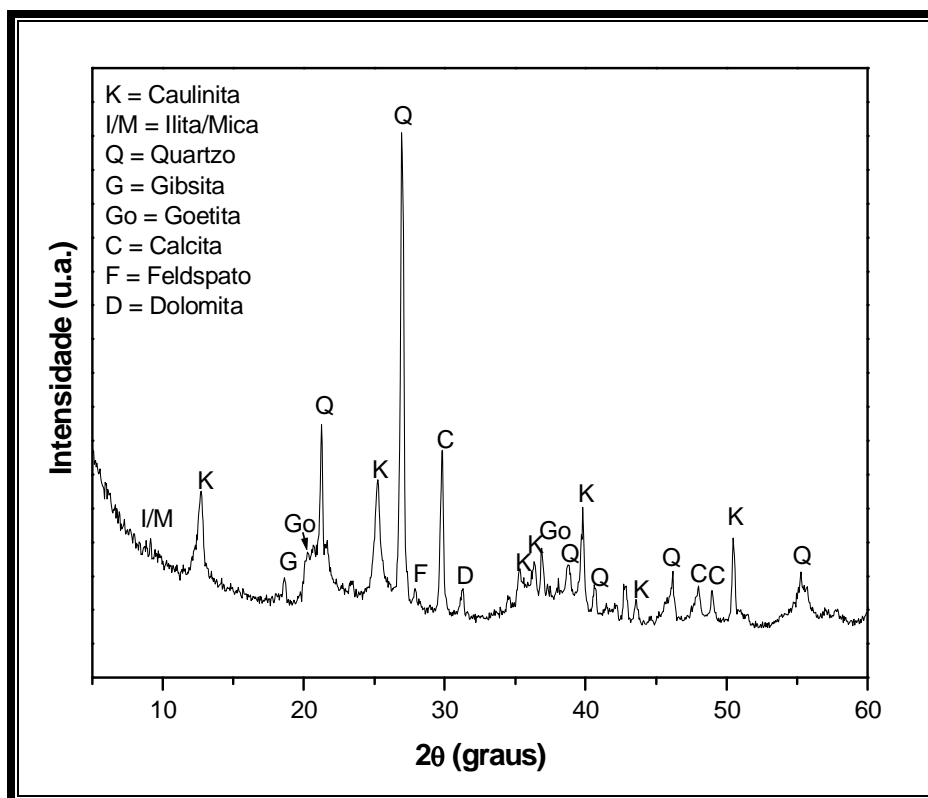
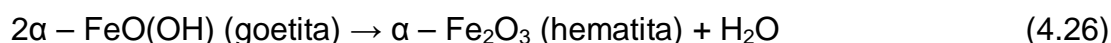


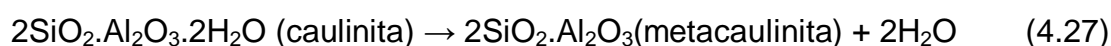
Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da massa cerâmica RP1.

O comportamento térmico das massas cerâmicas preparadas foi avaliado através de curvas de análise térmica diferencial (ATD) apresentadas na Figura 4.8. A interpretação que se pode realizar a partir destas curvas é a seguinte:

- i. Nas primeiras etapas do aquecimento se elimina a água fisicamente adsorvida na superfície dos argilominerais. Esta água é típica de materiais argilosos tais como as partículas de caulinita (Souza *et al.*, 2003). O primeiro vale endotérmico no intervalo de temperatura de 42 – 46 °C que se observa nas curvas de ATD corresponde à remoção desta água.
- ii. O segundo evento endotérmico no intervalo de temperatura de 251 – 257 °C ocorre devido à evolução de vapor d'água, resultante da desidroxilação de hidróxidos tais como a gibsita e goetita. Isto está de acordo com os resultados de difração de raios-X da argila. O processo de desidratação dos hidróxidos pode ser dado por:

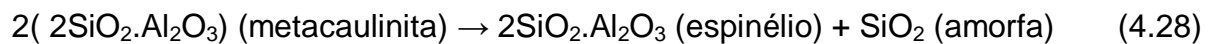


- iii. O terceiro evento endotérmico no intervalo de temperatura de 496 – 498 °C está relacionado à evolução de água devido à desidroxilação da caulinita, a qual se transforma em metacaulinita. Esta perda de água não afeta o aspecto morfológico das placas pseudo-hexagonais da caulinita. Porém, esta nova fase não é cristalina. A perda de grupos OH<sup>-</sup> da folha octaédrica (gibbsite) distorce o arranjo atômico desta folha, mas a folha tetraédrica é menos afetada (Gualtieri e Belloto, 1994). O tetraedro de sílica (SiO<sub>4</sub>) mantém sua forma e supõe-se que uma ordenação limitada exista no plano [110]. A formação da metacaulinita a partir da caulinita é dada por:

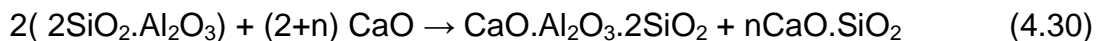


- iv. O quarto evento endotérmico no intervalo de temperatura de 697 - 816 °C está relacionado à decomposição do calcário para formar principalmente óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Contudo, o difratograma de raios-X do calcário (Figura 4.2) mostrou também a presença de dolomita (CaMgCO<sub>3</sub>). De fato, o calcário utilizado na composição das massas cerâmicas é rico em calcita (CaCO<sub>3</sub>), com dolomita e quartzo como as maiores impurezas. Por isso, as reações de decomposição parecem ocorrer simultaneamente, resultando em CaO e MgO, com predominância de CaO.
- v. Praticamente coincidindo com a finalização desta última reação em temperaturas próximas aos 850 °C ocorre um ponto de inflexão nas curvas de ATD. Este evento pode estar associado à formação de novas fases cristalinas a base de cálcio e magnésio (silicatos e aluminossilicatos). Isto ocorre devido a sinterização das fases amorfas procedentes da decomposição dos argilominerais e de CaO/MgO procedentes da decomposição do calcário.
- vi. A caulinita pura exibe um pico exotérmico em torno de 980 °C, quando a metacaulinita se transforma numa fase descrita como Si-Al com estrutura de espinélio ou se transforma em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porém, ainda existem na literatura muitas discussões sobre quais destas estruturas realmente se formam (Chen *et al.*, 2000). Além disso, tem sido reportado da literatura (Rezaie *et al.*, 1997) que

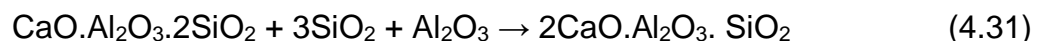
mulita 2:1, em certa extensão, começa a se formar neste intervalo de temperatura. Estas transformações de fases podem ser dadas por:



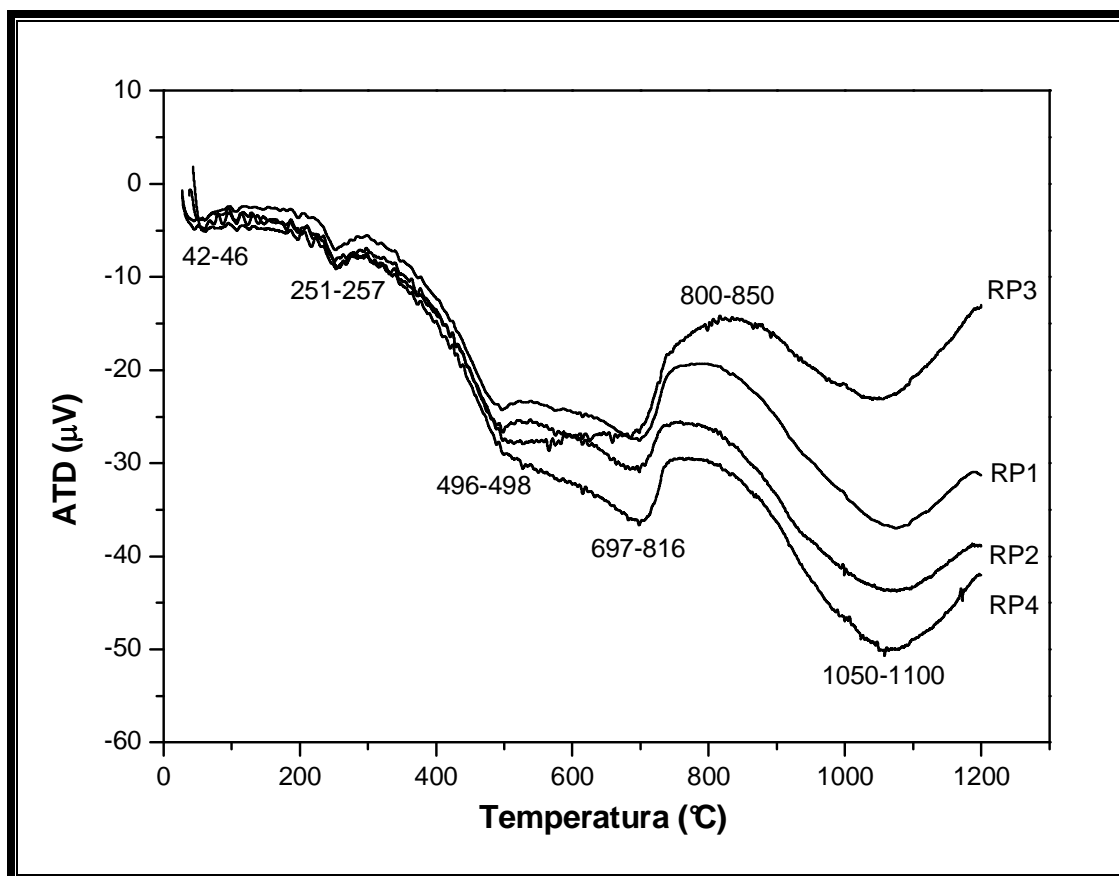
- vii. Durante a sinterização de massas cerâmicas contendo caulinita e carbonatos espera-se a formação de fases cristalinas como a guelenita ( $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ) e anortita ( $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) (Traoré *et al.*, 2003). A formação de guelenita a partir da metacaulinita e óxido de cálcio pode ser dada por:



- viii. A segunda reação consiste na formação de anortita a partir da guelenita, a qual se combina com sílica e alumina, proveniente da decomposição da metacaulinita, ou com partículas finas de quartzo remanescente para formar anortita. A reação de formação da anortita pode ser expressa da seguinte forma:



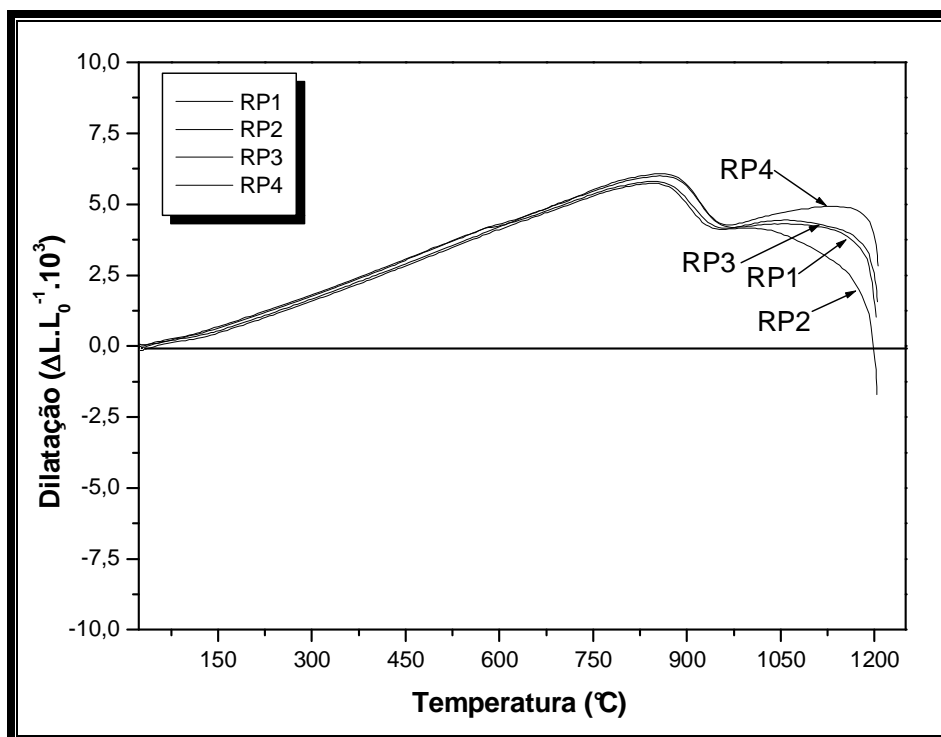
- ix. Finalmente, a temperaturas superiores a 1000 °C se produz uma fusão progressiva das fases cristalinas formadas e a sinterização de fase líquida desenvolvida provavelmente rica em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Esta fusão pode estar relacionada à formação dos primeiros líquidos eutéticos.



**Figura 4.8 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) para as massas cerâmicas.**

As curvas dilatométricas das massas cerâmicas preparadas são apresentadas na Figura 4.9. Como pode ser visto, estas curvas apresentaram um comportamento similar com relação à forma e tendências em todo o intervalo de temperatura estudado. As diferenças observadas podem ser atribuídas às diferentes proporções de material argiloso e principalmente ao conteúdo de calcário adicionado as massas cerâmicas.

Observa-se inicialmente um comportamento de expansão linear até cerca de 500 °C, seguida de uma ligeira inflexão entre 500 e 650 °C causada pela transformação do quartzo  $\alpha - \beta$ . A seguir, a partir de 500 °C ocorre uma retração causada pela transformação da caulinita em metacaulinita com a perda de água estrutural. Esta retração é menor para as massas cerâmicas com maior conteúdo de calcário (massas RP1 e RP4).



**Figura 4.9 – Curvas dilatométricas para as massas cerâmicas.**

A temperaturas próximas aos 800 °C se tem lugar a decomposição dos carbonatos com liberação de  $\text{CO}_2$ , a qual está associada ao quarto evento endotérmico no intervalo de temperatura de 697 - 816 °C das curvas de ATD (Figura 4.8). Esta reação conduz a uma expansão progressiva das amostras e contribui para a formação de sua porosidade. As diferenças observadas nas expansões entre 600 e 900 °C deve-se a diminuição da quantidade relativa de argilominerais (massas RP1 e RP4), com o aumento do teor de calcário, o que diminui a retração por perda de hidroxilas.

Coincidindo com as reações de decomposição dos carbonatos as amostras exibem uma sinterização rápida entre 800 – 900 °C, evidenciada pela brusca retração neste intervalo de temperatura. Esta retração provavelmente produz uma redução da porosidade e superfície específica e está associada a sinterização de fases amorfas procedentes da decomposição dos argilominerais que reagem com CaO e MgO procedentes da decomposição de carbonatos.

Acima dos 900 °C as amostras exibem uma nova expansão que aumenta consideravelmente com o aumento do teor de calcário adicionado (RP1 e RP4). Este comportamento é consequência da cristalização de fases a base de cálcio e magnésio (silicatos e aluminossilicatos) tais como guelenita e anortita. Estas fases formadas possuem baixa densidade e por isso causam expansão das amostras.



Simultaneamente, o tamanho dos poros cresce sem praticamente modificar a porosidade da amostra. Esta expansão é responsável por importantes propriedades das massas cerâmicas para revestimento poroso tais como estabilidade dimensional e elevada porosidade. Por fim, a temperaturas próximas a 1100 °C as amostras exibem uma nova e abrupta retração provocada pelo início de formação de fase líquida e conseqüente densificação.

#### 4.3.2 – Caracterização física das massas cerâmicas

As curvas de distribuição de tamanho das partículas primárias que compõem as massas cerâmicas são apresentadas nas Figuras 4.10 – 4.13. As frações granulométricas obtidas pela técnica de sedigrafia estão resumidas na Tabela 4.7. Verifica-se que as massas cerâmicas apresentaram um tamanho médio de partícula entre 11,81 – 28,01  $\mu\text{m}$ . Nota-se ainda que 90 % das partículas apresentam um diâmetro entre 26,27 – 67,74  $\mu\text{m}$ . Isto indica um bom nível de cominuição das massas cerâmicas compatível com os de massas convencionais para revestimento poroso de base vermelha. Neste caso, os valores recomendados, para os percentuais de partículas inferiores a 60  $\mu\text{m}$ , estão no intervalo de 3 – 8 % do total da massa (Segura, 1995).

**Tabela 4.7 – Frações granulométricas das massas cerâmicas preparadas.**

| Massa Cerâmica  | RP1                                    | RP2   | RP3   | RP4   |
|-----------------|--|-------|-------|-------|
| Fração (%)      | Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ ) |       |       |       |
| Diâmetro a 10 % | 1,67                                   | 1,45  | 1,35  | 2,33  |
| Diâmetro a 50 % | 12,75                                  | 8,77  | 10,90 | 18,77 |
| Diâmetro a 90 % | 45,34                                  | 26,27 | 42,83 | 67,74 |
| Diâmetro médio  | 19,57                                  | 11,81 | 17,81 | 28,01 |

Percebe-se que as massas cerâmicas contendo caulim (RP3 e RP4) apresentaram uma granulometria um pouco mais grosseira. Este comportamento provocou uma diminuição da plasticidade dessas massas conforme será mostrado mais adiante. Este fato está relacionado à própria granulometria do caulim que é naturalmente mais grosseiro em relação a argilas de origem sedimentar.

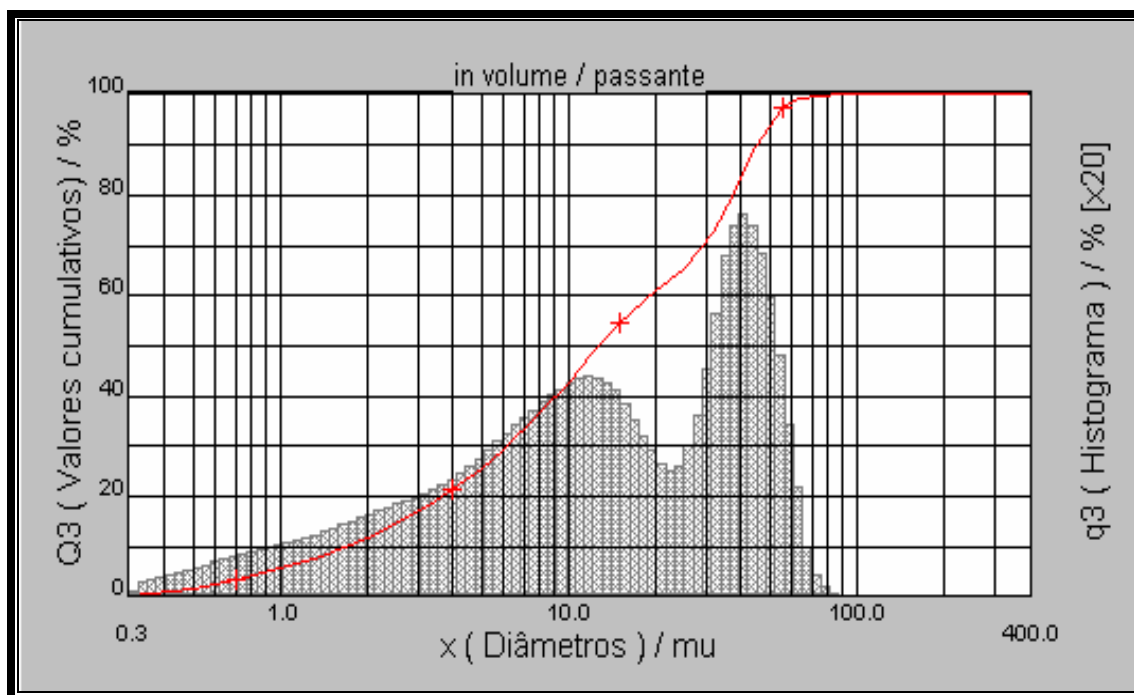


Figura 4.10 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP1.

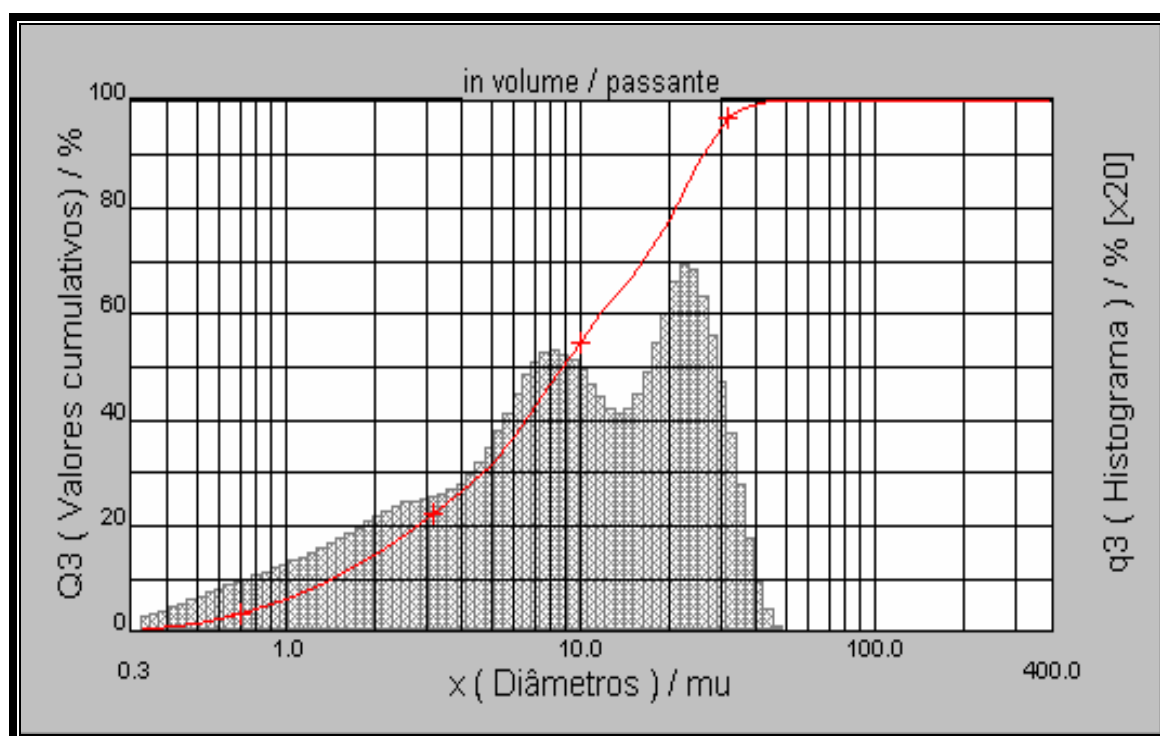
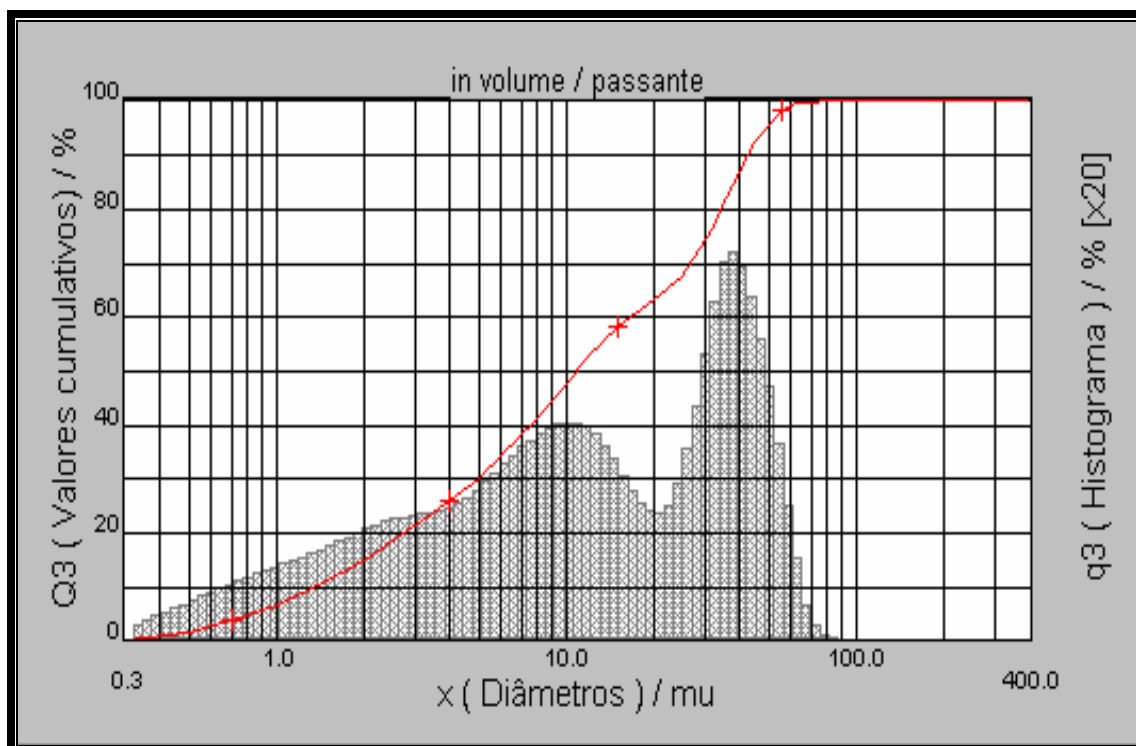
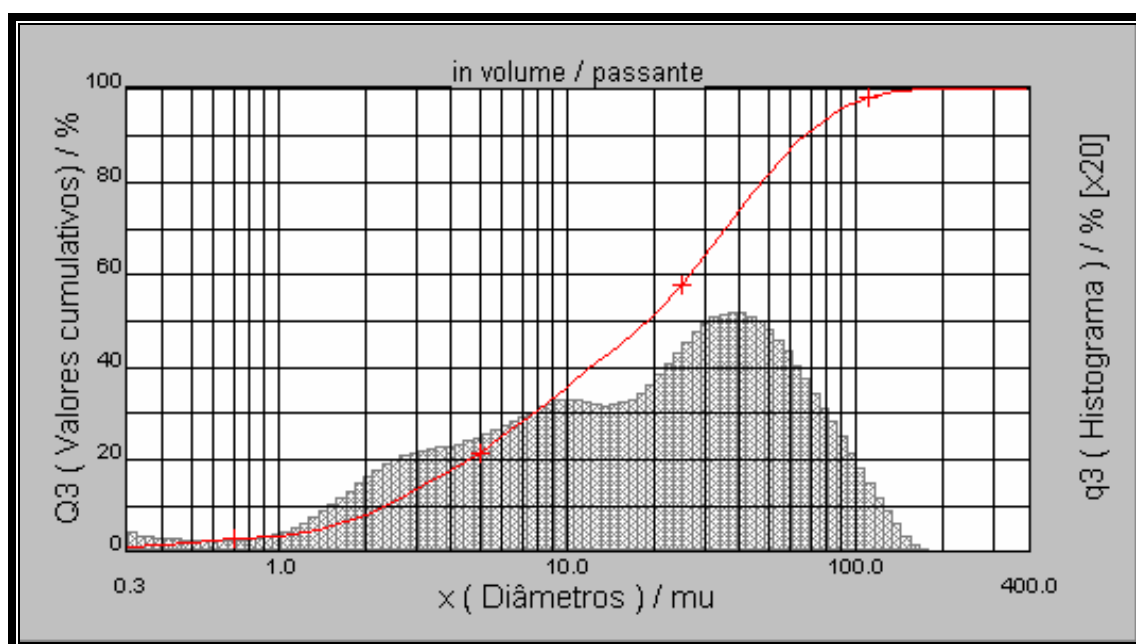


Figura 4.11 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP2.



**Figura 4.12 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP3.**



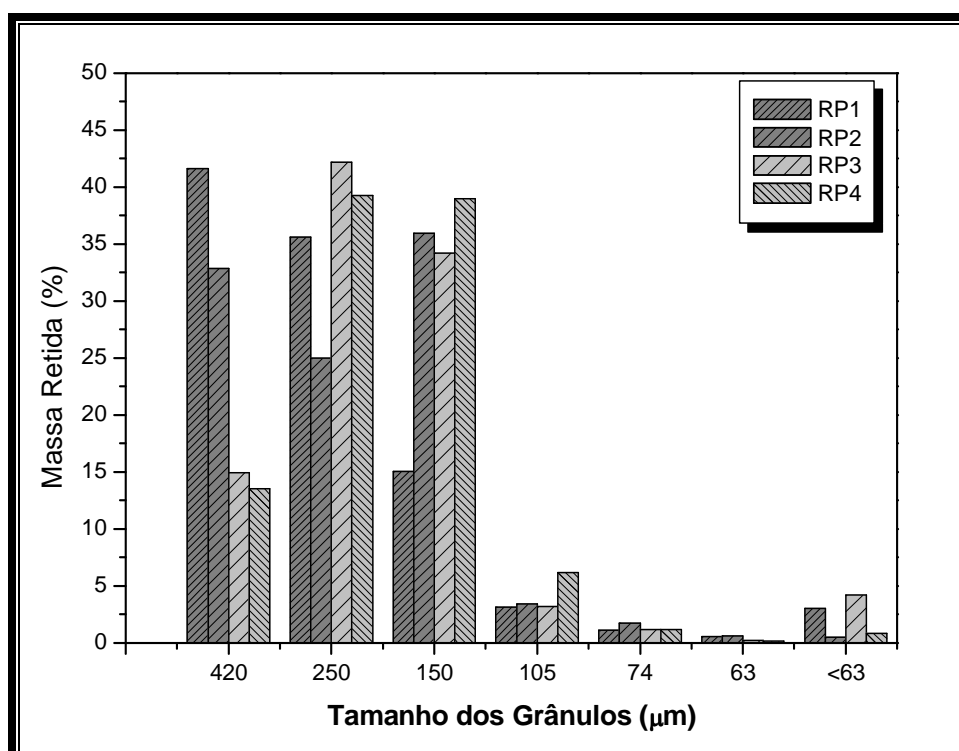
**Figura 4.13 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas primárias para a massa cerâmica RP4.**

Como discutido anteriormente, quanto mais fina for a granulometria destas matérias-primas, maior será a reatividade destas partículas durante a etapa de queima. Além disso, uma boa reatividade favorece a formação de novas fases

crystalinas as quais são responsáveis pelas propriedades finais do revestimento. Por outro lado a compactabilidade das massas cerâmicas poderá diminuir para uma determinada pressão de compactação e umidade. As partículas excessivamente finas dificilmente podem sofrer uma redução significativa do seu volume durante a etapa de compactação. Estas partículas contribuem muito pouco para o aumento da densidade dos compactos verdes. Sendo assim, houve a necessidade de granulação das massas cerâmicas.

O processo de microgranulação das matérias-primas moídas a seco proporciona a obtenção de aglomerados de partículas. Estes aglomerados aumentam a compactabilidade das massas cerâmicas e proporciona um aumento da densidade a verde dos corpos cerâmicos prensados. Além disso, promovem uma diminuição da retração de queima (Nassetti, *et al.*, 1992).

Para obtenção de produtos de qualidade, análogos aos produzidos por via úmida, recomenda-se controlar a granulometria destes grânulos, mantendo-os num intervalo de 250 – 500  $\mu\text{m}$ , promovendo assim uma melhoria da compactabilidade na etapa de prensagem. A Figura 4.14 mostra a distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas preparadas.



**Figura 4.14 – Distribuição de tamanho dos grânulos para as massas cerâmicas microgranuladas.**

Verifica-se que para a massa cerâmica RP1, a maior fração dos grânulos (41,6 %) encontra-se no intervalo de tamanho de grânulos superior a 420  $\mu\text{m}$ . Este intervalo é considerado grosseiro. Porém, uma boa parcela dos grânulos (35,59 %) encontra-se num intervalo de tamanho de grânulos de 250 – 420  $\mu\text{m}$ . Para a massa cerâmica RP2 a maior fração dos grânulos (35,96 %) encontra-se no intervalo de tamanho de grânulo de 150 – 250  $\mu\text{m}$  e a segunda maior parcela dos grânulos (32,87 %) ficou concentrada num intervalo mais grosseiro (superior a 420  $\mu\text{m}$ ). Para as massas cerâmicas RP3 e RP4 as maiores frações (42,18 e 39,25 %, respectivamente) encontram-se no intervalo de tamanho de grânulos de 250 – 420  $\mu\text{m}$ . Este intervalo é considerado o mais adequado para a compactação das massas cerâmicas pelo processo via seca (Nasseti *et al.*, 1992). Dessa forma, a adição de caulim às massas cerâmicas RP3 e RP4 favoreceu o processo de microgranulação e obtenção dos grânulos no intervalo de tamanho mais adequado. Vale lembrar que as condições experimentais a que foram submetidas as massas cerâmicas foram as mesmas. Assim sendo, pode-se notar que as massas cerâmicas são extremamente sensíveis a variações na sua composição o que certamente afeta a sua plasticidade e conseqüentemente leva a diferentes distribuições granulométricas.

A Figura 4.15 mostra a morfologia dos grânulos obtidos para a massa cerâmica RP2 para um aumento de 100x. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a morfologia dos grânulos obtidos para a massa RP3 para aumentos de 100 e 200 x, respectivamente. Nota-se claramente que as massas cerâmicas são compostas por partículas finas e grânulos. A forma e a superfície destes grânulos são extremamente irregulares. De fato, no processo de granulação a seco, os grânulos são obtidos por aglomeração mecânica o que justifica este tipo de morfologia. Além disso, os grânulos obtidos são densos e apresentam-se sob diferentes tamanhos ao contrário dos obtidos por atomização (processo via úmida). Neste caso a morfologia é mais regular (esférica) e os grânulos obtidos são ocos.

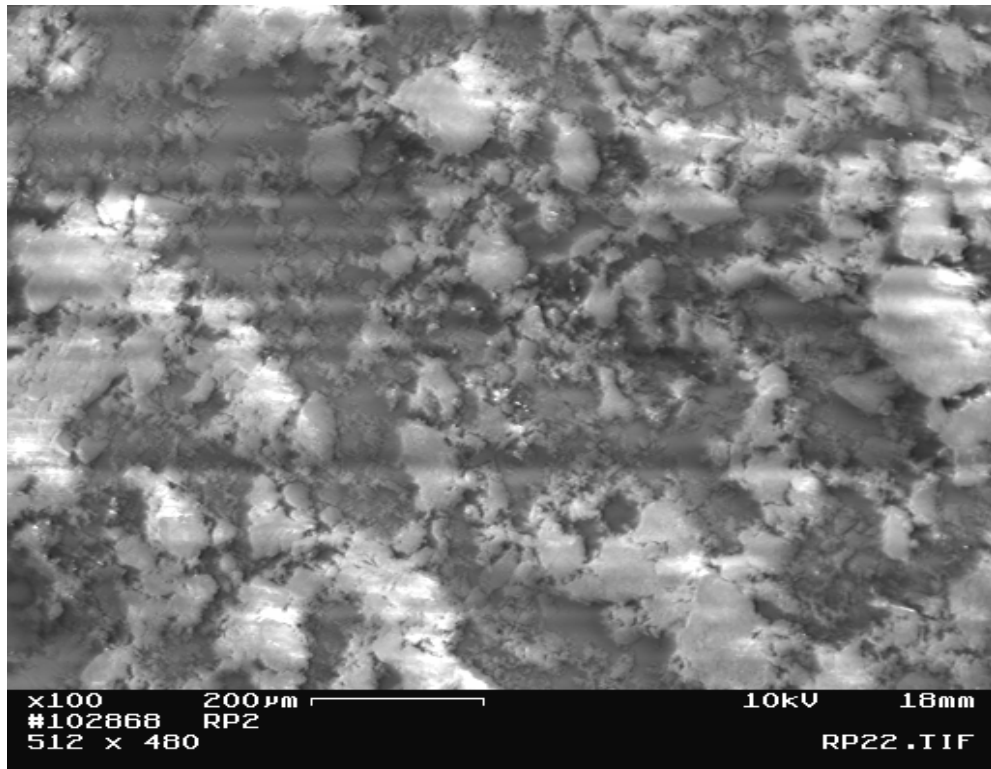


Figura 4.15 – Morfologia dos grânulos da massa RP2 para um aumento de 100 x.

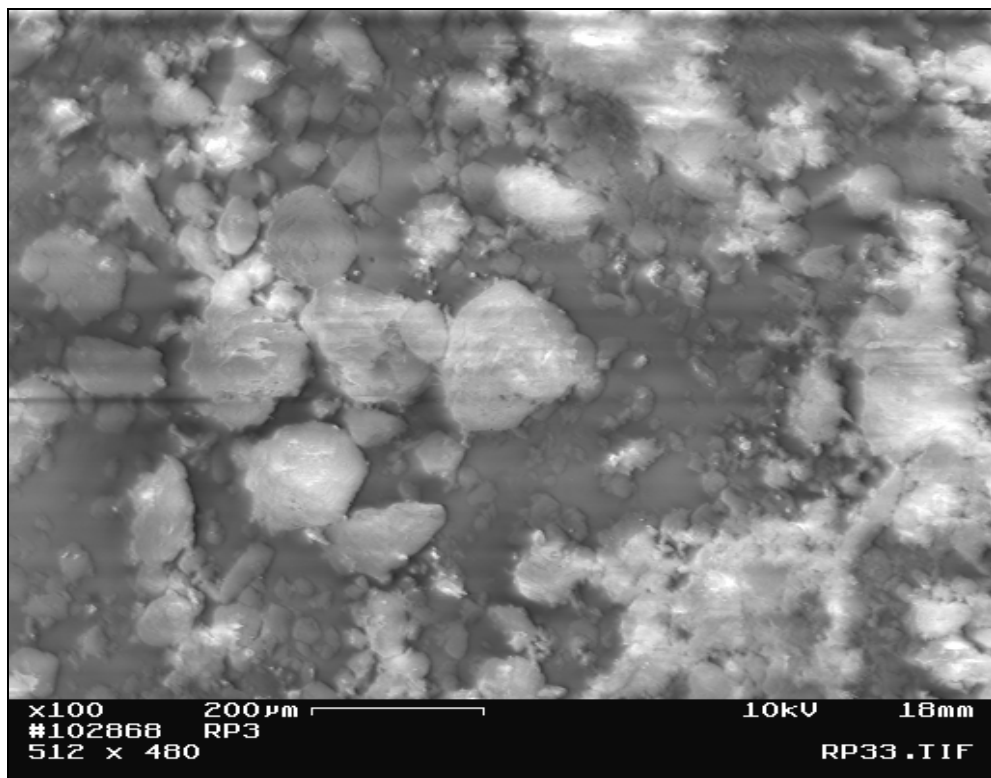
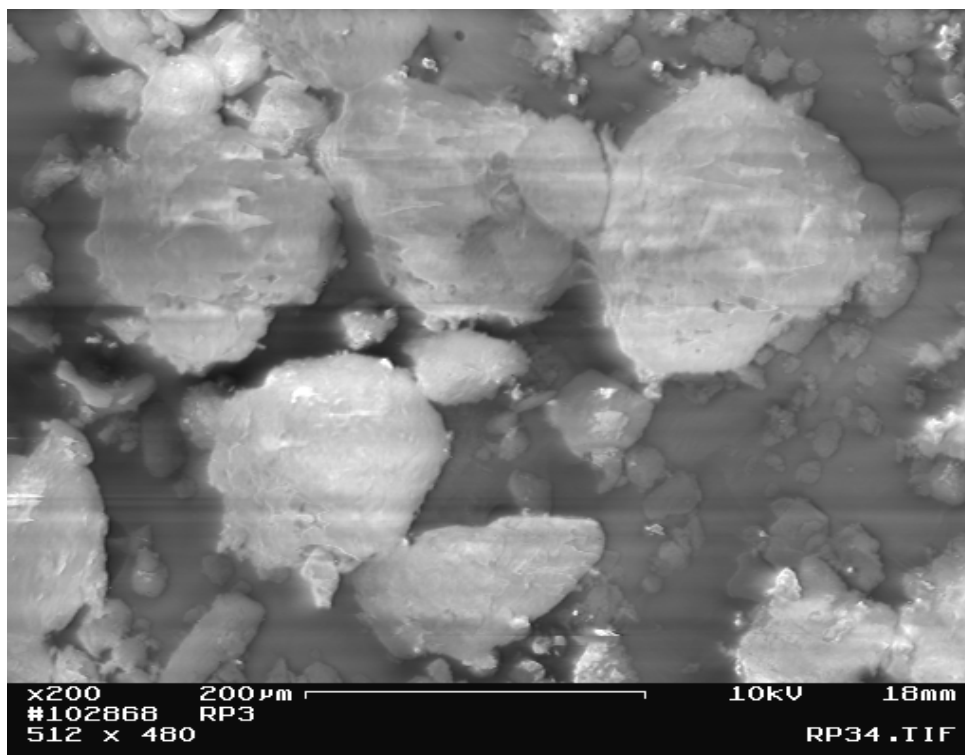


Figura 4.16 – Morfologia dos grânulos da massa RP3 para um aumento de 100 x.



**Figura 4.17 – Morfologia dos grânulos da massa RP3 para um aumento de 200 x.**

A Tabela 4.8 apresenta os dados de massa específica aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ), densidade vibrada ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) e o índice de Hausner (IH) para as massas cerâmicas granuladas com 7 % de umidade. Este parâmetro físico é um indicativo da fluidez das massas cerâmicas.

**Tabela 4.8 – Parâmetros físicos das massas cerâmicas microgranuladas.**

| Massa Cerâmica                                   | RP1  | RP2  | RP3  | RP4  |
|--|------|------|------|------|
| Massa específica aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) | 1,02 | 1,03 | 1,02 | 1,02 |
| Massa específica vibrada ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  | 1,29 | 1,19 | 1,10 | 1,13 |
| Índice de Hausner (IH)                           | 1,26 | 1,15 | 1,08 | 1,10 |

Verifica-se que as massas cerâmicas apresentaram um valor de índice de Hausner no intervalo de 1,08 – 1,26, destacando-se as massas cerâmicas RP3 e RP4 com os menores índices. Isto indica que as massas granuladas apresentam uma fluidez eficiente de modo que os grânulos se acomodem melhor no volume da matriz de compactação. Este parâmetro se torna particularmente importante para os processos de fabricação atuais cada vez mais automatizados. Isto representa um ganho em tempo e um aumento da eficiência do processo de compactação. Estes

resultados estão de pleno acordo com os dados de distribuição de tamanho dos grânulos (Figura 4.14) que apontam as massas cerâmicas RP3 e RP4 como as que obtiveram uma distribuição de grânulos mais adequada (250- 420  $\mu\text{m}$ ) para a compactação de massas cerâmicas pelo processo via seca.

A Tabela 4.9 apresenta alguns parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas. Como referência (Bittencourt *et al.*, 2001), segundo dados experimentais típicos, o teor de  $\text{SiO}_2$  num produto de classificação BIII varia de 59 – 65 %, o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se situa entre 16 -20 %, o teor de  $\text{CaO}$  não deve ser superior a 6,5 % e a perda ao fogo de uma formulação deverá estar entre 8 – 11 %.

Estes parâmetros são determinantes para a obtenção de um produto que sofra as transformações químicas necessárias ao produto desejado. Verifica-se que as massas cerâmicas apresentaram um teor de  $\text{SiO}_2$  abaixo do valor recomendado pela literatura. No entanto, verificou-se que a adição de matérias-primas como o quartzo e a utilização de uma argila mais magra realmente produziu um aumento na relação sílica/alumina. Observa-se que a adição de matérias-primas não plásticas e principalmente de caulim afeta os índices de plasticidade (IP = 16,1 – 22,1 %) das massas cerâmicas se os compararmos com o índice de plasticidade da argila pura (30 %), apresentado na Tabela 4.2. O teor de alumina encontra-se dentro do intervalo recomendado. As massas cerâmicas RP2 e RP3 (12 % de calcário) apresentaram um percentual de  $\text{CaO}$  inferior a 6,5 %. Os valores de perda ao fogo encontram-se um pouco acima dos valores recomendados. Nota-se que as massas com maior conteúdo de calcário adicionado (RP1 e RP4 com 15 % de calcário) apresentaram os maiores valores de perda ao fogo.

O resíduo de moagem, no caso de massas cerâmicas de queima vermelha deve ser da ordem de 3 – 4 % em peneira de 63  $\mu\text{m}$  (250 ABNT) (Oliveira, 2000). Um controle efetivo deste parâmetro irá impedir que partículas grosseiras e impurezas e, principalmente partículas grosseiras de calcário possam vir a produzir defeitos nas peças. As partículas de carbonatos mais grossas necessitam de um tempo maior para sua total decomposição.

Verifica-se que todas as massas cerâmicas preparadas apresentaram um resíduo em peneira de 63  $\mu\text{m}$  aceitável. Isto corrobora com os dados de distribuição de tamanho de partícula apresentados na Tabela 4.6 e Figuras 4.10 – 4.13 que mostram que as massas cerâmicas apresentam um bom nível de cominuição com tamanho médio de partícula variando de 11,81 – 28,01  $\mu\text{m}$ .



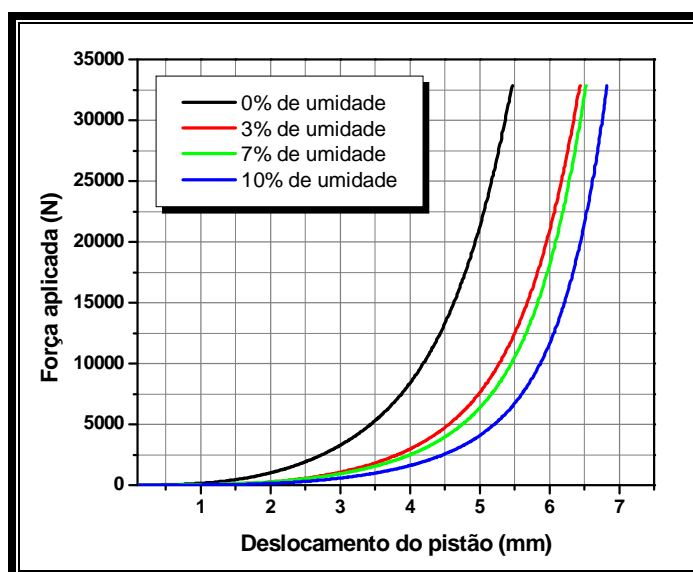
**Tabela 4.9 – Parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas.**

| Massa Cerâmica | Parâmetro tecnológico |                                    |         |   |       |                     |        |
|----------------|-----------------------|------------------------------------|---------|---|-------|---------------------|--------|
|                | SiO <sub>2</sub> (%)  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | CaO (%) | SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P.F   | Resíduo < 63 µm (%) | IP (%) |
| RP1            | 53,27                 | 16,01                              | 7,37    | 3,33  | 12,68 | 2,08                | 21,2   |
| RP2            | 54,69                 | 16,58                              | 5,77    | 3,30  | 12,04 | 2,81                | 22,1   |
| RP3            | 53,68                 | 19,21                              | 5,94    | 2,79  | 12,82 | 4,16                | 17,4   |
| RP4            | 52,39                 | 18,23                              | 7,35    | 2,87  | 13,59 | 3,01                | 16,1   |

P.F = Perda ao Fogo; IP = índice de Plasticidade

#### 4.4 – Comportamento de compactação da massa cerâmica RP1

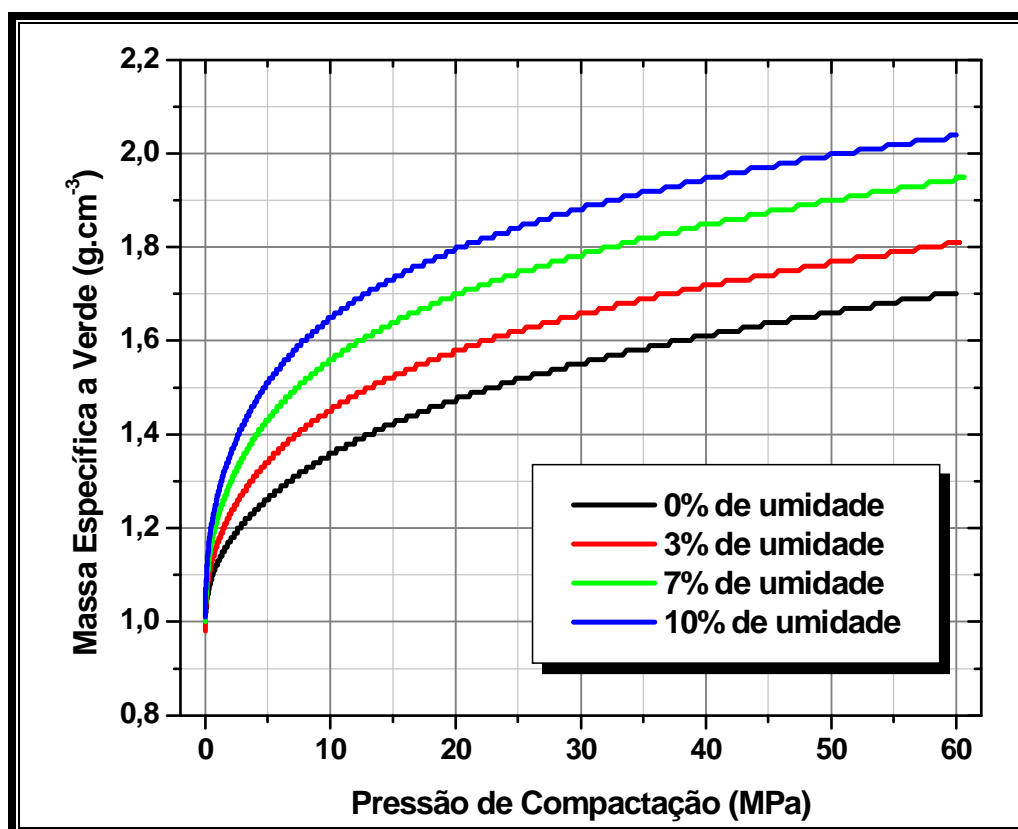
Para melhor entendimento do comportamento dos pós durante o processo de compactação, foram realizados ensaios de compactação na massa cerâmica considerada padrão (RP1) em diferentes teores de umidade. De acordo com a literatura (Gomes, 1987), monitorando-se o deslocamento do cursor da prensa durante a compactação, pode-se inferir parâmetros importantes do compacto final. O comportamento da força aplicada em função do deslocamento do pistão e da umidade é mostrado da Figura 4.18.



**Figura 4.18 - Curva da força aplicada em função do deslocamento do pistão.**

Pode-se verificar que o comprimento da curva aumenta com o aumento do teor de umidade da massa cerâmica. Assim, o sistema consumiu mais energia média a fim de atingir a mesma pressão máxima de compactação.

A partir dos dados obtidos na Figura 4.18 foram obtidos os valores de massa específica a verde em função da pressão de compactação. A Figura 4.19 apresenta a compactabilidade para a massa cerâmica vermelha para os diferentes teores de umidade. Nota-se que as curvas apresentam um comportamento similar típico, com elevada convexidade acima de uma pressão aplicada. Este comportamento pode ser interpretado supondo que os distintos mecanismos de compactação atuam em seqüência (Bocchini, 1999).



**Figura 4.19 – Massa específica a verde em função da pressão de compactação e da umidade de prensagem.**

Nota-se também que o teor de umidade influenciou claramente a compactação da massa cerâmica, onde mostrou que quanto maior é o teor de umidade maior é a compactabilidade da massa cerâmica. Para a massa cerâmica

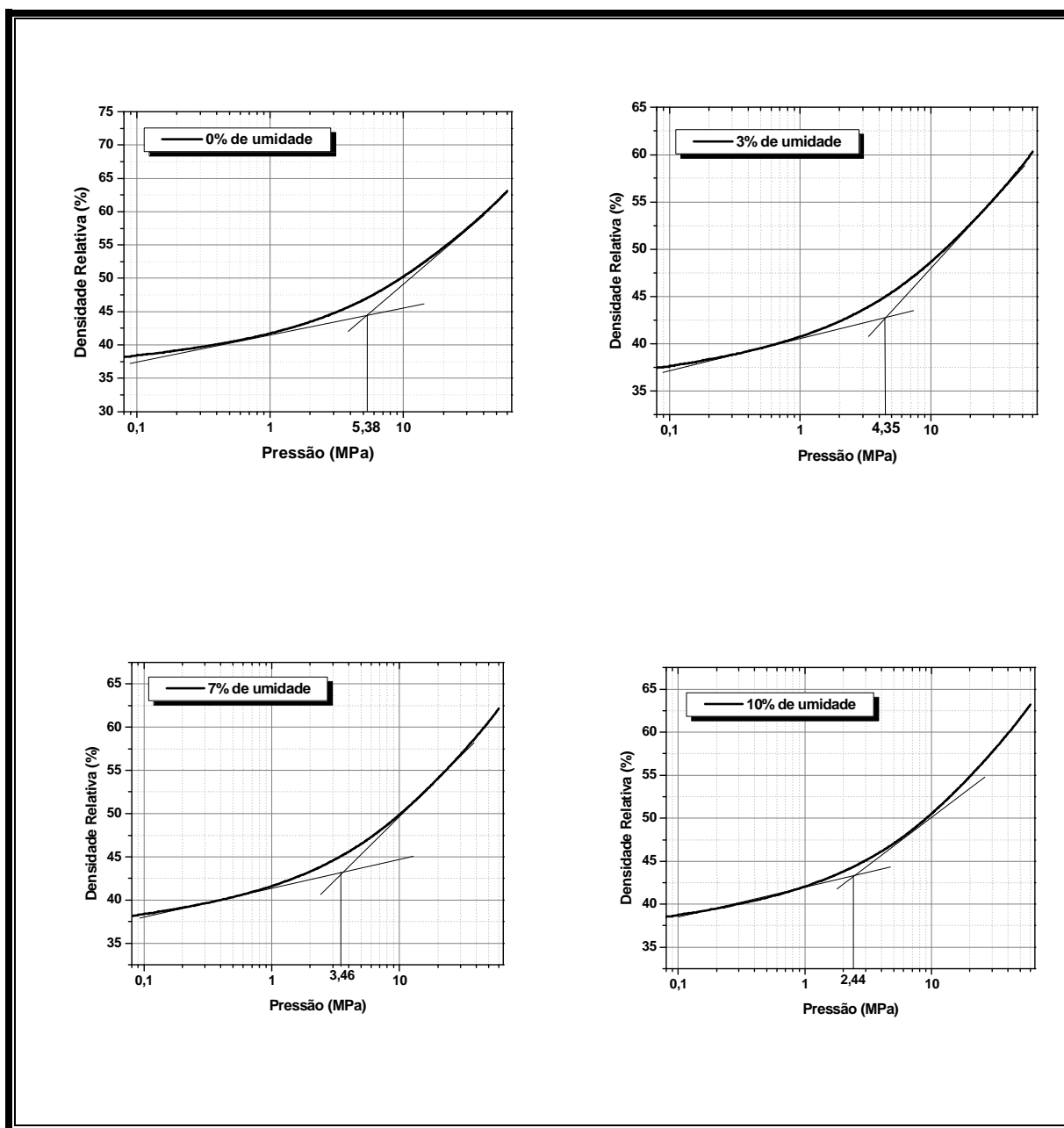
contendo 10 % de umidade, a massa específica alcançada foi de  $2,04 \text{ g. cm}^{-3}$ , obtida sob pressão de 60 MPa. Portanto, a densificação de uma massa cerâmica depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente. Sob o ponto de vista prático, considerando que a umidade atua como lubrificante ou plastificante da argila, diminuindo o esforço necessário para que as partículas de argila, dentro do grânulo, comecem a escorregar umas sobre as outras, pode-se explicar estes resultados. Os resultados da Figura 4.19 também mostram que a mesma massa específica a verde pode ser conseguida a partir de combinações de umidade e pressão de compactação. Os diagramas de resposta de compactação para a massa cerâmica com diferentes teores de umidade são apresentados na Figura 4.20. Para efeito de cálculo da densidade relativa dos compactos foi utilizado o valor de massa específica real dos grãos da massa cerâmica ( $2,75 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Os resultados mostram que os corpos compactados alcançam uma densificação relativamente alta (61 – 66 %) para o intervalo de pressão de compactação utilizado.

Nas curvas apresentadas verifica-se um desvio da linearidade das curvas, caracterizando duas regiões distintas de compactação. A mudança da linearidade das curvas é caracterizada pelo ponto de inflexão, que nas curvas apresentadas variam de (2,44 – 5,38 MPa), que correspondem aos valores de pressão de escoamento aparente da massa granulada, no qual ocorre mudança de inclinação na curva de resposta de compactação, indicando uma mudança do mecanismo que rege a compactação naquele intervalo de pressões.

Com o aumento do teor de umidade, há uma tendência a diminuição dos valores de pressão no ponto de inflexão, que implica num aumento da compactabilidade da massa cerâmica. Isto corrobora com os resultados apresentados na Figura 4.19, mostrando o importante papel do teor de umidade no processo de densificação das massas cerâmicas.

A Figura 4.21 ilustra a taxa de compactação da massa cerâmica com diferentes teores de umidade. O diagrama de compactação refere-se à primeira derivada da curva de densidade relativa ( $dDr/dP$ ), sendo de grande valia para o entendimento dos processos que ocorrem durante a compactação. Este diagrama mostra a taxa em que a compactação ocorre numa dada pressão. As curvas mostram claramente duas regiões distintas de compactação, corroborando com os resultados observados na Figura 4.20. A primeira região, correspondente ao

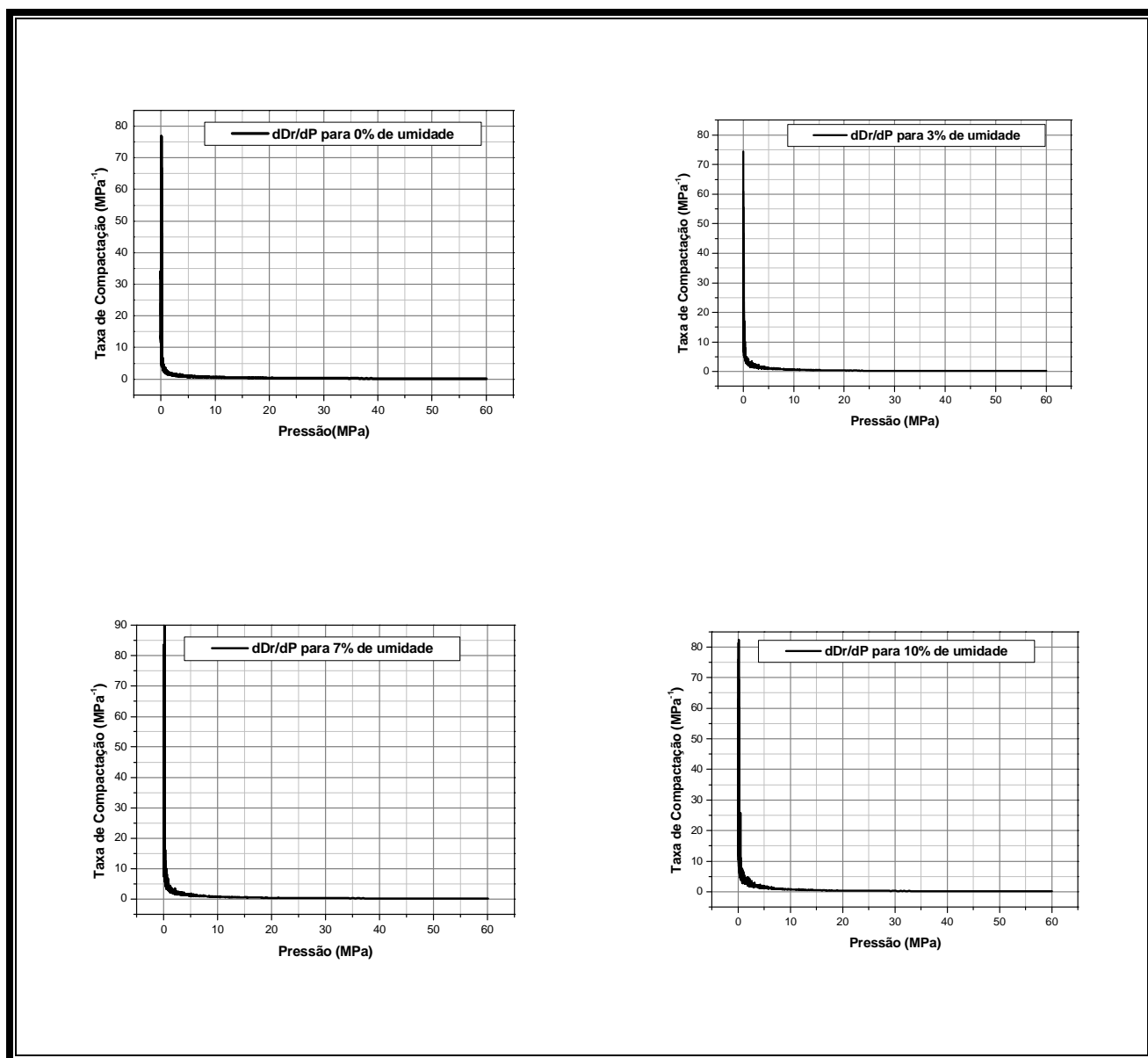
intervalo de pressão abaixo do ponto de inflexão  $P_f$  que é caracterizada por uma maior taxa de compactação ( $dDr/dP$ ). Nesta região o mecanismo de compactação predominante é o deslizamento e rearranjo dos grânulos.



**Figura 4.20 – Diagramas de resposta de compactação para a massa cerâmica RP1.**

A segunda região, correspondente a pressões acima do ponto de inflexão, é caracterizada por uma menor taxa, pelo fato de nesta região ocorrer grandes mudanças no valor da densidade. À medida que a pressão vai aumentando a porosidade intergranular vai sendo removida e um melhor empacotamento das

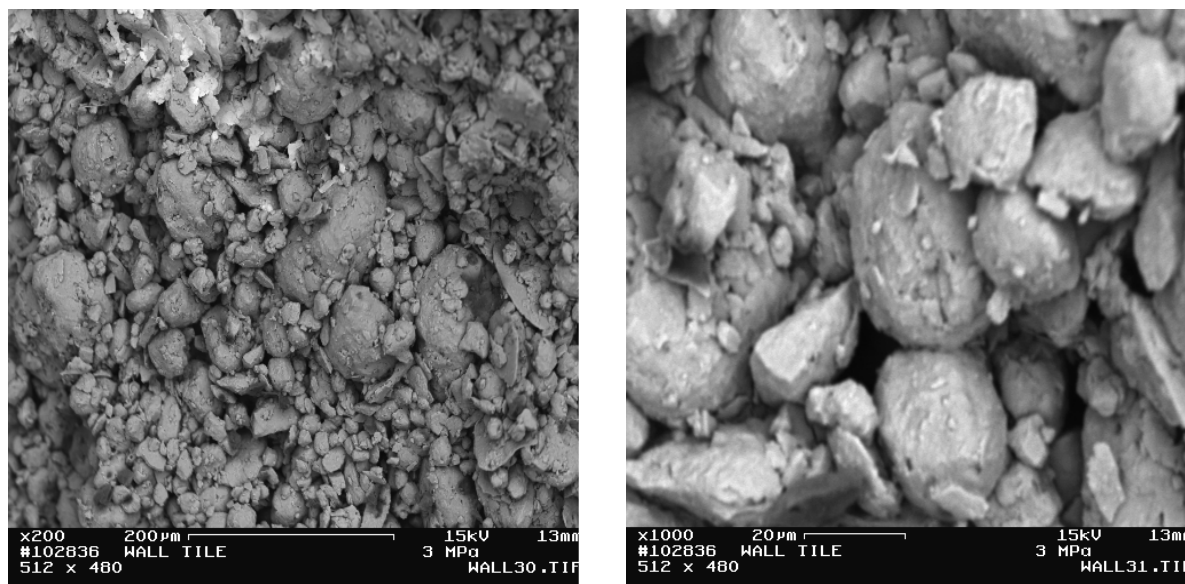
partículas forma uma estrutura mais homogênea. O mecanismo que predomina esta região é o mecanismo de deformação plástica dos grânulos. Dessa forma, para a pressão de compactação utilizada no presente trabalho (35 MPa) este mecanismo predomina.



**Figura 4.21 – Diagramas de taxa de compactação para a massa cerâmica RP1.**

As microestruturas das superfícies de fratura dos compactos verdes da massa cerâmica com 7 % de umidade adicionada, obtidas via microscopia eletrônica de varredura, são mostradas nas Figuras 4.22 – 4.24. Foram analisadas as microestruturas nas pressões de 3, 35 e 60 MPa. Estas pressões correspondem às pressões abaixo, acima do ponto de inflexão e a máxima pressão de compactação

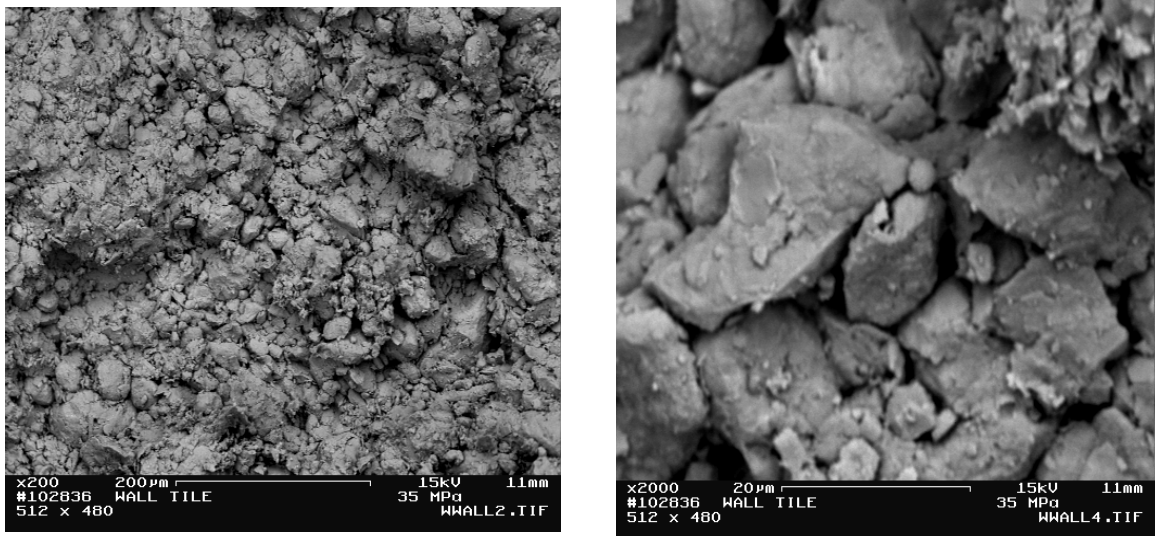
utilizada neste trabalho. A Figura 4.22 mostra a microestrutura da massa cerâmica compactada à pressão de 3 MPa com 7 % de umidade.



**Figura 4.22 – Microestrutura do compacto verde a 3 MPa.**

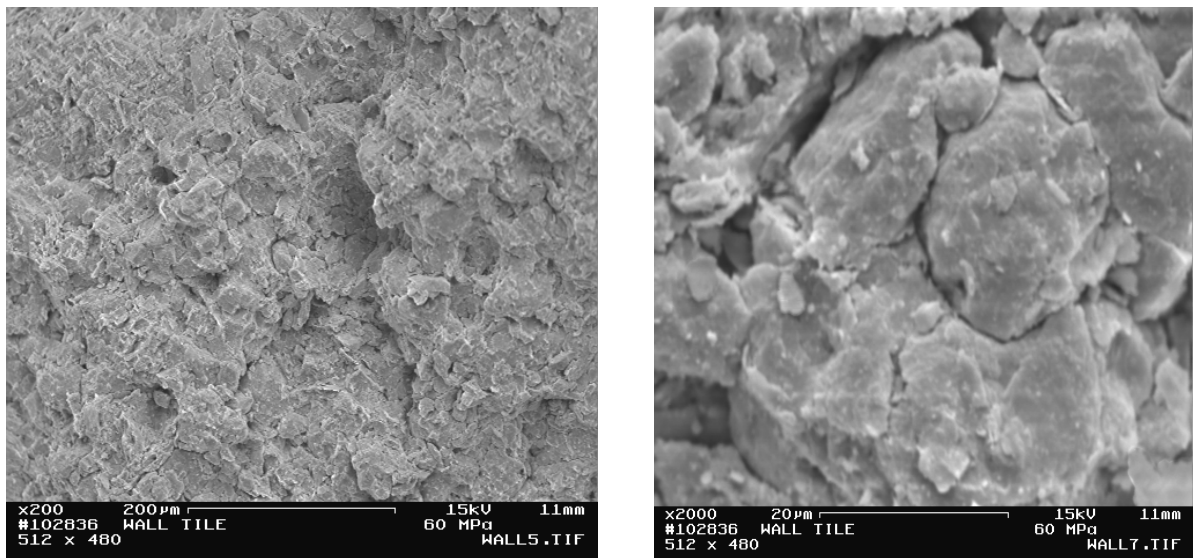
A partir desta micrografia obtida na pressão de compactação de 3 MPa, ou seja, abaixo do ponto de inflexão, pode verificar uma microestrutura correspondente ao primeiro estágio de compactação. A compactação do corpo cerâmico neste ponto considera-se praticamente a compactação máxima que se pode obter mediante reordenação dos grânulos através da vibração do material. Neste estágio o mecanismo de compactação predominante é o de deslizamento e rearranjo dos grânulos. Apesar do efeito da pressão sobre a densificação da peça ser o de maior valor em todo o processo, neste estágio só se incrementa ligeiramente a compactação do corpo cerâmico, desde seu valor inicial até o máximo alcançado (Albaro, 2000).

A Figura 4.23 mostra a microestrutura do compacto verde a uma pressão de 35 MPa. Esta pressão corresponde aos valores de pressão de compactação acima do ponto de inflexão. Conforme se aumenta à pressão de compactação, aumenta a área de contato entre os grânulos e a estrutura da peça vai se tornando mais homogênea, ainda que se possam identificar claramente alguns grânulos. Em paralelo, observa-se a redução do volume e tamanho dos poros intergranulares. Ocorre uma redução da porosidade devido à eliminação da porosidade intergranular.



**Figura 4.23 - Microestrutura do compacto verde a 35 MPa.**

A Figura 4.24 ilustra a micrografia da massa cerâmica compactada a 60 MPa, correspondente à máxima pressão de compactação utilizada. A partir desta micrografia verifica-se uma intensa densificação do compacto verde e uma estrutura caracterizada por porosidade fechada.



**Figura 4.24 - Microestrutura do compacto verde a 60 MPa.**

#### 4.5 – Secagem dos corpos cerâmicos

A Tabela 4.10 mostra os resultados obtidos para a retração linear ( $RL_s$ ) e massa específica ( $D_s$ ) dos corpos cerâmicos após secagem. Para uma melhor visualização da variação destas propriedades de acordo com o tipo de massa cerâmica formulada foram construídos os gráficos apresentados nas Figuras 25 e 26. Verifica-se que os valores de massa específica após secagem são bastante similares. Para as massas cerâmicas RP3 e RP4 com adição de caulim esses valores são ligeiramente superiores. Isto está de acordo com os dados de distribuição de tamanho de grânulos apresentados na Figura 4.14 que mostram que estas massas apresentam uma distribuição mais adequada. Além disso, a Tabela 4.8 mostra que estas mesmas massas com adição de caulim apresentaram maior fluidez e conseqüentemente ocuparam melhor o volume da matriz de compactação.

**Tabela 4.10 – Propriedades físicas dos corpos cerâmicos após secagem.**

| <b>Massa cerâmica</b> | <b><math>D_s</math> (<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>)</b> | <b><math>RL_s</math> (%)</b> |
|-----------------------|--|------------------------------|
| RP1                   | 1,96±0,06  | 0,05±0,01                    |
| RP2                   | 1,94±0,03  | 0,06±0,01                    |
| RP3                   | 2,00±0,06  | 0,09±0,02                    |
| RP4                   | 1,97±0,04  | 0,05±0,01                    |

De acordo com a literatura (Zauberas e Riella, 2001) o intervalo de massa específica aparente após secagem de peças cerâmicas típicas para a fabricação de revestimento poroso está compreendido entre 1,90 – 2,00  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Dessa forma, os corpos cerâmicos obtidos neste trabalho encontram-se dentro do intervalo utilizado pela indústria.

Na etapa de secagem, para evitar problemas de trincas e fissuras localizadas, é conveniente manter as variações dimensionais a valores compreendidos entre 0 e 0,3 % no máximo (Escardino, 1993). Assim sendo, todas as massas estudadas



apresentaram valores desta propriedade dentro do intervalo recomendado pela literatura.

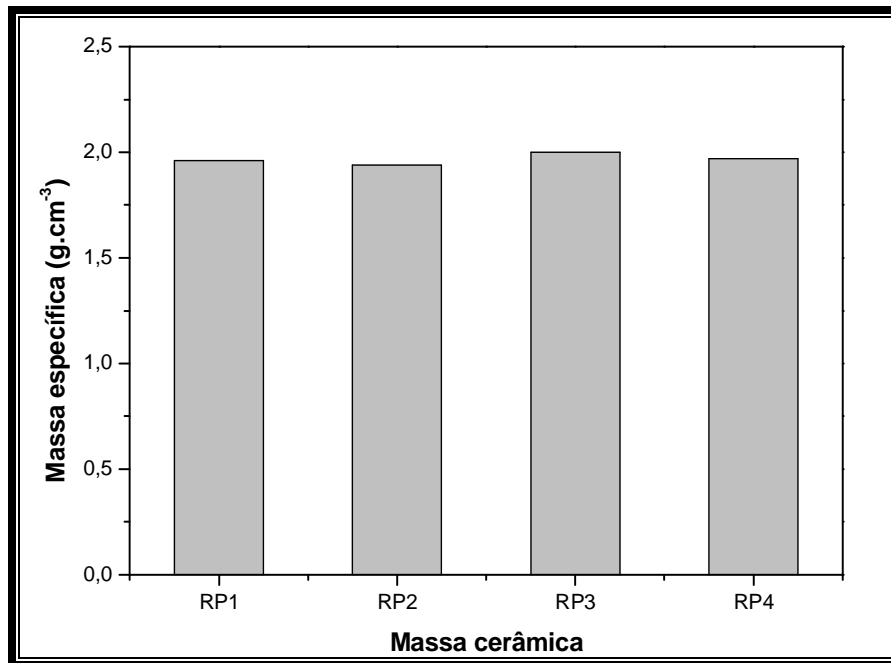


Figura 4.25 – Massa específica das massas cerâmicas após secagem.

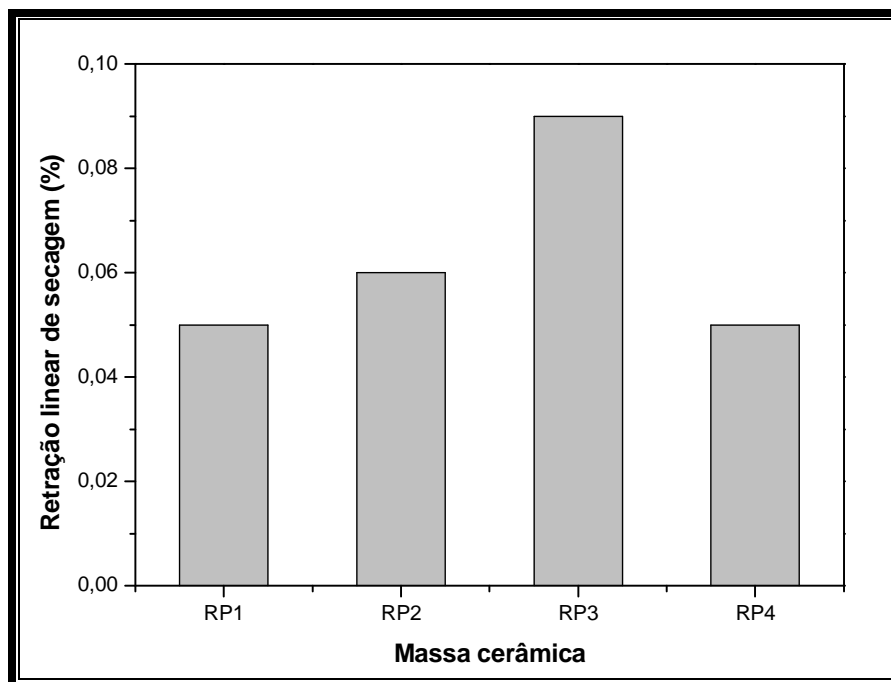


Figura 4.26 – Retração linear das massas cerâmicas após secagem.

#### 4.6 – Análise microestrutural e de fases

A formação de novas fases cristalinas durante a sinterização exerce uma grande influência sobre as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Por isso, foram avaliadas as transformações de fase dos corpos cerâmicos em algumas temperaturas de sinterização, conforme mostrado nas Figuras 4.27 – 4.30. Foram identificados picos característicos de fases remanescentes e de novas fases formadas durante a etapa de sinterização. Verifica-se que a principal fase remanescente para todas as massas cerâmicas em todas as temperaturas avaliadas é o quartzo. Foram detectados picos característicos de fases como o anortita, guelenita, hematita e mulita.

Observa-se, que à medida que se aumenta a temperatura de queima, ocorre uma diminuição da intensidade dos picos característicos de quartzo, que provavelmente pode estar reagindo com a guelenita para formar anortita. Verifica-se ainda que as intensidades dos picos característicos de anortita começam a aumentar. Durante a sinterização de massas cerâmicas contendo carbonatos, ocorre uma seqüência preferencial de reações: metacaulinita – guelenita – anortita, nesta ordem. Primeiramente a guelenita é cristalizada, como uma fase intermediária e metaestável, a partir da metacaulinita, proveniente da decomposição dos argilominerais e de óxido de cálcio formado na decomposição dos carbonatos (Jordan *et al.*, 2001). Em seguida anortita é formada a partir da guelenita que se combina com sílica e alumina provenientes da metacaulinita ou partículas finamente divididas de quartzo remanescente (Traoré *et al.*, 2003).

A identificação de fases como anortita e mulita corrobora com os resultados de análise térmica diferencial mostrada na Figura 4.8. Além disso, está em pleno acordo com o diagrama triaxial para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (Figura 4.6), apresentado e discutido na etapa de formulação das massas cerâmicas. A presença de hematita está relacionada às reações de redução de compostos de ferro, sobretudo goetita, detectada na argila utilizada (Figura 4.1).

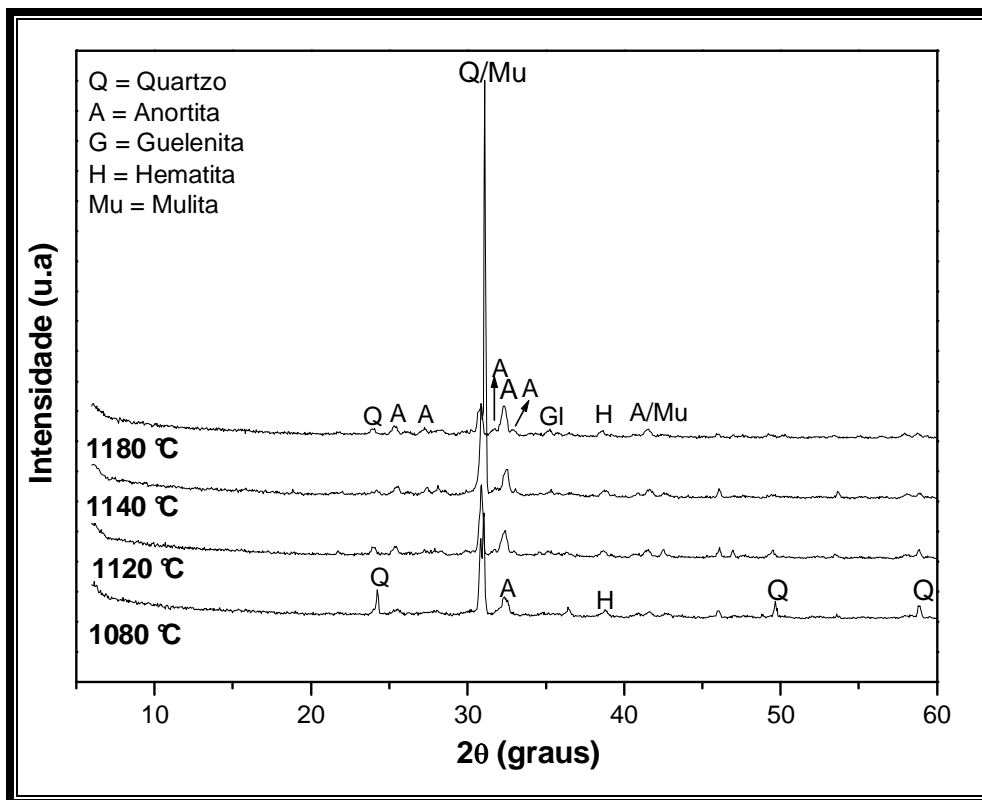


Figura 4.27 – Difratoogramas de raios-X para a massa cerâmica RP1.

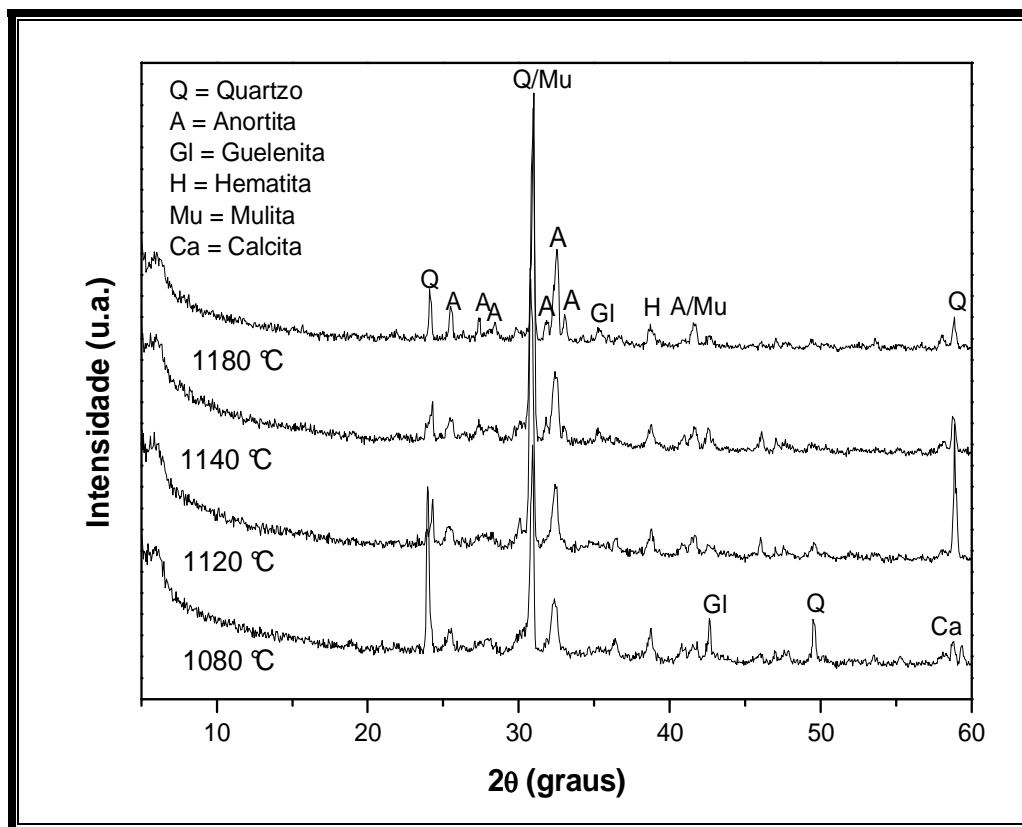


Figura 4.28 – Difratoogramas de raios-X para a massa cerâmica RP2.

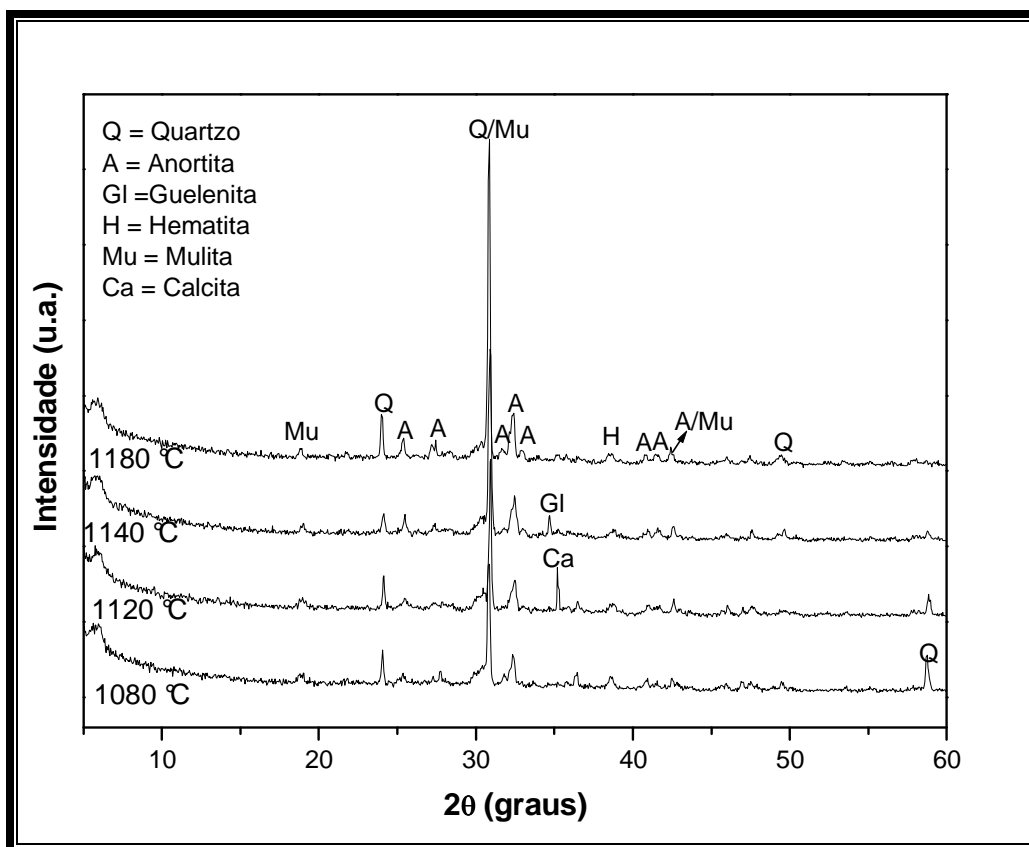


Figura 4.29 – Difratoformas de raios-X para a massa cerâmica RP3.

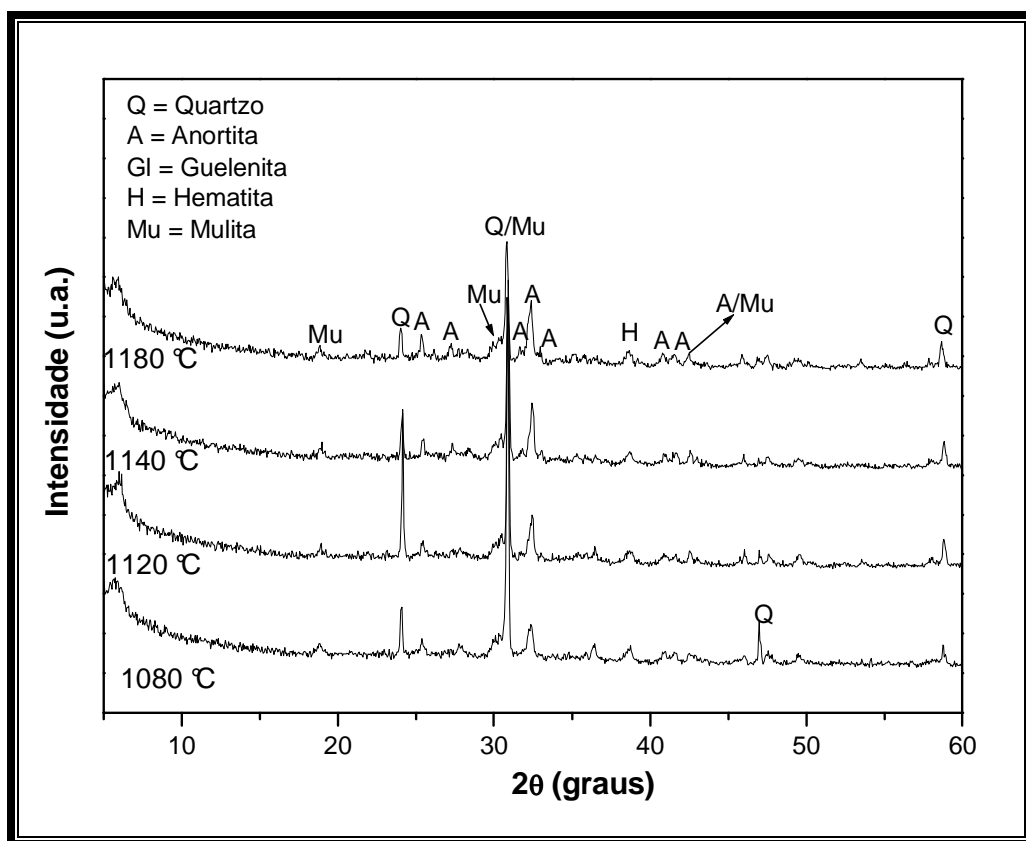
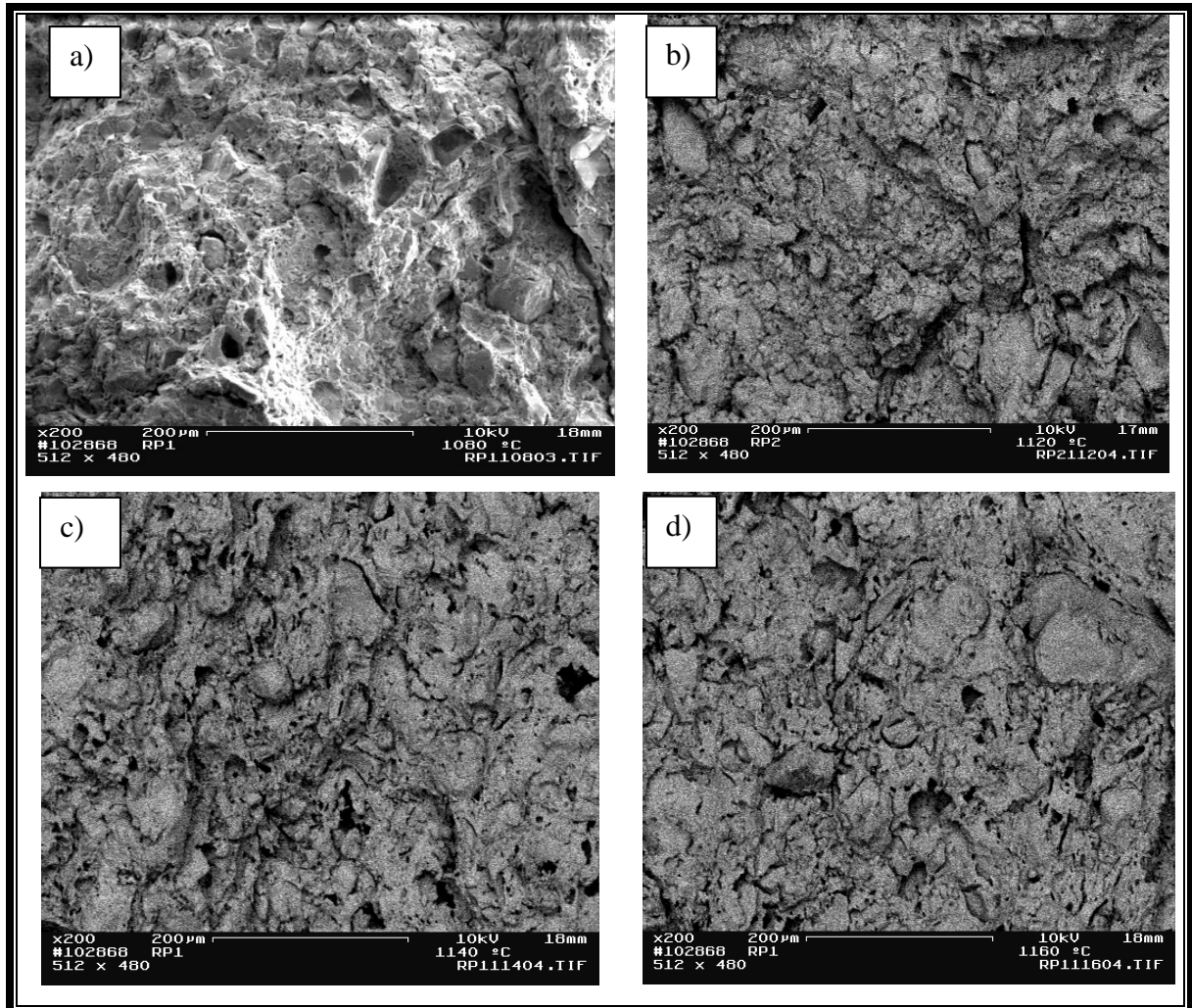


Figura 4.30 – Difratoformas de raios-X para a massa cerâmica RP4.

As microestruturas das superfícies de fratura das peças sinterizadas são mostradas na Figuras 4.31 (a-d) para a massa cerâmica RP1. Verifica-se claramente a evolução da estrutura das peças de revestimento à medida que se aumenta a temperatura de sinterização.



**Figura 4.31 – Morfologia das superfícies de fratura para a massa cerâmica RP1 em diferentes temperaturas.**

Verifica-se em 1080 °C (a) uma estrutura altamente porosa conectada com zonas densas. A alta porosidade é decorrente da decomposição de carbonatos (calcita e dolomita) presentes no calcário usado. Em 1120 °C (b) a porosidade aberta começa a reduzir. Entre 1140 °C (c) e 1160 °C (d) as superfícies de fratura apresentam uma estrutura mais densa, como o resultado do intenso processo de sinterização. Em 1160 °C pode ser observada a presença de poros esféricos e isolados.

#### 4.7 – Características dos corpos cerâmicos queimados

A densificação dos corpos cerâmicos foi acompanhada em termos das seguintes propriedades físicas: retração linear ( $RL_q$ ), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MEA). Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados obtidos para as propriedades físicas em função da composição da massa cerâmicas e da temperatura de queima. Nota-se claramente que as propriedades físicas dos corpos cerâmicos são influenciadas, tanto pelo tipo de massa formulada, quanto pela temperatura máxima de queima utilizada. Para uma melhor visualização destes efeitos sobre as propriedades físicas dos corpos cerâmicos, foram obtidos os gráficos mostrados nas Figuras 4.32 – 4.34.

A Figura 4.32 mostra as curvas de gresificação para as diferentes massas cerâmicas formuladas. A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações de absorção de água (AA) e retração linear ( $RL_q$ ) das peças queimadas com a temperatura de queima (Melchiades *et al.*, 1996). Dessa maneira, tendo-se claramente estabelecido um intervalo de absorção de água desejado e a variação do tamanho admissível no produto final, pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura na qual essas características são alcançadas. Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa cerâmica a variações de temperatura de queima e condições de processamento, e, portanto pode ser de grande utilidade como instrumento de controle de qualidade.

Nota-se claramente que, tanto a porosidade aberta (absorção de água) como a retração linear das massas cerâmicas permanecem praticamente inalteradas dentro de um amplo intervalo de temperaturas. Estes intervalos são (1080 – 1160 °C) para as massas cerâmicas RP1, RP3 e RP4 e (1080 — 1140 °C) para a massa cerâmica RP2. Este comportamento está relacionado á presença de carbonatos (cálcio e magnésio) na composição das massas cerâmicas alterando o curso das reações que ocorrem, sobretudo, a altas temperaturas. São formadas fases cristalinas que não são produzidas em sua ausência e que afetam as propriedades físicas do produto final. Estas fases interferem nas reações de formação de fase líquida. Como visto nas curvas de análise térmica diferencial

(Figura 4.8), nos difratogramas de raios-X das peças queimadas (Figuras 4.27 - 4.30) o CaO formado na decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) reage com sílica e alumina procedentes da decomposição dos argilominerais (principalmente caulinita) formando fases cristalinas a base de cálcio (silicatos e alumino-silicatos de cálcio).

O revestimento poroso apresenta uma estrutura celular aberta (1975), que se mantém por uma suficientemente larga faixa de temperatura durante a queima. A liberação de  $\text{CO}_2$  e o aumento da pressão de gás causam deslocamento de placas de argilomineral em decomposição ou até mesmo decomposto, formando esta estrutura de poros estáveis. A microestrutura porosa se mantém então sustentada. Durante a queima, em temperaturas mais elevadas a vitrificação inicialmente não altera a estrutura destes poros, mas ainda assim fortifica o corpo cerâmico.

Eventualmente poderá ocorrer reação do CaO com quartzo e feldspatos de pequeno tamanho. Esta seqüência de reações associada à escassez de fases vítreas, nestes intervalos de temperatura, irá conferir aos corpos cerâmicos uma elevada porosidade e uma ampla margem de queima (Cava *et al.*, 2001). Nota-se que para a massa cerâmica RP2, este intervalo é menor (1080 – 1140 °C). A partir de 1140 °C verifica-se um aumento da retração linear com concomitante diminuição da absorção de água. Este comportamento está relacionado com o aumento da formação de fase líquida que preenche progressivamente os poros abertos e, conseqüentemente, provoca um aumento da retração linear à medida que se aumenta a temperatura de queima.

Comparando-se as massas cerâmicas RP1 e RP4 (15% de calcário) com as massas cerâmicas RP2 e RP3 (12% de calcário), verifica-se que conforme se aumenta o teor de calcário na composição das massas cerâmicas ocorre um ligeiro incremento da absorção de água e redução do parâmetro retração linear para todas as temperaturas de queima. Com relação à introdução de caulim (massas cerâmicas RP3 e RP4) verifica-se que conforme se aumenta o conteúdo de caulim nas massas cerâmicas ocorre uma diminuição da absorção de água e aumento da retração linear. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento do conteúdo de argilominerais, principalmente caulinita, causando uma melhor densificação da massa cerâmica à medida que se aumenta a temperatura

de queima. O mesmo comportamento foi observado para a massa cerâmica RP2. Diante destas observações fica claro que os efeitos da adição do calcário são mais proeminentes que os efeitos provocados pela adição de caulim. O comportamento das massas cerâmicas com o mesmo teor de calcário adicionado mostrou-se bastante similar, o comportamento da massa cerâmica RP1 muito próximo do comportamento de RP4 e RP3 muito próximo de RP2. Os ciclos de queima para revestimento poroso atualmente duram no máximo uma hora (queima rápida). As temperaturas máximas vão de 1080 °C a 1150°C, com patamares de três a cinco minutos. Fixando-se a temperatura de queima em 1140 °C, por exemplo, e considerando que a variação da temperatura do forno, de uma região para outra é de 20 °C. Pode-se fazer uma avaliação das massas cerâmicas utilizando os diagramas de gresificação.

As massas cerâmicas RP1, RP2, RP3 e RP4 a 1140 °C apresentaram absorção de água iguais a 17,53, 15,55, 15,53 e 17,93 %, respectivamente. Considerando a variação da temperatura do forno de 10°C, pode-se dizer que a temperatura do forno estará entre 1120 e 1160 °C. As retrações de queima correspondentes a estas temperaturas são de 1,11 e 1,42 % para a massa cerâmica RP1, 1,68 e 2,59 % para a massa RP2, 1,25 e 1,66 % para a massa RP3 e 1,06 e 1,38 % para a massa cerâmica RP4. Nesse caso, a variação máxima da retração linear é de 0,31 % para RP1, 0,91 % para RP2, 0,41 % para RP3 e 0,32 % para RP4.

Dessa maneira, pode-se afirmar que, as massas cerâmicas elaboradas no presente trabalho, sob estas condições de processamento e queima, apresentam boa estabilidade dimensional. Entretanto, uma variação de 20 °C em um forno industrial é bastante difícil de ser alcançada na prática. A homogeneidade da temperatura dentro de uma mesma região depende de uma série de fatores como, por exemplo, o fluxo de gases no interior do forno, a posição das peças com relação a chama, a condutividade térmica das várias regiões do forno e a distribuição das peças dentro do forno.

O comportamento da porosidade aparente das peças obtidas pode ser observado na Figura 4.33. Comparando-se as massas cerâmicas RP1 e RP4 (com 15% de calcário) com as massas cerâmicas RP2 e RP3 (12% de calcário) nota-se que a medida que se aumenta a participação do calcário na composição



das massas cerâmicas, ocorre um pequeno aumento da porosidade aparente das massas cerâmicas, para todas as temperaturas de queima. Percebe-se mais claramente que o efeito do calcário sobre a porosidade é maior que o efeito da adição de caulim. Nota-se também que, tanto a influência do tipo de massa formulada, quanto à influência da temperatura de queima, assemelham-se ao comportamento observado para a absorção de água. De fato, o comportamento da absorção de água está diretamente relacionado ao comportamento da porosidade aparente, que por sua vez, é fortemente influenciado pela liberação de gases, principalmente gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), decorrente da decomposição dos carbonatos, durante a queima dos corpos cerâmicos.

Na Figura 4.34 é mostrada a influência do tipo de massa cerâmica e da temperatura de queima sobre a massa específica aparente dos corpos cerâmicos obtidos. Comparando-se as massas cerâmicas RP1 e RP4 (com 15% de calcário) com as massas cerâmicas RP2 e RP3 (12% de calcário) nota-se que a medida que se aumenta a participação do calcário na composição das massas cerâmicas, ocorre uma pequena diminuição da massa específica aparente das massas cerâmicas, para todas as temperaturas de queima. Quanto ao efeito da temperatura, a massa cerâmica RP2 demonstrou estar mais fortemente influenciada pela temperatura de queima. Esta influência se torna mais evidenciada a partir de 1140 °C, na qual os valores de massa específica começam a aumentar de forma mais expressiva.

Para as massas cerâmicas RP1 e RP4 os valores desta propriedade se mantêm praticamente constantes à medida que se aumenta a temperatura de queima. Para as massas cerâmicas RP2 e RP3 percebe-se que o aumento no conteúdo de argilominerais e redução do teor de calcário provocam uma maior densificação das peças queimadas. Com base nestas observações fica evidente o efeito do CaO, gerado na decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), em retardar o processo de densificação das peças. Já o aumento do teor de argilominerais aumenta a densificação das peças, principalmente a partir da temperatura de 1120 °C, onde para as massas cerâmicas RP2 e RP3, os valores desta propriedade começam a aumentar.

**Tabela 4.11 – Propriedades físicas das peças cerâmicas queimadas.**

| Massa<br>Cerâmica                                    | Temperatura (°C) |            |            |            |            |            |
|--|------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|  | 1080             | 1100       | 1120       | 1140       | 1160       | 1180       |
| <b>Retração linear (%)</b>                           |                  |            |            |            |            |            |
| RP1  | 0,96±0,21        | 1,09±0,05  | 1,11±0,11  | 1,13±0,08  | 1,42±0,21  | 2,04±0,36  |
| RP2  | 1,55±0,14        | 1,69±0,11  | 1,68±0,14  | 2,17±0,09  | 2,59±0,26  | 3,28±0,22  |
| RP3  | 1,09±0,14        | 1,05±0,24  | 1,25±0,13  | 1,31±0,09  | 1,66±0,06  | 1,96±0,34  |
| RP4  | 0,93±0,23        | 1,05±0,06  | 1,96±0,13  | 1,09±0,08  | 1,38±0,22  | 1,96±0,11  |
| <b>Absorção de água (%)</b>                          |                  |            |            |            |            |            |
| RP1  | 17,54±2,18       | 17,34±1,01 | 17,39±0,68 | 17,53±1,77 | 15,75±1,95 | 13,68±1,02 |
| RP2  | 16,51±0,51       | 15,89±3,10 | 15,83±0,76 | 15,55±1,73 | 15,37±1,39 | 13,07±0,66 |
| RP3  | 16,07±2,08       | 16,11±0,37 | 15,98±0,91 | 15,53±0,42 | 15,09±1,94 | 13,91±0,34 |
| RP4  | 18,25±2,02       | 18,11±1,08 | 17,97±1,68 | 17,93±0,73 | 16,78±1,92 | 16,53±0,08 |
| <b>Porosidade aparente (%)</b>                       |                  |            |            |            |            |            |
| RP1  | 33,59±2,55       | 32,18±1,40 | 32,24±0,95 | 32,34±2,45 | 29,83±2,66 | 25,29±3,22 |
| RP2  | 31,17±0,72       | 30,78±4,46 | 30,12±1,06 | 29,63±2,08 | 29,17±2,02 | 25,83±1,03 |
| RP3  | 30,14±2,77       | 30,10±0,52 | 29,91±1,27 | 29,24±0,63 | 28,54±2,69 | 26,78±0,46 |
| RP4  | 34,02±2,14       | 33,89±1,28 | 33,85±0,68 | 33,59±2,09 | 32,37±0,82 | 30,87±1,07 |
| <b>Massa específica aparente (g.cm<sup>-3</sup>)</b> |                  |            |            |            |            |            |
| RP1  | 1,85±0,07        | 1,86±0,03  | 1,85±0,02  | 1,85±0,05  | 1,88±0,06  | 1,95±0,29  |
| RP2  | 1,88±0,01        | 1,89±0,10  | 1,90±0,02  | 1,91±0,06  | 1,90±0,05  | 1,98±0,02  |
| RP3  | 1,88±0,06        | 1,87±0,01  | 1,87±0,03  | 1,88±0,01  | 1,89±0,05  | 1,93±0,01  |
| RP4  | 1,81±0,05        | 1,80±0,04  | 1,81±0,02  | 1,80±0,01  | 1,84±0,02  | 1,88±0,01  |

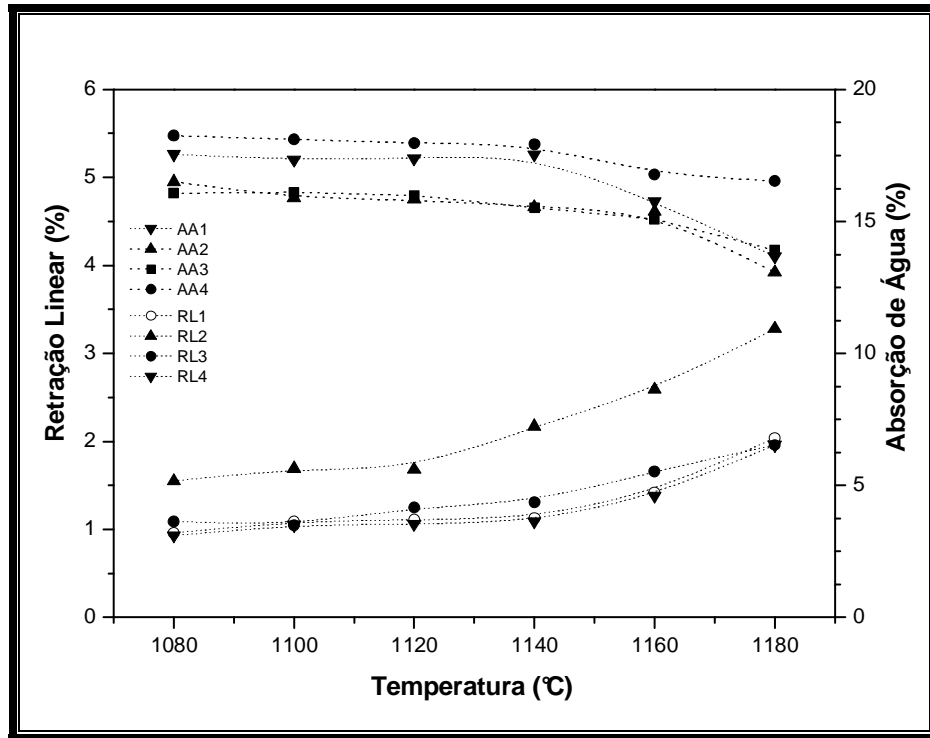


Figura 4.32 – Curvas de gresificação para as massas cerâmicas preparadas.

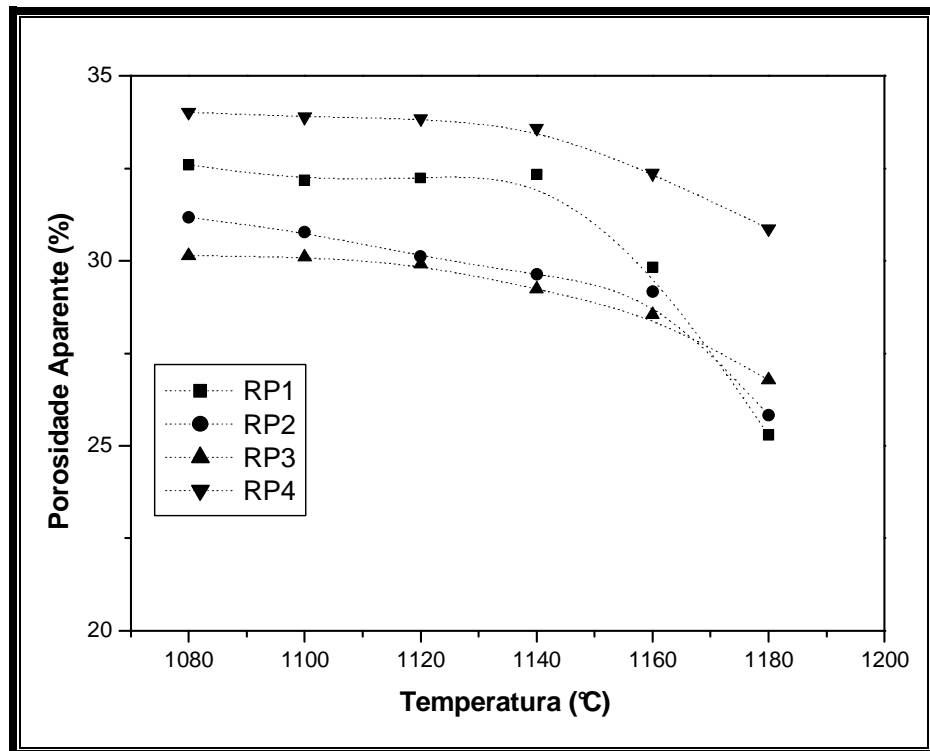
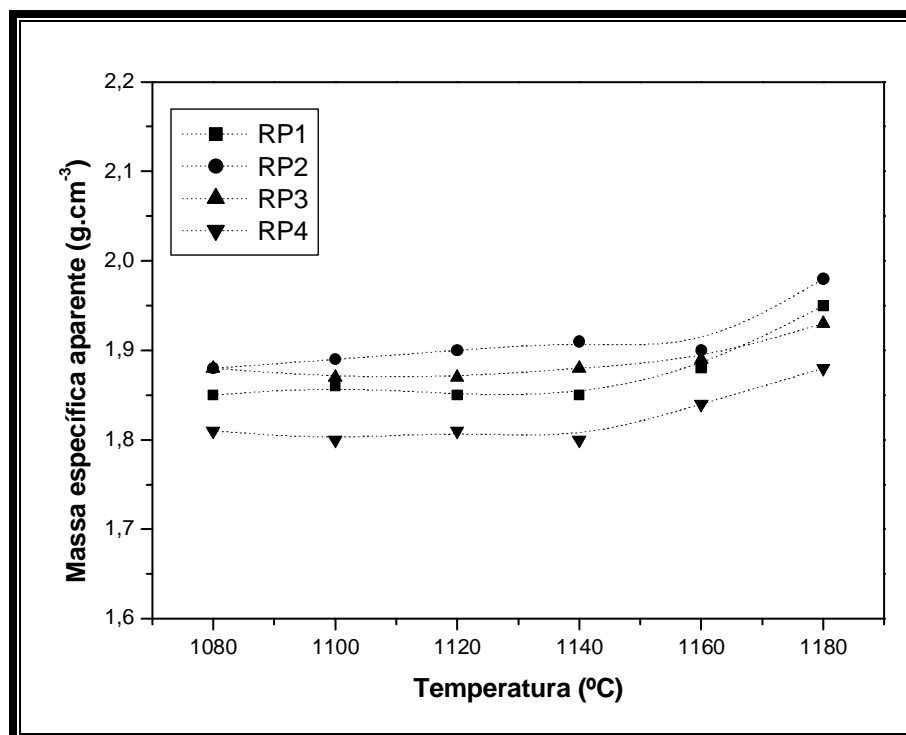


Figura 4.33 – Porosidade aparente em função da temperatura de queima.



**Figura 4.34 – Massa específica aparente em função da temperatura de queima.**

Com base nos resultados, apresentados anteriormente, pode-se avaliar o potencial de utilização das massas cerâmicas formuladas no presente trabalho na fabricação de revestimento cerâmico poroso (BIII). De acordo com a NBR 13818 (ABNT, 1997) os revestimentos fabricados por prensagem e adequados para fixação em paredes devem ter uma absorção de água superior a 10 %. Recomenda-se um máximo de absorção de 20 %. No presente trabalho as massas cerâmicas elaboradas apresentaram valores deste parâmetro dentro do intervalo recomendado para todas as temperaturas de queima. Para a massa cerâmica RP1 variando de 17,54 – 13,68 %, para a massa RP2 variando de 16,51 – 13,07 %, para a massa RP3 variando de 16,07 – 13,91 % e para a massa RP4 variando de 18,25 – 16,53 %. Além disso, as massas cerâmicas apresentaram boa estabilidade dimensional dentro de certos intervalos de temperatura. Para as massas cerâmicas RP1, RP3 e RP4 (1080 -1160 °C) e RP2 (1080 – 1140 °C). Nestes intervalos de temperatura as massas cerâmicas apresentaram pouca variação dimensional.

Pode-se afirmar que a argila de Campos dos Goytacazes - RJ possui um grande potencial para ser utilizada como matéria-prima para a fabricação de revestimento poroso base vermelha, utilizando o processo via seca. Além disso, a

fonte de carbonatos (calcário) também é uma matéria-prima regional e pode ser perfeitamente utilizada como matéria-prima. Fica evidente a necessidade de estudos mais aprofundados objetivando o aperfeiçoamento do processo de granulação das massas cerâmicas por via seca. Além do mais, são necessários ajustes na retração de queima, objetivando ainda mais a sua diminuição sem, no entanto comprometer as demais propriedades.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Das análises dos resultados, obtidos nos diversos experimentos, as seguintes conclusões puderam ser tiradas:

1. As matérias-primas utilizadas (argila da região de Campos – RJ e calcário de do município de Italva –RJ) possuem um grande potencial para serem utilizadas na fabricação de revestimento poroso base vermelha. As massas cerâmicas são constituídas principalmente por  $\text{SiO}_2$  (52,39 – 54,69 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16,01 – 19,21 %),  $\text{CaO}$  (5,77 – 7,37 %) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,67 – 6,72 %). Do ponto de vista mineralógico as massas cerâmicas são constituídas principalmente pelos argilominerais caulinita e ilita/mica, com predominância de caulinita, bem como os minerais quartzo, goetita, gibsita, calcita e dolomita.
2. Os métodos de formulação das massas cerâmicas utilizados, apesar de suas limitações, mostraram-se bastante eficientes. Por meio deles, foi possível prever a formação de grande parte das fases cristalinas no produto final.
3. Verifica-se que todas as massas cerâmicas preparadas apresentaram um resíduo em peneira de 63  $\mu\text{m}$  aceitável. Isto mostra que as massas cerâmicas apresentam um bom nível de cominuição com tamanho médio de partícula variando de 11,81 – 28,01  $\mu\text{m}$ . A maior parte dos aglomerados obtidos pelo sistema de microgranulação encontraram-se dentro de um intervalo de tamanho de grânulos aceitável e compatível com os pós granulados por via seca. Com isso, as massas cerâmicas apresentaram boa escoabilidade, facilitando o preenchimento da matriz de compactação.
4. As características físicas das massas cerâmicas foram alteradas pela introdução de quartzo e caulim na composição das mesmas. A adição de caulim e quartzo diminuiu a plasticidade das massas cerâmicas (16,1 – 17,4 %). Além disso, a utilização de uma argila mais magra combinada ao caulim e ao quartzo promoveu um aumento da relação sílica/alumina (2,79 – 3,33) das massas cerâmicas.

5. O processo de compactação da massa cerâmica RP1 é governado por dois mecanismos de compactação distintos. Para a região que compreende desde baixas pressões até atingir-se a pressão de escoamento, tem-se que o mecanismo de compactação dominante é o rearranjo de partículas com pouca influência na massa específica do compacto. Entretanto, esta região apresenta uma maior taxa de compactação. Para pressões acima da pressão de escoamento, que corresponde a uma menor taxa de compactação, o mecanismo que governa a compactação é a deformação plástica. Além disso, o intervalo de pressões nesta região é o mais adequado para compactação de corpos cerâmicos.
6. Nota-se também que o teor de umidade influenciou claramente a compactação da massa cerâmica RP1, onde mostrou que quanto maior é o teor de umidade maior é a compactabilidade da massa cerâmica. Para a massa cerâmica contendo 10 % de umidade, a massa específica alcançada foi de  $2,04 \text{ g. cm}^{-3}$ , obtida sob pressão de 60 MPa. Portanto, a densificação de uma massa cerâmica depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente.
7. Verificou-se que as massas cerâmicas apresentaram um valor de índice de Hausner no intervalo de 1,08 – 1,26. Destacando-se as massas cerâmicas RP3 e RP4 com os menores índices. Isto indica que as massas granuladas apresentam uma fluidez eficiente de modo que os grânulos se acomodem melhor no volume da matriz de compactação.
8. Tanto a porosidade aberta (absorção de água) como a retração linear das massas cerâmicas permanecem praticamente inalteradas dentro de um amplo intervalo de temperaturas. Estes intervalos são (1080 – 1160 °C) para as massas cerâmicas RP1, RP3 e RP4 e (1080 — 1140 °C) para a massa cerâmica RP2. Este comportamento está relacionado á presença de carbonatos (cálcio e magnésio) na composição das massas cerâmicas alterando o curso das reações que ocorrem, sobretudo, a altas temperaturas.

9. A que à medida que se aumenta a participação do calcário na composição das massas cerâmicas, ocorre um pequeno aumento da porosidade aparente das massas cerâmicas, para todas as temperaturas de queima. Percebe-se mais claramente que o efeito do calcário sobre a porosidade é maior que o efeito da adição de caulim.
  
10. Os resultados mostraram que os revestimentos cerâmicos porosos base vermelha estudados são constituídos principalmente de fases cristalinas de alumino-silicatos de cálcio, quartzo, hematita, além de uma rede de poros abertos. As reações de estado sólido complexas dependentes da temperatura que ocorrem durante o processo de sinterização são responsáveis pela estrutura porosa dos materiais de revestimento cerâmico poroso (classe BIII).
  
11. As massas cerâmicas elaboradas apresentaram valores de absorção de água dentro do intervalo recomendado pela NBR 13818 para todas as temperaturas de queima. Para a massa cerâmica RP1 variando de 17,54 – 13,68 %, para a massa RP2 variando de 16,51 – 13,07 %, para a massa RP3 variando de 16,07 – 13,91 % e para a massa RP4 variando de 18,25 – 16,53 %. Além disso, as massas cerâmicas apresentaram boa estabilidade dimensional dentro de certos intervalos de temperatura. Para as massas cerâmicas RP1, RP3 e RP4 (1080 -1160 °C) e RP2 (1080 – 1140 °C). Nestes intervalos de temperatura as massas cerâmicas apresentaram pouca variação dimensional.



## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

- Formulação de outras massas cerâmicas, utilizando matérias-primas de outras regiões do estado do Rio de Janeiro. Especialmente importante será a formulação de revestimento poroso base branca.
- Aperfeiçoamento do processo via seca e do sistema de microgranulação das massas cerâmicas utilizado. Além disso, a preparação de massas cerâmicas pelo processo via úmida para efeito comparativo.
- Estudo de propriedades como difusividade térmica e condutividade térmica das massas cerâmicas. Além disso, é importante também o estudo da expansão por umidade e tensão de ruptura à flexão das peças cerâmicas queimadas.
- Caracterização microestrutural das peças queimadas, através de técnicas de microscopia ótica, eletrônica de varredura e transmissão.
- Confecção de placas em tamanho real, esmaltação e estudo do acordo esmalte-suporte. É importante que as peças sejam queimadas em forno industrial.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**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.

**Albaro, J.L.A. (1991)** *Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos*. 1ª Ed., Castellón - España, Instituto de Tecnologia Cerámica - AICE, 200p.

**Albaro, J.L.A., Negre, F., Belda, A., Sánchez, E. (1996)** Acordo Esmalte-Suporte (I): A Falta de Acordo como Causa do Empenamento. *Cerâmica Industrial* 1, 04/05:6-13.

**Amarante Júnior, A. (1993)** *Revestimentos Cerâmicos: Monoqueima e Defeitos*. Apostila – Rio de Janeiro – RJ, Associação Brasileira de Cerâmica – ABC – 72p.

**American Society for Testing and Materials – ASTM (1989)** *Flexural Properties of Ceramic Materials: C 674 – 77*. USA.

**American Society for Testing and Materials – ASTM (1994)** *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent specific Gravity of Fired Whiteware Products: C 373 – 88*. USA.

**Amorós, J.L.A. (2000)** A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e Sua Aplicação Industrial. Parte II: A compactação. *Cerâmica Industrial* 5, 6: 14-20.

**Associação Brasileira de Cerâmica (2008)** [http:// www.abceram.org.br](http://www.abceram.org.br)

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Grãos de Solos que Passam na Peneira de 4,8mm – Determinação da Massa Específica: NBR 6508-84*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Retração por Secagem: MB-305*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Solo: Determinação do Limite de Liquidez: NBR 6459-84*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Solo: Determinação do Limite de Plasticidade: NBR 7180-84*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984)** *Solo: Análise Granulométrica: NBR 7181-84*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1985)** *Cerâmica: Determinação da Massa e da Absorção de Água: NBR 6480-85*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1997)** *Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e Métodos de Ensaio: NBR 13818*. Rio de Janeiro-RJ.

**Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER (2008)** [http:// www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br)

**Barba, A., Beltrán, V., Feliú, C., García, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. (2002)** *Materias Primas Para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª Ed, Castellón - España, Instituto de Tecnologia Cerámica - ITC, 292p.

**Beltrán, V., Bagan, V., Sánchez, E., Negre, F. (1996)** Materias Primas Empleadas en la Fabricación de Baldosas de Pasta Blanca en España. *Técnica Cerámica*. 196: 578-585.

**Bernardes, L.J.L., Vitti, E.D. (1994)** Via Seca O Processo Passo a Passo. *Mundo Cerâmico*. 10: 38-43.

**Bustamante, G.M., Bressiani, J.C. (2000)** A Indústria Cerâmica Brasileira. *Cerâmica Industrial* 5, 3: 31-40.

**Caridade, M.D., Torkomian, A.L.V. (2001)** Estratégias de Produção das Empresas Cerâmicas de Santa Gertrudes. *Cerâmica Industrial* 6, 1: 32 - 39.

**Cerâmica Porto Ferreira (2000)** Análise Crítica das Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos: Parte 1. *Cerâmica Industrial* 5, 1: 07 – 22.

**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.

**Chiari, L., Oliveira, C.J., Monteiro, C.S., Forjaz, N.V., Boschi, A.O. (1996)** Expansão por Umidade Parte I: O Fenômeno. *Cerâmica industrial* 1, 1: 6-13.

**Escardino, A. (1993)** Comportamiento de Las Pastas de Cocción Roja y Blanca Durante el Proceso de Fabricación de Baldosas Cerámicas. *Técnica Cerámica*. 219: 794 -802.

**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.

**Freire, M. N. (2007)** Uso de Matérias-Primas Argilosas do Estado do Rio de Janeiro em Massas Cerâmicas para Porcelanato: Formulação, Propriedades Físicas e Microestrutura. Tese de Doutorado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 306 p.

**Gomes, C.F. (1986)** *Argilas – O Que São e Para Que Servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457p.

**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.

**Lolli, L., Nasseti, G., Marino, L.F.B. (2000)** A Preparação a Seco de Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 5, 2: 23 - 27.

**Manhães, R.S.T. (2004)** *Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos*. Tese de Doutorado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 241p.

**Tite, M. S., Maniatis, Y. (1975)** Scanning Microscopy of Fired Calcareous Clays. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 74, 19-22.

**Marino, L.F.B., Boschi, A.O. (1998)** A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. *Cerâmica Industrial* 3, 01/02: 17-21.

**Melchiades, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (1996)** A Curva de Gresificação: Parte I. *Cerâmica Industrial* 1, 04/05: 30 – 31.

**Moreira, M.D. (1994)** *Aplicação dos Minerais e Rochas Industriais*. Associação Baiana de Geólogos, Salvador-Bahia.

**Morelli, M. (2000)** Formulação de Materiais Cerâmicos e suas Aplicações. DEMa – Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Apostila do Curso. 80p.

**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: 28 - 39.

**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: 33 - 40.

**Oliveira, A. P. N. (2000)** Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* 5, 6: 37 - 47.

**Oliveira, H.J., Labrincha, J.A. (2002)** Esmaltes e Engobes para Monoporosa. *Cerâmica Industrial* 7, 2: 25-29.

**Peçanha, L.A., Vieira, C.M. F., Monteiro, S.N. (2003)** Utilização de Argilas do Estado do Rio de Janeiro em Composição de Massa para Revestimento Cerâmico Base Clara. CD-ROM, *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, p. 1227-1240.

**Piga, L., Villieras, F., Yvon, J. (1992)** Thermogravimetric Analysis of a Talc Mixture. *Thermochemica Acta* 211: 155-162.

**Pinheiro, B. C. A. (2005)** Análise Estrutural de Porcelana Tradicional. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 117p.

**Ribeiro, M.J.P.M., Abrantes, J.C.C. (2001)** Moagem em Moinho de Bolas: estudo de Algumas Variáveis e otimização Energética do Processo. *Cerâmica Industrial* 6, 2: 7 – 11.

**Ribeiro, M.J.P.M., Ventura, J.M., Labrincha, J.A. (2001)** A Atomização como Processo de Obtenção de Pós para a Indústria Cerâmica. *Cerâmica Industrial* 6, 5: 34 – 40.

**Richerson, D.W. (1992)** *Modern Ceramic Engineering*, Marcel Dekker, Inc., 2ª Ed., New York, USA, 860p.

**Sánchez, E., Beltrán, V., Bagan, V., Negre, F. (1996)** Aspectos a Serem Melhorados nas Características e Homogeneidades de Argilas Vermelhas Empregadas na Fabricação de Placas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial* 1, 3: 13 - 22.

**Sánchez, E., Monfort, E.** Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento – ASPACER – Rio Claro – SP. Apostila do Curso.

**Santini, P., Santos, P. S. (1962)** Efeito da Matéria Orgânica em Algumas Propriedades de Argilas Plásticas Para Cerâmica Branca. *Cerâmica* 14, 53: 57 - 65.

**Santos, P. S. (1989)** *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2ª Edição, São Paulo, Edgard Blücher. V. 01, 408 p.

**Schneider, S.J. (1991)** *Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses*. USA, ASM Internacional, V. 04, 1217 p.

**Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas no Estado do Rio de Janeiro – Sebrae/RJ (2005)** <http://www.sebraerj.com.br>

**Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Senai (1997)** Projeto Estratégico – SD 011 – S – Estudo do Setor de Cerâmica Vermelha – Região Sudeste, Junho.

**Sezzi, G. (2002)** Worldwide Consumption and Production of Ceramic Tiles, *Ceramic World Review* 48: 48 – 55.

**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.

**Sousa, S.J.G. (2003)** *Formulação e Caracterização de Massas Cerâmicas para Revestimento Poroso Base Vermelha Utilizando Argilas da Região de Campos dos Goytacazes - RJ*. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 96p.

**Sousa, S.J.G., Holanda, J. N. F. (2005)** Development of Red Wall Tile by Dry Process Using Brazilian Raw Materials. *Ceramics International* 31: 215 – 222.

**Souza, G.P., Sanchez, R., Holanda, J.N.F. (2002)** Características e Propriedades Físico-Mecânicas de Materiais Cauliníticos Queimados. *Cerâmica* 48, 306: 102-107.

**Traoré, K., Kabré, T.S., Blanchart, P. (2003)** Gehlenite and Anorthite Crystallization from Kaolinite and Calcite Mix. *Ceramics International* 29, 4: 377 – 383.

**Verduch, A.G. (1995)** Características de las Arcillas Empleadas en la Fabricación de ladrillos. *Tecnica Cerámica*. 232: 214 – 228.



**Vieira, C.M.F. (1997)** *Vitrificação de Argilas Vermelhas de Campos dos Goytacazes-RJ*. Dissertação de Mestrado – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 125p.

**Vieira, C.M.F. (2001)** *Caracterização de Argilas de Campos dos Goytacazes – RJ Visando a Fabricação de Revestimento Cerâmico Semi - Poroso*. Tese de Doutorado – Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 118p.

**Wesolowski, M. (1984)** Thermal decomposition of Talc: A Review. *Thermochimica Acta*. 78: 395 – 421.

**Zauberas, R.T., Riella, H.G. (2001)** Defeitos de Queima Causados pelo Quartzó em Monoporosas. *Cerâmica Industrial* 7, 1 : 33 - 40.