

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA EM PORCELANATOS

Lisandra Rafaela dos Santos Conserva

São Carlos
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA EM PORCELANATOS

Lisandra Rafaela dos Santos Conserva

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção de título de DOUTORA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Dr. Fábio Gomes Melchiades

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C755d Conserva, Lisandra Rafaela dos Santos
 Deformação piropoplástica em porcelanatos / Lisandra
Rafaela dos Santos Conserva. -- São Carlos :
UFSCar, 2016.
 129 p.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

 1. Porcelanato. 2. Deformação piropoplástica.
3. Revestimentos cerâmicos. 4. Via seca. 5. Fase.
vítrea. I. Título.

DEDICATÓRIA

A quem me incentivou a buscar sempre o melhor, meus pais amados Maria Isabel e Luiz. Às minhas irmãs Vivian e Fernanda.

Ao Antônio, meu marido, e Suely minha sogra querida, que me acompanharam e apoiaram nessa jornada.

Às minhas amigas do “Bloco 24” a quem posso me espelhar pelas histórias de superação e sucesso: Ana Cláudia, Anna Carolina, Ariane, Francisca, Glaciele, Greyce, Juliana, Loany, Lúcia e Tatiellen.

VITAE DO CANDIDATO

Mestra em Engenharia de Materiais pelo PPGCEM-UFSCar (2012), Licenciada em Química pela UFSCar (2008).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Lisandra Rafaela dos Santos Conserva, realizada em 09/09/2016:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raimundo Morelli
UFSCar

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
UFSCar

Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo
CCB

Prof. Dr. Helton José Alves
UFPR

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido para realização do projeto.

Ao PPGCEM-UFSCar, pela estrutura e suporte disponibilizado.

Ao Michele Dondi do ISTECC (Institute of Science and Technology for Ceramics) pela parceria.

RESUMO

Os porcelanatos apresentaram nos últimos anos o maior crescimento em produção e consumo do setor de revestimentos cerâmicos. Para atingir a baixa porosidade, a qual garante o alto desempenho do produto, é necessário que durante a sinterização seja formada grande quantidade de fases líquidas e o fluxo dos líquidos formados é responsável pela indesejável deformação piropiástica. Formatos retangulares, grandes dimensões, espessuras reduzidas e ciclos térmicos rápidos agravam o problema. Além disso, a produção de porcelanatos por uma rota mais sustentável, a via seca, não apresenta estudos que avaliem os efeitos do processamento sobre a deformação. Assim, este estudo objetivou contribuir para reduzir a incidência de deformações piropiásticas em porcelanatos, buscando identificar as principais variáveis envolvidas e sugerir alternativas que permitam atingir esse objetivo. Na **primeira etapa** do trabalho foram formuladas massas de porcelanatos técnicos preparadas por via úmida, substituindo-se 10% do feldspato utilizado na massa de referência (STD) por matérias-primas como o quartzo e feldspato potássico em granulometrias diferenciadas com o objetivo de alterar as características das fases líquidas de modo a minimizar a deformação piropiástica. A caracterização das massas antes e após a queima, bem como a avaliação dos efeitos físicos e químico/mineralógicos das matérias-primas sobre o comportamento de deformação foram essenciais para identificar as variáveis predominantes na deformação. Na **segunda etapa** algumas massas da etapa anterior foram preparadas pelo método de via seca, realizando posteriormente os mesmos ensaios, permitindo avaliar os efeitos do processamento sobre a deformação. Os resultados indicam que massas preparadas por via seca apresentam menor tendência a deformar piropiasticamente devido principalmente à heterogeneidade da microestrutura. Nas duas etapas do trabalho, verificou-se que a viscosidade das fases líquidas formadas durante a queima é a variável que afeta de forma mais significativa a deformação piropiástica dos porcelanatos obtidos pelas duas rotas de processamento estudadas.

PYROPLASTIC DEFORMATION IN PORCELAIN STONEWARE TILES

ABSTRACT

In recent years porcelain stoneware tiles showed the highest growth in production and consumption in ceramic industry sector. To achieve low porosity, which ensures the high performance of the product, is required the formation of large amount of liquid phases during sintering and the flow of these liquids are responsible for the undesirable pyroplastic deformation. Some factors exacerbate the problem: large and rectangular shapes and faster firing cycles. Moreover, the production of tiles through a more sustainable route, the dry route, lacks studies evaluating the effects of processing method on pyroplastic deformation. Thus, this study aimed to contribute to reducing the incidence of pyroplastic deformations in porcelain stoneware tiles, in order to identify the main variables involved and suggest maneuvers for achieve this goal. In the **first stage**, technical porcelain stonewares were formulated using common raw materials in this type of manufacturing and prepared by wet route. The main difference between the batches was that 10% of the feldspar was replaced with other raw materials such as potash feldspar and quartz in different granulometries in order to change the characteristics of the liquid phases and to minimize pyroplastic deformation. The characterization of the batches before and after firing, as well the assessment of physical and chemical / mineralogical effects of the raw materials on deformation behavior was essential to identify the variables prevalent in deformation. In **second stage** some batches from previous step were prepared by dry route method, and then the same tests were performed in order to evaluate the effects of processing route on pyroplastic deformation. The results indicated that batches prepared by dry processing route are less likely to deformation mainly due to heterogeneity of microstructure. In both stages, it was found out that the viscosity of the liquid phase formed during firing is the variable that affects most significantly the pyroplastic deformation of the porcelain obtained by both processing routes studied.

PUBLICAÇÕES

CONSERVA, L. R. S.; MELCHIADES, F. G.; NASTRI, S. N.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M.; GUARANI, G.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: wet vs. dry processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, p.333 – 342, 2017. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.015

NASTRI, S.; CONSERVA, L. R. S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. A expansão por umidade (EPU) revisitada, 20 anos depois: Convivendo com a inevitabilidade da EPU. **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.20, p.24 - 29, 2015.

CONSERVA, L. R. S.; MELCHIADES, F. G.; NASTRI, S.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Deformação Piroplástica de Porcelanatos: Influência da Rota de Fabricação (Via Úmida × Via Seca). **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.20, p.7 - 15, 2015.

MELCHIADES, F. G.; CONSERVA, L. R. S.; NASTRI, S.; LEITE, A. P.; BOSCHI, A. O. Reducing the yield stress of granules prepared by the dry route for the fabrication of porcelain tiles. In: Qualicer 2014, Castellón. **Anais do XIII Qualicer**, 2014. v. 1. p. 1-4.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; CONSERVA, L. R. S.; DONDI, M.; ZANELLI, C.; PAGANELLI, M.; MERCURIO, V. An insight into the pyroplasticity of porcelain stoneware tiles. In: Qualicer 2014, Castellón. **Anais do XIII Qualicer**, 2014. v. 1. p. 1-11.

CONSERVA, L. R. S.; NASTRI, S.; LEITE, A. P.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Íons cromóforos e a cor de queima de porcelanatos esmaltados. **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.19, p.13 - 16, 2014.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; SANTOS, L. R.; DONDI, M.; ZANELLI, C.; PAGANELLI, M.; MERCURIO, V. Deformação Piroplástica de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.19, p.13 - 17, 2014.

MAGALHÃES, M.; CONTARTESI, F.; CONSERVA, L. r. S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial** (Impresso). , v.19, p.20 - 25, 2014.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Matérias-primas	7
2.2 Processo de fabricação	13
2.3 Porcelanatos produzidos por via seca.....	19
2.4 Reações durante a queima e evolução da microestrutura.....	22
2.5 Deformação pirolástica.....	30
2.5.1 Fatores que influenciam a deformação pirolástica.....	31
2.5.2 Medidas de deformação pirolástica e das características das fases líquidas.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Primeira etapa: deformação pirolástica em porcelanatos produzidos por via úmida.....	41
3.2 Segunda etapa: Deformação pirolástica em porcelanatos produzidos por via seca.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1 Primeira etapa: deformação pirolástica em porcelanatos produzidos por via úmida.....	55
4.1.1 Caracterização das matérias-primas e das massas antes da queima.....	56
4.1.2 Comportamento de diferentes massas durante a sinterização.....	58

4.1.3 Determinação do comportamento de deformação pirolástica por dois métodos distintos.....	64
4.1.4 Caracterização das peças queimadas na T_{md}	66
4.1.4.1 Efeito da variação da composição (substituições) sobre a proporção entre as fases formadas.....	68
4.1.5 Identificação das principais variáveis que afetam a deformação pirolástica.....	71
4.1.5.1 Efeito da densidade aparente da peça antes da queima sobre o índice de piroplasticidade.....	72
4.1.5.2 Efeito do volume de fases líquidas sobre o índice de piroplasticidade.....	74
4.1.5.3 Efeito da natureza das fases líquidas sobre o índice de piroplasticidade.....	77
4.1.6 Conclusões parciais.....	81
4.2 Segunda etapa: Porcelanatos produzidos por via seca em comparação com a via úmida e sua relação com a deformação pirolástica.....	83
4.2.1 Caracterização das massas antes da queima.....	83
4.2.2 Comportamento de diferentes massas durante a sinterização.....	88
4.2.3 Determinação do comportamento de deformação pirolástica.....	92
4.2.4 Caracterização das peças queimadas na T_{md}	93
4.2.4.1 Proporção entre as fases presentes após a queima.....	95
4.2.4.2 Efeito das características das fases líquidas na T_{md} sobre o IP.....	97
4.2.5 Efeito da microestrutura sobre a deformação pirolástica.....	100
4.2.6 Conclusões parciais.....	117
5 CONCLUSÕES FINAIS.....	119
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Faixa de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos técnicos e esmaltados.....	8
Tabela 3.1 Porcentagens em massa das matérias-primas utilizadas nas composições.....	42
Tabela 3.2 Parâmetros da curva de queima.....	47
Tabela 4.1 Dados da distribuição por tamanho de partículas e área superficial das matérias-primas que substituíram o feldspato na composição.....	57
Tabela 4.2 Características das barbotinas das massas formuladas.....	57
Tabela 4.3 Densidade aparente, resistência mecânica e porosidade total dos compactos verdes.....	58
Tabela 4.4 Características das peças queimadas em diferentes temperaturas.....	59
Tabela 4.5 Características físicas das peças queimadas na T_{md}	62
Tabela 4.6 Composição química das peças queimadas de cada formulação.....	64
Tabela 4.7 Comportamento de deformação pirolástica caracterizado por dois métodos diferentes.....	65
Tabela 4.8 Identificação e quantificação das fases formadas após a queima.....	67
Tabela 4.9 Composição química estimada da fase vítrea.....	67
Tabela 4.10 Propriedades físicas estimadas da fase líquida / vítrea.....	68
Tabela 4.11 Relação molar Na_2O / K_2O para cada composição.....	79
Tabela 4.12 Resíduo retido em peneira de abertura 45 μm	84
Tabela 4.13 Dados da distribuição por tamanho de partículas das massas STD preparadas pelos dois métodos: via úmida e via seca.....	85
Tabela 4.14 Densidade aparente, resistência mecânica e porosidade total dos compactos verdes.....	86
Tabela 4.15 Características das peças após a queima em diferentes temperaturas.....	89
Tabela 4.16 Características físicas das peças queimadas na T_{md}	92

Tabela 4.17 Comportamento de deformação pirop lástica caracterizado pelo índice de pirop lasticidade.....	92
Tabela 4.18 Identificação e quantificação das fases presentes após a queima.....	94
Tabela 4.19 Composição química estimada da fase vítrea.....	94
Tabela 4.20 Propriedades físicas estimadas da fase líquida na T_{md}	95
Tabela 4.21 Características das massas produzidas por via úmida obtidas a partir da análise do esqueleto.....	113
Tabela 4.22 Características das massas produzidas por via seca obtidas a partir da análise do esqueleto.....	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Principais consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos.....	1
Figura 1.2 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos.....	2
Figura 1.3 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos produzidos pelas duas rotas distintas (via úmida e seca) ao longo dos anos.....	3
Figura 2.1 Atomizador spray-dryer e, em detalhe, a formação do grânulo esquematizada.....	15
Figura 2.2 Representação dos estágios da compactação.....	16
Figura 2.3 Representação esquemática do misturador- granulador.....	21
Figura 2.4 Grânulos preparados por via úmida à esquerda e por via seca à direita.....	22
Figura 2.5 Análise térmica diferencial típica de uma amostra de caulinita.....	24
Figura 2.6 Análise termo gravimétrica típica de uma amostra de caulinita.....	24
Figura 2.7 Curva dilatométrica de expansão – contração da caulinita.....	25
Figura 2.8 Quantidades de fases e retração linear em relação ao aumento de temperatura durante a densificação de porcelanatos.....	30
Figura 2.9 Curva geral do comportamento de deformação para materiais vitrificados: deflexão em relação ao tempo, segundo Airey e Birtles.....	33
Figura 2.10 Comportamento de deformação para materiais vitrificados: deformação em relação ao tempo, segundo Buchtel.....	34
Figura 2.11 Efeito da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ sobre a viscosidade da fase líquida medida a 1185°C	35
Figura 2.12 Temperatura de início da deformação para amostras com distintas razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [63]. Obs.: YK-STD amostra de maior viscosidade, YK-20 amostra de menor viscosidade (inicia a deformação em temperatura mais elevada) e YK-6 amostra de viscosidade intermediária (inicia a deformação em temperatura mais baixa).....	36

Figura 2.13 As quantidades de fases presentes após a queima em duas temperaturas para duas amostras distintas são mostradas na tabela acima do gráfico. No gráfico: deformação piropoplástica em diferentes temperaturas para as duas amostras diferentes.....	37
Figura 2.14 Posicionamento da amostra antes e após a queima para ensaio de piropoplástica.....	39
Figura 3.1 Posicionamento dos corpos de prova para avaliação da deformação piropoplástica antes (esquerda) e após a queima (direita).....	49
Figura 3.2 Flexímetro ótico – MISURA® FLEX-OLDT – de Expert System Solutions em Modena, Itália.....	50
Figura 4.1 Distribuição por tamanho de partículas das matérias-primas que substituíram o feldspato na composição.....	56
Figura 4.2 Curva de gresificação da massa STD.....	60
Figura 4.3 Curva de gresificação da massa QF.....	60
Figura 4.4 Curva de gresificação da massa QM.....	60
Figura 4.5 Curva de gresificação da massa KM.....	61
Figura 4.6 Curva de gresificação da massa QFKM.....	61
Figura 4.7 Curva de gresificação da massa QMKM.....	61
Figura 4.8 Comportamento de deformação piropoplástica determinado por diferentes métodos.....	65
Figura 4.9 Proporções entre as principais fases formadas após queima na T_{md}	70
Figura 4.10 Relação entre densidade aparente antes da queima e: a) porosidade e b) densidade aparente após a queima.....	73
Figura 4.11 Efeito da densidade da peça antes da queima sobre o índice de piropoplástica.....	74
Figura 4.12 Efeito da quantidade de fase vítrea sobre o índice de piropoplástica.....	75
Figura 4.13 Relação entre a quantidade de fundente utilizada na formulação de cada massa e a proporção de fase vítrea formada após a queima na T_{md}	76

Figura 4.14 Efeito da viscosidade da fase líquida na T_{md} sobre o índice de piroplasticidade segundo a) Lakatos, exceto os resultados da composição KM e b) Giordano.....	78
Figura 4.15 Efeito do ponto de escoamento da fase líquida sobre o IP.....	79
Figura 4.16 Efeito da tensão superficial sobre o IP.....	80
Figura 4.17 Distribuição por tamanho de partículas das massas STD preparadas pelos dois métodos: via úmida e via seca.....	85
Figura 4.18 Densidade aparente dos corpos de prova antes da queima.....	87
Figura 4.19 Resistência mecânica antes da queima.....	87
Figura 4.20 Porosidade total das peças em relação à densidade aparente.....	88
Figura 4.21 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa STD preparadas por via úmida e via seca.....	89
Figura 4.22 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa KM preparadas por via úmida e via seca.....	90
Figura 4.23 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa QFKM preparadas por via úmida e via seca.....	90
Figura 4.24 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa QMKM preparadas por via úmida e via seca.....	91
Figura 4.25 Índice de piroplasticidade das massas preparadas por via úmida e por via seca.....	93
Figura 4.26 Proporção entre as fases vítrea, quartzo e mulita presentes nas peças queimadas na T_{md}	96
Figura 4.27 Efeito do volume de fase vítrea sobre o IP.....	98
Figura 4.28 Efeito da viscosidade da fase líquida na T_{md} segundo a) Lakatos e b) Giordano sobre o IP.....	99
Figura 4.29. Efeito do ponto de escoamento sobre o IP.....	99
Figura 4.30 Microestruturas da amostra STD – VU observada no MEV.....	101
Figura 4.31 Microestruturas da amostra STD.6 – VS observada no MEV.....	102
Figura 4.32 Microestruturas da amostra STD.9 – VS observada no MEV.....	103
Figura 4.33 Microestruturas da amostra QF – VU observada no MEV.....	104

Figura 4.34 Microestruturas da amostra QM – VU observada no MEV.....	105
Figura 4.35 Microestruturas da amostra KM – VU observada no MEV.....	106
Figura 4.36 Microestruturas da amostra KM – VS observada no MEV.....	107
Figura 4.37 Microestruturas da amostra QFKM – VU observada no MEV.....	108
Figura 4.38 Microestruturas da amostra QFKM – VS observada no MEV.....	109
Figura 4.39 Microestruturas da amostra QMKM – VU observada no MEV.....	110
Figura 4.40 Microestruturas da amostra QMKM – VS observada no MEV.....	111
Figura 4.41 Alguns exemplos dos esqueletos obtidos por tratamento de imagens das micrografias.....	113
Figura 4.42 Distância média entre partículas avaliada em relação ao volume de partículas com tamanho superior a 5 μm na via úmida (a) e via seca (b).....	114
Figura 4.43 Características das microestruturas – a) distância entre partículas; b) esfericidade; c) % de partículas > 5 μm ; d) n° de partículas > 5 μm – de via úmida e via seca relacionadas com o IP.....	115
Figura 4.44 Retração das peças sinterizadas na T_{md} correlacionadas com a distância entre as partículas (a) e IP (b).....	116
Figura 4.45 Distribuição por tamanho de partículas das massas.....	117

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil teve seu desenvolvimento tecnológico mais acentuado a partir das décadas de 1980 e 1990, com a implantação do processo de queima rápida (monoqueima), fato que contribuiu para a expansão de sua produção e melhoria da qualidade dos produtos [1]. Atualmente o Brasil ocupa posição de destaque tanto na produção quanto no consumo de revestimentos cerâmicos, sendo o segundo maior produtor e consumidor mundial do setor com produção e consumo de pisos e azulejos cerâmicos somente inferiores à China (Figuras 1.1 e 1.2) [2].

Ambos, Brasil e China, apresentaram grande expansão da capacidade produtiva a partir da última década do século passado e têm produzido volumes consideráveis, com custos de fabricação relativamente baixos, o que lhes permite a prática de preços altamente competitivos. Tratando-se dos dois maiores mercados consumidores de revestimentos cerâmicos do mundo, praticamente toda a produção é destinada aos seus mercados internos [2].

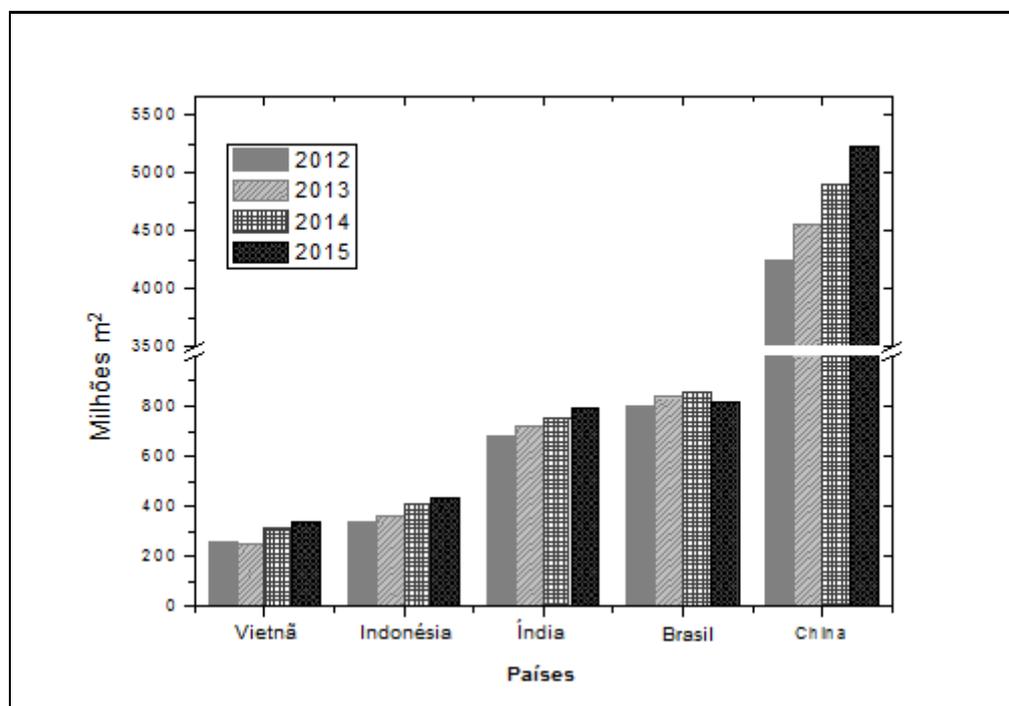


Figura 1.1 Principais consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos.

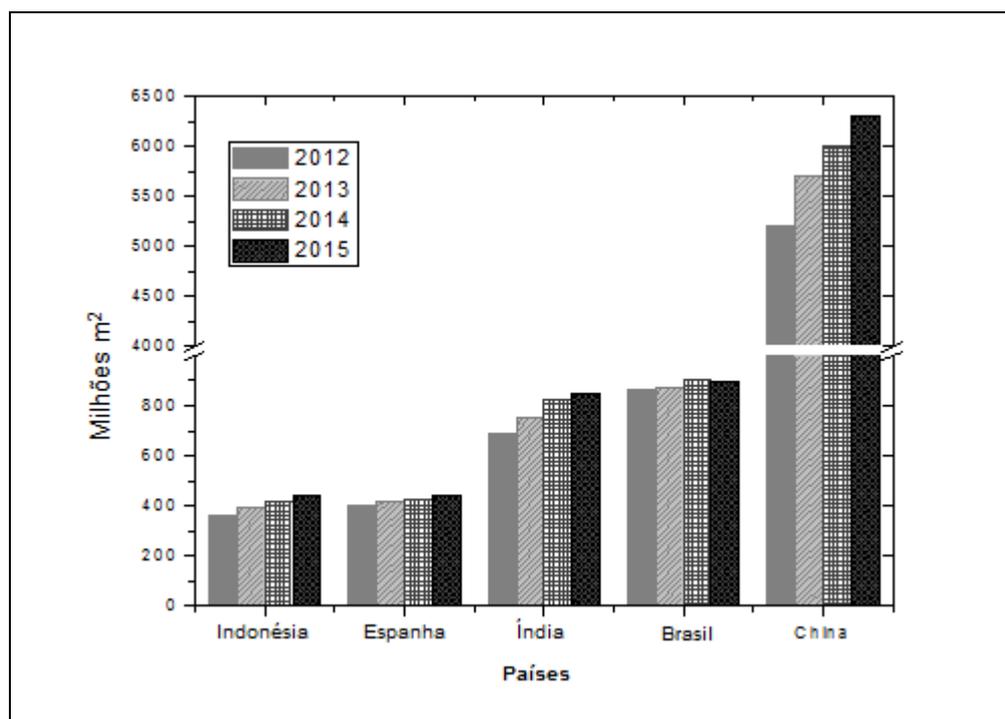


Figura 1.2 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos.

No Brasil, a produção de revestimentos encontra-se centralizada nas regiões Sudeste e Sul, onde estão localizados os principais arranjos produtivos locais (APL's) de Santa Gertrudes (SP) e Criciúma (SC) e com franca expansão na região Nordeste. As tecnologias utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos, historicamente, foram importadas dos tradicionais produtores europeus, tais como a Itália e Espanha. Assim, o parque fabril é consideravelmente moderno devido à sua estruturação mais recente em relação ao europeu, com plantas mais modernas e produtivas. Em contrapartida, os investimentos em P, D & I são bastante limitados e o padrão tecnológico é altamente dependente de desenvolvimentos gerados pelos produtores de bens de capital e insumos europeus [1].

Muito embora as tecnologias utilizadas pelos produtores europeus se direcionam à produção pelo método via úmida, o crescimento observado pela produção brasileira nos últimos anos está associado com o aprimoramento da tecnologia de fabricação pelo método via seca, como se pode observar através da Figura 1.3, a qual corresponde a cerca de 70% da produção.

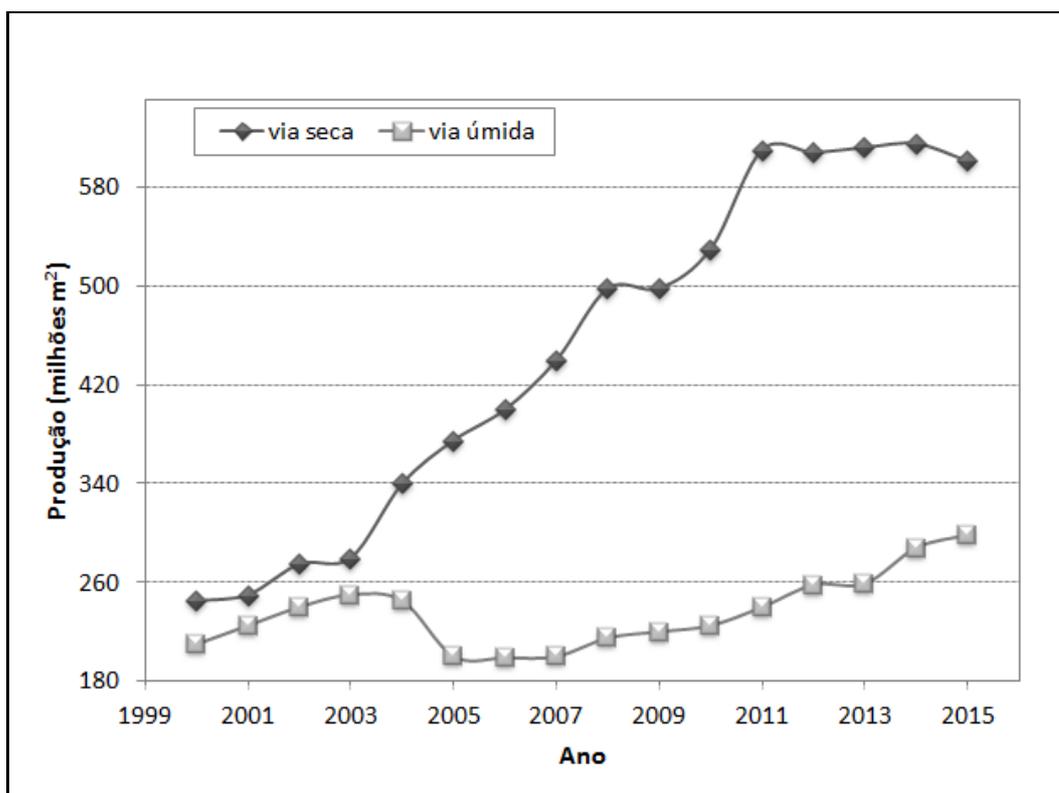


Figura 1.3 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos produzidos pelas duas rotas distintas (via úmida e seca) ao longo dos anos [2, 3].

Dentro das tipologias fabricadas, a comercialização de porcelanatos no Brasil vem crescendo consideravelmente em consequência da saturação de alguns mercados consumidores até então abastecidos com a mesma tipologia. As primeiras plantas foram instaladas em 1996, com uma capacidade produtiva de 7500 m² por ano [4]. No ano de 2000 registrou-se uma produção de porcelanatos de 5 milhões de m² e em 2010 já atingia 60 milhões de m² ao ano. Deve-se considerar ainda que o volume de importações de porcelanatos no Brasil em 2010 foi da ordem de 22 milhões de m² provenientes majoritariamente da China [2, 5].

O polo de Santa Gertrudes - SP destaca-se principalmente pela produção via seca, com grande volume de produção compete em preços e direciona seus produtos a segmentos populares de mercado. Já o APL de Criciúma – SC utiliza principalmente o processamento pela rota úmida e lidera as exportações em termos de valores comercializados, devido à qualidade de seus produtos. Atualmente o volume de exportação ainda é pouco significativo

em relação ao total produzido no Brasil e o preço médio praticado muito baixo, o que se traduz em um faturamento inexpressivo obtido com as exportações, quando comparado à Itália e Espanha. Nesse sentido, pode-se dizer que o setor de revestimentos cerâmicos no Brasil apresenta atualmente indicadores altamente expressivos e ainda há espaço para maior desenvolvimento.

Um dos fatores que podem ser contemplados por um maior desenvolvimento é o aumento da competitividade por meio da redução de custos de fabricação e a produção de porcelanatos por via seca apresenta-se como uma promissora alternativa. A principal vantagem da fabricação de revestimentos cerâmicos por essa rota é a maior sustentabilidade, a qual se configura expressivamente menos danosa ao meio ambiente em comparação com a via úmida em virtude principalmente da eliminação da etapa de atomização da massa existente na via úmida. Estima-se que durante a fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida são emitidos aproximadamente 5 Kg CO₂/m² contra 2 Kg de CO₂/m² da via seca [3, 6].

O conjunto das qualidades técnicas referentes aos porcelanatos é um dos motivos de sucesso de mercado. Tais qualidades podem ser atribuídas ao alto grau de densificação atingida após a sinterização em ciclos de queima que exigem temperaturas que podem chegar a 1250°C. O processo de queima é o estágio final na fabricação de produtos cerâmicos, no qual a peça crua recém conformada e mecanicamente fraca é transformada em um produto durável e resistente a partir de reações químicas e transformações físicas manifestadas pela ação do calor sobre a peça. É também a etapa em que defeitos de fabricação ou erros, que não são visualizados durante a manufatura, se tornarão aparentes após a queima. As especificações para porcelanatos exigem que a porosidade final da peça seja nula ou muito próxima disso, o que é alcançado através da alta vitrificação, essencial para o desenvolvimento das propriedades finais desejadas. Em consequência do alto volume de fases líquidas formadas durante a queima, essa etapa do processo é suscetível à deformação piropiástica.

Ciclos de queima apropriados para cada tipo de material são de extrema importância. Ciclos térmicos de longa duração são potencialmente

capazes de reduzir significativamente efeitos deletérios se o intuito é evitar os defeitos de queima. Porém, isso inclui também altos custos, grande consumo de combustível e baixa produtividade. Em relação à taxa cinética em cerâmicas, enquanto a elevação de temperatura aumenta exponencialmente a cinética das reações, ao se trabalhar apenas com a variável tempo, o mesmo efeito só seria atingido a partir de um aumento considerável do mesmo. Ou seja, do ponto de vista econômico, é mais viável aumentos de temperatura em relação ao aumento do tempo de queima. Porém, quanto mais rápido o ciclo de queima, mais elevadas devem ser as temperaturas de patamar para que o trabalho térmico seja constante e possibilite a vitrificação desejada, o que pode provocar deformações.

Ao longo dos anos novas tecnologias incorporadas ao processo produtivo tornaram possíveis reduções significativas no tempo de queima, em particular a substituição do tradicional forno túnel pelo forno a rolos trouxe importantes vantagens para o ciclo térmico, tais como redução do consumo de energia específica, redução da emissão de gases poluentes, aumento da produtividade, melhora da qualidade e confiabilidade do produto, entre outras [7].

Desse modo, a partir do que foi exposto, o objetivo geral do trabalho baseia-se em contribuir para que a deformação piropoplástica dos porcelanatos possa ser minimizada, buscando-se identificar as principais variáveis envolvidas e sugerir opções que permitam atingir esse objetivo. Assim, espera-se que, a partir de pequenas modificações químico-mineralógicas e físicas na massa de porcelanatos, seja possível contribuir para a minimização da deformação. Isso poderia ser feito alterando-se as proporções das matérias-primas (efeito químico-mineralógico) tipicamente utilizadas na fabricação de porcelanatos, como por exemplo, o aumento na proporção de quartzo, e a partir de alterações na granulometria (efeitos físicos), como por exemplo, efetuando-se a micronização do quartzo e/ou outras matérias-primas. Espera-se que tais alterações possam influenciar na quantidade e características do líquido produzido durante a sinterização, contribuindo com a diminuição da deformação piropoplástica, porém sem que tais alterações implique em

inaplicabilidade ao processo de produção, considerando as condições atuais de fabricação.

Muito embora o tema, deformação pirolástica e/ou fluência de materiais cerâmicos, já tenha sido bastante estudado, na literatura consultada não foram encontrados estudos que considerem as peculiaridades do produto porcelanato nem a forma como o mesmo é produzido atualmente no Brasil. Assim sendo, tendo em vista a crescente relevância dessa tipologia de produto, esta proposta é considerada original.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Segundo a Norma ABNT NBR 15463 (2013), com base nas absorções de água, os porcelanatos podem ser classificados em:

- **Técnicos:** inferior ou igual a 0,1%;
- **Esmaltados:** inferior ou igual a 0,5%.

Os porcelanatos técnicos, também chamados de tradicional, normalmente apresentam a mesma decoração em todo seu volume, ou seja, os efeitos decorativos atravessam todo o corpo da peça. Já as faces dos porcelanatos esmaltados possuem uma camada de esmalte que confere à mesma os efeitos decorativos desejados. Ou seja, os efeitos decorativos dos porcelanatos esmaltados se restringem à sua superfície e possibilitam uma grande variedade de efeitos decorativos, paginações com diferentes texturas e intensidade de brilho.

Além disso, em função do tipo de tratamento recebido no produto final, os porcelanatos também podem ser inseridos nas classes:

- **Retificados ou não retificados:** em função do tipo de acabamento lateral conferido às bordas do produto;
- **Polidos ou naturais:** em função do acabamento da superfície do produto, que pode ser polida mediante equipamentos apropriados.

Devido ao custo geralmente mais baixo e a versatilidade do porcelanato esmaltado, aliada às suas excelentes características técnicas, nos últimos anos a participação no mercado dessa tipologia de produto aumentou consideravelmente [2].

2.1 Matérias-primas

A seleção das matérias-primas constituintes de formulações cerâmicas de porcelanatos considera vários fatores, tais como: cor, propriedades requeridas ao produto final, estabilidade das matérias-primas, disponibilidade, custos e características inerentes ao processo de fabricação. Essas

características funcionais dos componentes das formulações resultam de propriedades intrínsecas dos minerais constituintes relacionadas com sua composição química e mineralógica [8]. As composições das massas utilizadas para a fabricação de porcelanatos derivam do sistema triaxial das tradicionais composições utilizadas para a fabricação de porcelanas e exigem uma adaptação da formulação em virtude das particularidades das matérias-primas de cada país. Em virtude do elevado grau de densificação almejado para o produto final, geralmente são utilizadas composições com altos teores de matérias-primas fundentes [4]. A faixa dos teores normalmente utilizados em uma composição típica de porcelanatos está demonstrada na Tabela 2.1.

As composições de peças porcelanizadas geralmente são referidas como triaxiais devido aos seus três componentes principais: argila, quartzo e feldspato. A alumina pode substituir o quartzo no intuito de incrementar as propriedades mecânicas do corpo queimado. O feldspato pode ser substituído por outros agentes fundentes como o filito, nefelina, entre outros. Além disso, muitas matérias-primas secundárias são incorporadas à massa auxiliando no processo de sinterização e nas propriedades técnicas das peças.

Tabela 2.1 Faixa de teores das matérias-primas utilizadas para a fabricação de porcelanatos técnicos e esmaltados.

Matérias-primas	Técnico (%)	Esmaltado (%)
Argilas	20 - 40	20 - 40
Caulim	15 - 30	-
Quartzo	0 - 20	0 - 15
Feldspato	30 - 50	15 - 30
Silicato de Zircônio	0 - 5	-
Filitos	-	30 - 50
Talco	0 - 3	3 - 8

De um modo geral as matérias-primas cerâmicas são classificadas em plásticas (argilas e caulins) e não plásticas, onde se enquadram os fundentes (filitos, feldspatos), materiais inertes (quartzo, chamote), carbonatos e talcos. As matérias-primas plásticas são essenciais para a conformação, pois permitem a deformação plástica dos grânulos e conferem resistência mecânica a cru. Por outro lado, as matérias-primas não plásticas atuam na fase de conformação aumentando a compacidade e permeabilidade da peça, facilitando assim a saída de umidade e diminuindo a retração de secagem. Além disso, os materiais não plásticos desempenham papel relevante durante o ciclo térmico como fornecedores de óxidos responsáveis pela formação de fases líquidas e cristalinas, ou ainda como materiais inertes constituindo o esqueleto da massa cerâmica e diminuindo a retração de queima.

O termo argila é empregado fazendo-se referência a um material de grão fino que manifesta um comportamento plástico na presença de água. As argilas são rochas de natureza e origem muito variadas sendo geralmente constituídas por vários minerais. Tais minerais são silicatos de alumínio hidratados denominados de argilominerais. Os argilominerais mais comumente empregados e relevantes para os porcelanatos são a caulinita, a illita e a montmorilonita. Outros argilominerais são as haloisitas, cloritas, sepiolitas e paligorsquitas. Embora a argila possa ser formada por um único argilomineral, geralmente é encontrada na natureza misturada com outros minerais não argilosos, comumente denominados de minerais acessórios. Dentre os minerais acessórios que constituem as argilas podem ser encontrados: quartzo, feldspatos, minerais de ferro, micas, carbonatos, sulfatos e fluoretos. Além destes, é comum encontrar materiais orgânicos decompostos, geralmente na forma de lignitos. A natureza dos minerais acessórios, bem como a proporção em que os mesmos ocorrem nas argilas, afeta de maneira marcante seu comportamento: plasticidade, comportamento reológico, cor de queima, fusibilidade, coeficiente de dilatação térmica, etc [9].

Os grupos fundamentais com os quais são constituídos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de hidroxila ao redor de pequenos cátions,

principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , podendo ocorrer certo grau de substituição isomórfica [10]. O empilhamento desses grupos forma estruturas hexagonais ao longo do eixo c chamado de camadas. Com relação à granulometria há uma tendência dos argilominerais concentrarem-se na fração de diâmetro inferior a 2 μm , já os minerais acessórios raramente atingem essa granulometria [10]. Os tamanhos e formatos das partículas dos argilominerais (placas poliédricas de espessuras reduzidas em relação ao comprimento e largura) são responsáveis pelo desenvolvimento da plasticidade na presença de água, que é resultante das forças de capilaridade e ação lubrificante da água entre as partículas, facilitando o deslizamento das placas umas sobre as outras [9 - 11].

A grande maioria do suprimento de argilas para a indústria cerâmica no Brasil advém de depósitos sedimentares, isto é, sofreram a ação de agentes transportadores como água, vento, gravidade, etc. Durante o processo de remoção do ponto de origem e deposição em outro lugar como baixadas alagáveis e fundo de lagos e mares, recebem influências do clima, pH do meio, variação do ambiente, da circulação de água e também de microrganismos dos solos. Assim, o tipo de argilomineral formado depende tanto da composição da rocha mãe, quanto da composição química da água de lixiviação e das outras influências do meio. Nesse ambiente, não é rara a presença de íons de ferro contidos na água de laterização, causando o enriquecimento das argilas com esse elemento [12, 13].

A participação das argilas em formulações de porcelanatos é limitada em função dos teores de óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) que geralmente acompanham estas matérias-primas e influenciam a cor de queima do produto. Em geral, na fabricação de porcelanatos são utilizadas argilas de naturezas caulínicas ou ílticas, sendo que as últimas são preferíveis em virtude da maior plasticidade e fusibilidade durante a queima, requisitos importantes para composições de produtos de elevados graus de vitrificação como os porcelanatos [9].

Os caulins são constituídos essencialmente por caulinita, com participações variáveis de quartzo, feldspato e mica muscovita, além de impurezas como compostos de ferro, titânio, manganês, material orgânico, etc.

Enquanto a maior parte das argilas utilizadas na indústria cerâmica é proveniente de depósitos sedimentares, os caulins em geral são oriundos de rochas residuais que derivam de rochas feldspáticas (no Brasil, ocorrência típica da região Nordeste brasileira) que sofreram ações adequadas de intemperismos, embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim). Os teores de contaminações de quartzo e elementos cromóforos são significativamente menores em relação às argilas, no entanto, normalmente é necessário o beneficiamento para aumentar o conteúdo em caulinita, o que incrementa o custo da matéria-prima [9,14].

A caulinita é um mineral branco, de partículas cristalinas formadas por unidades de silício e alumínio que se unem alternadamente formando placas hexagonais ou em tubos e corresponde à fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ [12, 13]. A presença de caulinita pode gerar a formação de mulita durante a queima, trazendo importantes reflexos sobre a cor de queima e as propriedades mecânicas do produto acabado. Em contrapartida, geralmente os caulins possuem partículas relativamente grosseiras comparado com os argilominerais, de modo que contribuem de maneira pouco efetiva para a plasticidade das massas e geralmente requerem a presença de outras matérias-primas plásticas para assegurar a conformação e resistência mecânica do compacto verde [9, 15, 16].

Dentre as matérias-primas não plásticas, os feldspatos têm como papel principal facilitar a densificação devido à maior fusibilidade em relação às outras matérias-primas utilizadas nas massas de porcelanatos. As fases líquidas formadas preenchem as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade [11].

Os feldspatos englobam uma série de silicatos de alumínio contendo proporções variadas de sódio, potássio, cálcio e, menos comumente, bário. São constituídos por grupos tetraédricos de SiO_4 , sendo que alguns desses retículos podem ser substituídos por AlO_4 , ocasionando desbalanceamento de cargas quando o Si^{4+} é suprido por Al^{3+} . Para compensar este desequilíbrio e

ocupar os grandes espaços presentes neste retículo entram os alcalinos Na^+ e K^+ e alcalino terrosos Ca^{2+} e Ba^{2+} [17, 18].

Os óxidos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos e alcalino terrosos e a viscosidade da fase líquida formada pela fusão dos mesmos é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por valores de viscosidade menores [19].

Dentre os feldspatos utilizados industrialmente, destacam-se o ortoclásio ou feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), a albita ou feldspato sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Feldspatos sódicos apresentam fusibilidade mais elevada e, ao formar fase líquida, a mesma proporciona viscosidades mais baixas em relação aos potássicos [20].

Os feldspatos são as matérias-primas mais caras dentre todas que integram a composição da massa e são utilizadas em percentuais que variam entre 30 e 50%. No Brasil, a extração ocorre em pequenas minas ou catas geralmente distantes dos centros ceramistas e, apesar de apresentarem alta pureza química e mineralógica, as composições podem variar resultando em falta de constância química e mineralógica entre lotes [21, 22]. Vários materiais podem ser utilizados para diminuir a porcentagem de feldspato na composição ou a temperatura ótima de queima, como talco, calcita, dolomita e diopsídio. Estes minerais formam eutéticos de baixo ponto de fusão juntamente com os feldspatos, possibilitando a queima em ciclos rápidos com menor custo de fabricação e economia energética [9].

No Brasil, os filitos vêm sendo utilizados como fundentes substituindo os feldspatos como fonte de sódio e potássio devido à disponibilidade e proximidade das reservas dos centros produtores, sobretudo nas indústrias paulistas, podendo compor até 50% de massas cerâmicas de processo via úmida. Filito é uma rocha metassedimentar muito fina constituída basicamente de sericita (mica muscovita finamente dividida), caulinita e quartzo e apresenta conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes.

Devido à sua natureza química e mineralógica, apresenta propriedades dos materiais plásticos e não plásticos [21]. Entretanto, os filitos em geral são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (em geral superiores a 2,0%), o que limita significativamente sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima clara é um requisito fundamental para o produto acabado [3].

O quartzo, constituído basicamente por SiO_2 , também se classifica como material não plástico e sua aplicação em massas cerâmicas, de um modo geral, origina redução da plasticidade, diminuição da retração de secagem e de queima, aumento da permeabilidade e, normalmente, da compacidade (desde que não haja carência de partículas finas), diminuição do tempo de secagem, diminuição da resistência mecânica antes e após a queima, aumento de refratariedade e aumento do coeficiente de dilatação térmica [9]. Geralmente o quartzo já está incorporado a outros minerais (argilas, feldspatos, filitos), mas também pode ser adicionado à massa como matéria-prima separada.

A distribuição de tamanho das partículas do quartzo determina seu comportamento durante a queima, podendo permanecer inerte ou dissolver-se parcialmente nas fases líquidas formadas pelos feldspatos. Quando participa da fusão com os feldspatos, isto é, quando o quartzo é incorporado às fases líquidas durante a sinterização, aumenta a viscosidade e quando não participa das reações constitui a matriz base de fases cristalinas presentes no produto acabado [23, 24].

2.2 Processo de fabricação

As etapas do processo de fabricação de porcelanatos por via úmida podem ser resumidas em: dosagem das matérias-primas, moagem a úmido, atomização, armazenamento, conformação das peças, secagem e sinterização. Os porcelanatos esmaltados passam pela etapa de esmaltação antes da sinterização. Os esmaltes (vidrados) são preparados a partir da dosagem de

matérias-primas específicas, moagem a úmido e ficam armazenados para então serem empregados na esmaltação. No caso de porcelanatos polidos, a etapa de polimento é realizada após a sinterização. A sequência de operações visa à obtenção de produtos que atendam a todas as características técnicas e de qualidade exigidas pela norma NBR 15463 (2013).

A formulação tem por objetivo determinar a proporção mais adequada dentre um conjunto de matérias-primas previamente selecionadas, para que se obtenha o produto com as características desejadas. O produto da moagem por via úmida dessas matérias-primas resulta em uma suspensão, usualmente denominada barbotina, com densidade entre 1,60 a 1,70 g.cm⁻³ e é feita em moinho de bolas na presença de água e defloculante, com teores na faixa de 30 – 40 % e 0,4 – 1,0 % sobre a massa seca, respectivamente. Esse processo promove a diminuição do tamanho médio das partículas, garantindo maior uniformidade e intimidade de mistura entre os componentes, pois a presença de água e defloculante no sistema contribui para a melhor dispersão e homogeneização. Além disso, com a diminuição do tamanho das partículas, aumenta-se a área superficial específica e, conseqüentemente, a velocidade da reação durante o ciclo térmico, garantindo assim as características do produto pós queima [9, 25].

Após a moagem por via úmida, grande parte da água deve ser retirada através do processo de atomização que, além de secar a barbotina produz grânulos em formatos esféricos. A atomização é uma das etapas do processo fabril que mais acarreta custos ao produto final devido ao seu alto gasto energético [6]. No atomizador, a barbotina é bombeada para um sistema dispersor e finamente dividida em um grande número de pequenas gotículas, as quais são pulverizadas no interior de uma câmara de secagem ventilada com ar previamente aquecido e, assim, sofrem uma rápida evaporação da água adquirindo forma esférica devido à pressurização e tensão superficial. Os grânulos resultantes, que ainda apresentam certo teor de umidade (6 a 7%) importante para a etapa de conformação, são separados do ar quente e úmido para armazenamento e posterior utilização [26].

Os grânulos formados apresentam uma boa fluidez devido à sua esfericidade. Esta característica é importante por assegurar um rápido e uniforme preenchimento das cavidades da prensa, essenciais para a produção de peças de grandes dimensões [6, 25, 27]. As características das suspensões utilizadas (densidade, viscosidade, estado de dispersão, tendência à sedimentação) e os parâmetros do equipamento (tipo de equipamento, pressão de bombeamento, diâmetro do orifício do bico de pulverização) exercem influência sobre as características dos grânulos obtidos, tais como a distribuição granulométrica, teor de umidade e a formação de grânulos ocus ou maciços [3, 26, 28]. A Figura 2.1 ilustra o sistema de funcionamento de um atomizador spray-dryer mais utilizado no setor de revestimentos cerâmicos e, em detalhe, a representação esquemática da evolução da formação de um grânulo.

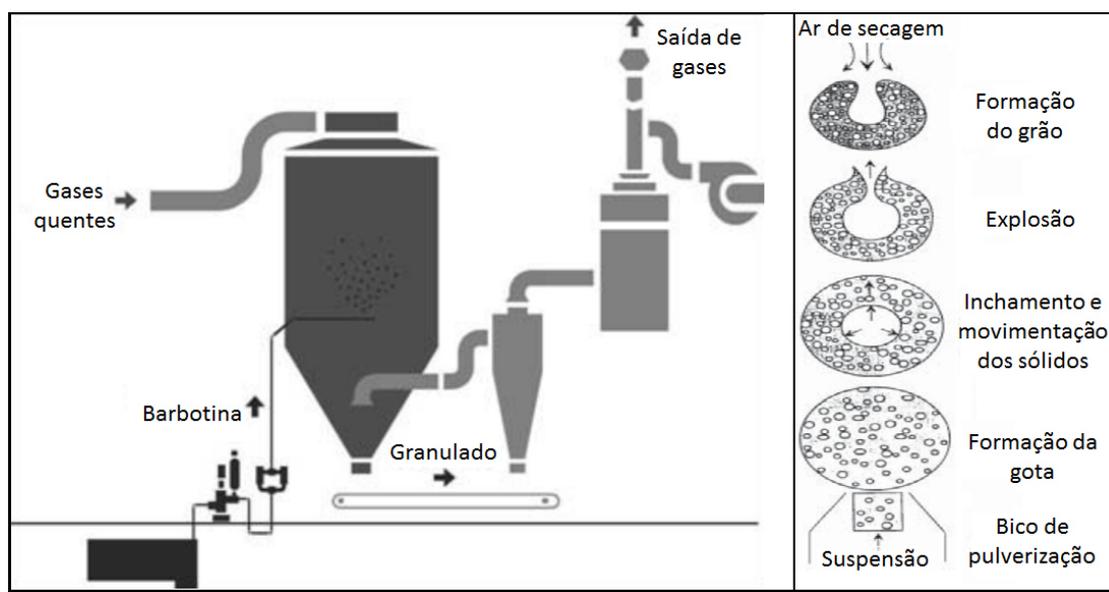


Figura 2.1 Atomizador spray-dryer e, em detalhe, a formação do grânulo esquematizada [26].

Na etapa de prensagem busca-se, além da conformação, a redução da porosidade, o que exige aplicação de altas pressões específicas, geralmente em torno de 35 a 45 MPa. A variação da densidade aparente de uma região para outra deverá ser mínima para evitar problemas dimensionais nas peças

queimadas, isso é possível a partir de um preenchimento uniforme das cavidades da prensa que, por sua vez, depende da fluidez do pó. Além de definir tamanho e formato das peças, as técnicas atuais possibilitam ainda o uso de diversos efeitos decorativos e de relevo incrementando ainda mais os efeitos estéticos.

Durante a compactação é possível distinguir três estágios. No início da aplicação da pressão, os grânulos fluem e acomodam-se no molde da prensa (estágio I). Com o aumento da pressão ocorre a deformação plástica dos grânulos e a redução da porosidade intergranular, isto é, os poros existentes entre um grânulo e outro (estágio II). Por fim, a elevada pressão promove um rearranjo interno das partículas favorecendo a redução da porosidade (estágio III). A origem da porosidade remanescente e o mecanismo de deformação plástica dos grânulos nos distintos estágios podem ser visualizados esquematicamente na Figura 2.2 [8].

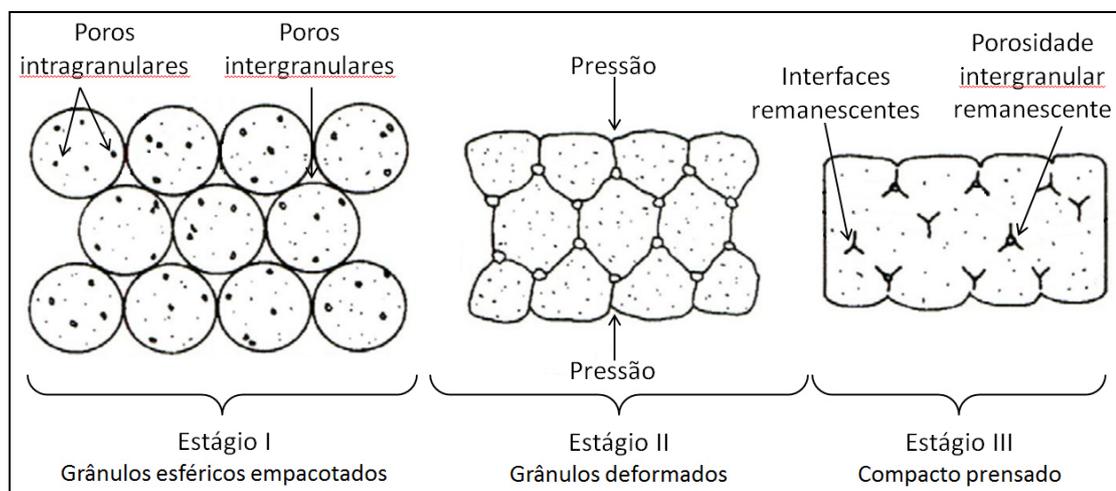


Figura 2.2 Representação dos estágios da compactação [8].

A peça apresenta porosidade relativamente alta após sua extração do molde da prensa e essa tal porosidade deve ser consideravelmente reduzida na etapa de queima. A resistência mecânica em virtude da presença de argilas na composição da massa, água e, em alguns casos, ligantes industriais utilizados para este fim, deve ser suficiente para manter a integridade da peça durante as solicitações mecânicas de transporte na produção. A prensagem

deve ainda conferir à peça permeabilidade suficiente para que todas as reações que envolvam liberação de gases durante a sinterização se completem no tempo adequado.

Na sequência é realizada a secagem para eliminação da água utilizada para a conformação das peças. As partículas sólidas do suporte cerâmico encontram-se rodeadas por películas de água e, ao se desenvolver a operação de secagem, a água superficial eliminada é substituída pela água proveniente do interior da peça. Conseqüentemente, as partículas se aproximam resultando em contração à medida que as partículas entram em contato umas com as outras [9].

Algumas tipologias de porcelanatos são esmaltadas, ou seja, recebem uma camada de partículas em suspensão capazes de constituir um recobrimento que após a sinterização se tornará vítreo. Antes de receber a camada do vidrado, o suporte cerâmico é recoberto pelo que é chamado de engobe. Dentre as funções do engobe estão: eliminar imperfeições da superfície da peça para receber o esmalte, impedir interações indesejadas entre o esmalte e a base, esconder a cor do suporte cerâmico aumentando assim o efeito estético do esmalte e ainda proporcionar acoplamento esmalte-suporte adequado após a sinterização, pois a falta de acordo entre as expansões térmicas do suporte e do vidrado pode gerar defeitos como empenamento, gretamento, etc [29, 30]. O engobe e o vidrado são preparados da mesma maneira a partir de moagem via úmida de modo análogo à do suporte e a aplicação ocorre com a deposição de volumes controlados da suspensão sobre a peça, de tal modo que a mesma absorve a água contida na suspensão devido à sua permeabilidade [31, 32].

As técnicas de decoração vêm se desenvolvendo ao longo dos anos. Os sistemas serigráficos (telas de impressão) e ocografia (cilindros contendo incisões onde as tintas são depositadas na superfície do esmalte de modo contínuo) produzem padrões de decoração pouco sofisticados e, atualmente, vêm sendo amplamente substituídos pela tecnologia jato de tinta para decoração digital sem contato possibilitando a impressão de superfícies texturizadas com alta qualidade de imagem [33].

Os porcelanatos comerciais são produzidos atualmente por ciclo de queima rápido (35 a 60 minutos desde a temperatura ambiente até o resfriamento) em temperaturas máximas que podem variar entre 1100 e 1250°C ou até que se obtenha mínima porosidade aparente e não se inicie o aumento da porosidade fechada, causado pela expansão dos gases aprisionados no interior da peça. A máxima temperatura de queima varia em função das características composicionais da massa, das dimensões do produto, do grau de moagem, características dos grânulos e da compactação dos pós na prensagem [34]. As reações físico-químicas ocorridas durante a sinterização devem resultar em redução significativa da porosidade e uma microestrutura que garanta as propriedades físicas exigidas pela norma ABNT NBR 15463 (2013) para classificação do produto. Tais reações serão detalhadas em outra sessão.

A importância da porosidade em uma peça de porcelanato está no fato de que a mesma interfere nas propriedades mecânicas, ou seja, o aumento de porosidade pode gerar queda da resistência mecânica. O percentual volumétrico de porosidade aberta (correspondente aos poros conectados à superfície) existente na amostra é definido como porosidade aparente. Já os poros não conectados à superfície são denominados fechados, mesmo que possam ser conectados internamente. Além disso, quando a peça é submetida ao polimento, este procedimento pode revelar parte dos poros fechados facilitando a impregnação de sujeira durante o uso do produto comprometendo a resistência ao manchamento [22].

O polimento da superfície do produto acabado é realizado em algumas tipologias específicas com o objetivo de reduzir a rugosidade superficial aumentando o brilho e conferindo características estéticas muito valorizadas ao produto. Normalmente é realizado sobre produtos não esmaltados, mas também pode ser realizado sobre vidrados aplicados na forma de granilhas que, após a queima, originam uma espessa camada de vidrado apto ao polimento [35].

2.3 Porcelanatos produzidos por via seca

Alguns estudos e iniciativas da indústria de revestimentos cerâmicos apontam o uso do processo de moagem “via seca” como uma alternativa para redução de custos, além dos benefícios ambientais, pois a eliminação da etapa de atomização existente na rota a úmido configura uma redução do consumo energético, nas emissões de CO₂ e consumo de água [3].

A moagem das matérias-primas promove o aumento da área superficial específica, o que é fundamental para acelerar as reações que ocorrem durante a queima, as quais dependem dos pontos de contato entre as partículas. Além disso, considerando as diferentes matérias-primas que constituem as massas cerâmicas, a operação de moagem também é responsável pelo aumento da intimidade de mistura dos componentes que, por sua vez, também exerce influência sobre a reatividade durante a queima.

A moagem a úmido é efetuada em moinho de bolas na presença de água e defloculante. Já a moagem a seco faz uso de moinhos de martelos (para moagem dos materiais mais grosseiros) e moinhos pendulares (para moagem de matérias-primas com granulometria de entrada relativamente fina) para redução de tamanho de partículas das massas. Para o bom rendimento dos moinhos é fundamental que as matérias-primas presentes apresentem baixo conteúdo de umidade (geralmente inferiores a 4%) [36, 37].

A atomização no processo via úmida, além de retirar a água da suspensão, promove a granulação, ou seja, ao sair do equipamento a massa apresenta-se na forma de grânulos esféricos prontos para a compactação e com boa fluidez.

A fluidez de pós depende fundamentalmente do atrito gerado nos pontos de contato entre os grânulos, portanto a redução do número de pontos de contato por unidade de volume maximiza a fluidez de massas cerâmicas granuladas. Segundo Quinteiro os grânulos de tamanhos intermediários (0,177 e 350 mm) de massas atomizadas são os que apresentam maior fluidez, tendo em vista que grânulos mais finos proporcionam maior número de pontos de contato e os grânulos com diâmetros maiores geralmente apresentam menor

esfericidade [38]. Assim, a distribuição granulométrica e a morfologia dos grânulos são características determinantes para a fluidez. A literatura também aponta a importância dessas características sobre as propriedades mecânicas das peças, tendo em vista que a deformação plástica é o mecanismo através do qual ocorre o aumento de compacidade durante a operação de prensagem, é necessário que os grânulos sejam deformáveis.

A eliminação da etapa de atomização na produção de porcelanatos via seca traz consigo economia de energia entre outros benefícios já mencionados, sendo assim, a massa deve ser granulada através de outro equipamento. No processo de fabricação por via seca, o material obtido após a moagem é granulado em umectadores que pulverizam água sob pressão sobre as partículas da massa gerando inicialmente um núcleo de aglomeração de partículas [3, 8]. As forças de capilaridade mantêm o aglomerado coeso, porém a própria movimentação dos grânulos durante esse processo pode produzir a ruptura dos mesmos.

Alguns estudos mostraram resultados eficientes na produção de grânulos mais esféricos em relação aos umectadores, em um sistema de microgranulação [36, 37, 39]. Sampaio e colaboradores [40] utilizaram um misturador-granulador Eirich mostrado na Figura 2.3 em massas de revestimentos cerâmicos e obtiveram grânulos com boa fluidez e alto grau de compacidade.

No equipamento Eirich inicialmente se faz a homogeneização seguida de adição de 10 a 15% de água durante períodos curtos de tempo (inferiores a cinco minutos). O elevado conteúdo de água garante a formação de grânulos de morfologias regulares, controladas por meio da velocidade de rotação, tempo de permanência da massa no interior do equipamento e quantidade de água. Entretanto, o elevado teor de água adicionado torna necessário o uso de secadores do tipo leito fluidizado, que reduz a umidade da massa para o teor adequado para a prensagem [3, 39].

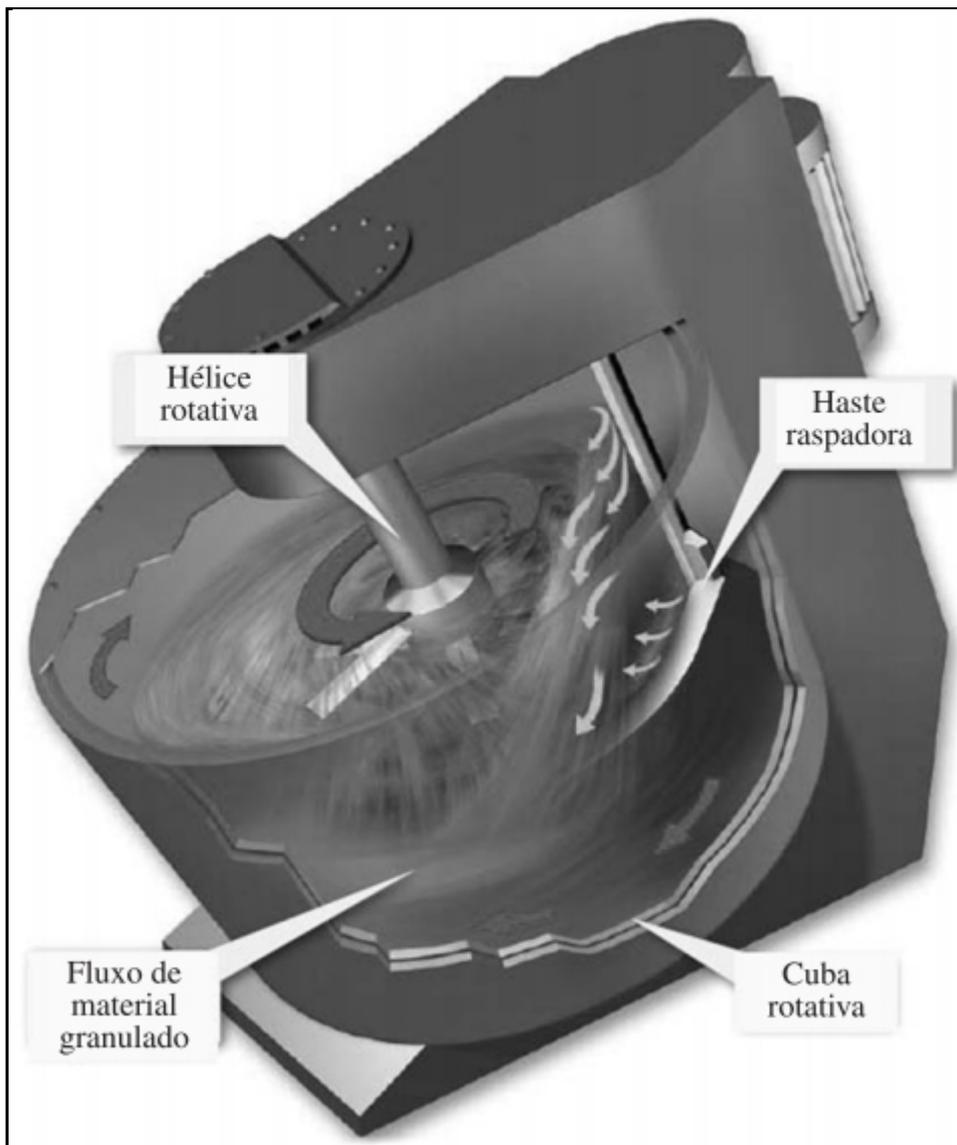


Figura 2.3 Representação esquemática do misturador - granulador [3].

Em um estudo mais aprofundado, Melchiades [3] constatou que os grânulos preparados pelo processo de microgranulação a seco do sistema Eirich são maciços (Figura 2.4), mais densos e menos deformáveis do que os grânulos preparados por atomização e exigem teores de umidades mais elevados na prensagem, o que implica em uma série de consequências para as demais etapas do processo de fabricação de porcelanatos. Os compactos verdes obtidos a partir desses grânulos apresentam porosidades intragranulares muito reduzidas, concomitantemente com a presença expressiva de poros intergranulares que não são completamente eliminados

durante a compactação. Em função dessas particularidades, essas massas tendem a apresentar elevadas compacidades após a prensagem, alta retração de secagem, alta resistência mecânica antes da queima, baixa retração linear de queima e maior estabilidade dimensional após a queima em relação às massas atomizadas. O produto acabado, por sua vez, necessita ser queimado em temperaturas ligeiramente mais altas e obtém propriedades mecânicas inferiores em virtude da presença de poros intergranulares remanescentes na microestrutura do produto final.

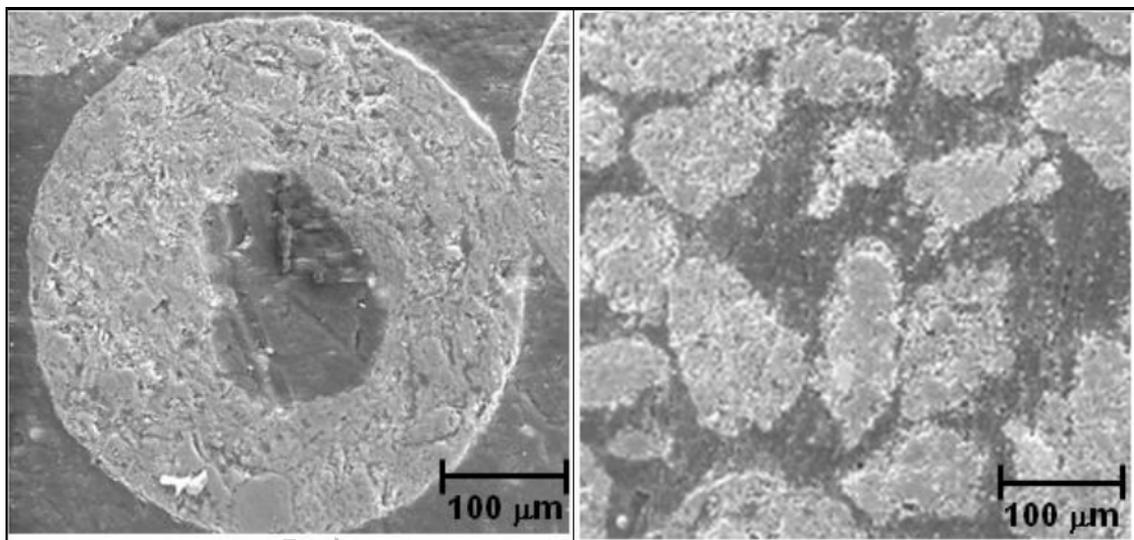


Figura 2.4 Grânulos preparados por via úmida à esquerda e por via seca à direita [3].

2.4 Reações durante a queima e evolução da microestrutura

A densificação da peça porcelânica envolve o processo de sinterização com presença de fase líquida e, sabendo-se que essa fase (sua quantidade e/ou características) é uma das principais responsáveis pela deformação piropiástica, o entendimento da evolução microestrutural é essencial para a compreensão dos mecanismos envolvidos.

A peça não queimada é composta por diferentes microrregiões de composição variada, incluindo partículas de quartzo, aglomerados de argila e

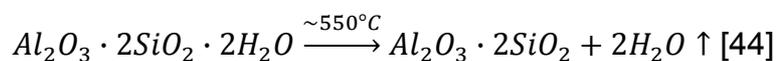
regiões ricas em feldspato. Após a queima, a microestrutura consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65%), quartzo (10-25%), mulita (<10%), feldspatos não fundidos (0-10%) e porosidade fechada (3-7%) [41, 42].

A sequência de reações químicas que ocorrem na queima de peças porcelânicas depende dos tipos de matérias-primas empregadas, no entanto, para um típico sistema triaxial argila-quartzo-feldspato, pode-se considerar as etapas das reações como será detalhado a seguir.

No início do ciclo térmico, até 200°C, ocorre a eliminação da água residual adsorvida à superfície das partículas de argila, além da eliminação de matéria orgânica, que pode ocorrer gradualmente até 700°C [15].

A estrutura cristalina da caulinita, presente nas argilas e caulins, contém grupos hidroxila e a eliminação desses grupos para formar metacaulim ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ocorre a aproximadamente 550°C. A equação química que representa esse processo é:

Equação 2.1:



Essa reação pode ser observada através de estudos analíticos, tais como a análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), cujas curvas típicas para a caulinita estão representadas nas Figuras 2.5 e 2.6. O processo de perda das hidroxilas é endotérmico e é acompanhado por uma reorganização dos átomos de alumínio coordenados octaedricamente na caulinita para formar o metacaulim em que o mesmo é coordenado tetraedricamente.

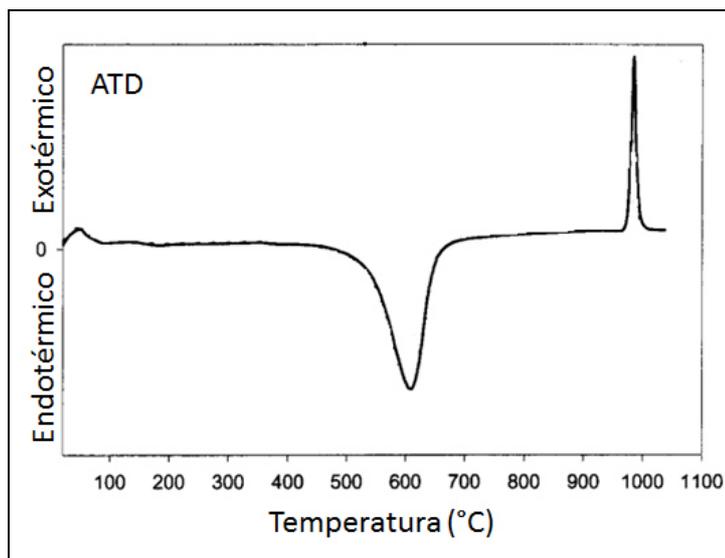


Figura 2.5 Análise térmica diferencial típica de uma amostra de caulinita [9].

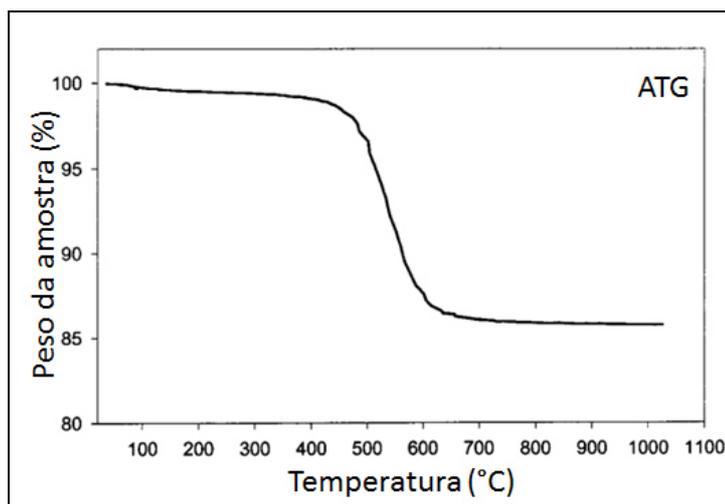


Figura 2.6 Análise termo gravimétrica típica de uma amostra de caulinita [9].

Além das transformações químicas e estruturais já mencionadas, são produzidas alterações físicas, tais como perda de peso e variações dimensionais. No caso da caulinita pura, a eliminação da água estrutural, entre 450 a 550°C (Figura 2.6), resulta na perda de massa da ordem de 14%. Em curvas dilatométricas de contração – expansão (Figura 2.7) pode-se observar uma expansão lenta até aproximadamente 450°C, devido à expansão térmica das partículas que constituem a massa. Nesse intervalo de temperatura é usual se observar uma ligeira contração, por volta de 100 a 200°C, como

consequência da eliminação de água livre (umidade). A eliminação dos grupos hidroxilas a aproximadamente 550°C, mencionada anteriormente, provoca a primeira contração correspondente à reação endotérmica característica da caulinita [9].

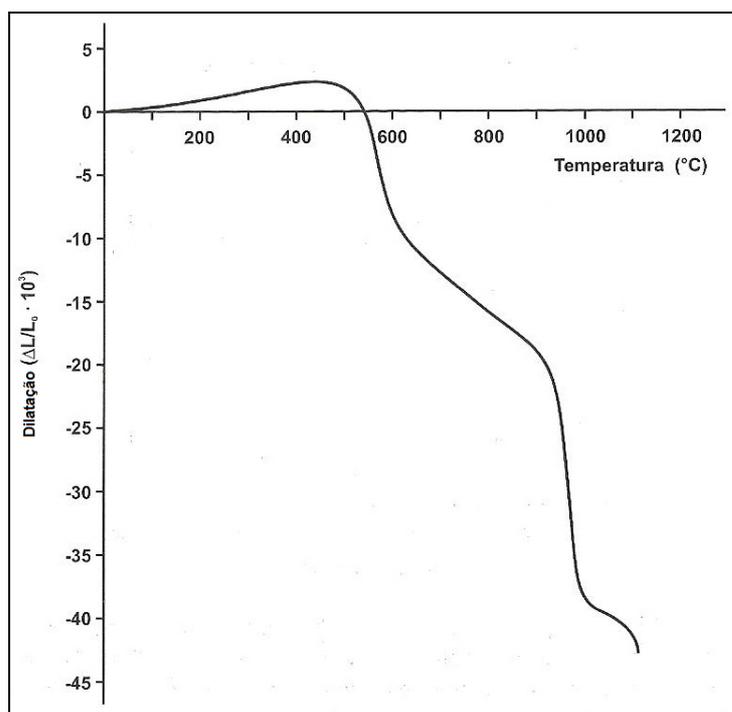


Figura 2.7 Curva dilatométrica de expansão – contração da caulinita [9].

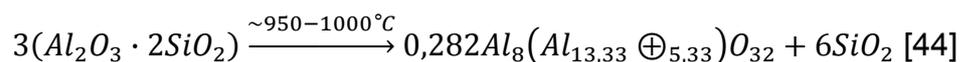
Muito embora seja conhecido que o desenvolvimento da microestrutura durante a queima de materiais baseados em argilas claras envolve a conversão da caulinita em metacaulim, ainda há muitas incertezas com relação à estrutura da metacaulinita. Nesse sentido, é possível encontrar na literatura controvérsias com relação à coordenação dos átomos de alumínio, as dimensões exatas dos parâmetros de rede, a liberação dos grupos hidroxilas, etc. De acordo com estudos realizados por Brindley e Nakahira [43] o metacaulim apresenta uma regularidade nos planos x e y, porém não se mantém na terceira dimensão, sendo que, a partir da desidroxilação, a estrutura do caulim se mantém parcialmente com menor periodicidade [9, 44].

Na sequência do ciclo térmico, a transformação do quartzo α em β ocorre a 573°C, sendo esta última a forma mais estável a temperaturas mais

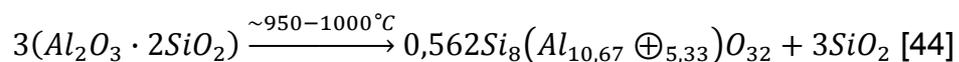
elevadas. Essa inversão não proporciona grandes consequências durante o aquecimento do ciclo térmico devido à capacidade das partículas da massa nas proximidades das partículas de quartzo em absorver as tensões geradas por essa transformação.

O metacaulim formado anteriormente agora se transforma em uma nova fase e libera sílica amorfa através de uma reação exotérmica, como pode ser visualizado pela Figura 2.5. Essa transformação ocorre entre 950 e 1000°C e vem acompanhada de uma contração da peça, devida ao início da sinterização. As reações podem ser representadas pelas equações químicas a seguir, onde \oplus representa uma vacância:

Equação 2.2:



Ou pela Equação 2.3:



Uma fase do tipo γ -alumina ($0,282Al_8(Al_{13,33} \oplus_{5,33})O_{32}$) e um aluminossilicato com estrutura de espinélio ($0,562Si_8(Al_{10,67} \oplus_{5,33})O_{32}$) são possíveis produtos formados dessas reações. Assim como a estrutura do metacaulim, formada a partir da decomposição das argilas, não está totalmente clara para os pesquisadores, o mesmo ocorre com relação à fase formada na sequência da reação, o espinélio ou γ -alumina.

A sílica amorfa liberada pela decomposição do metacaulim é altamente reativa e, segundo Okada e colaboradores [45], pode contribuir para a formação de um eutético juntamente com o feldspato a aproximadamente 990°C.

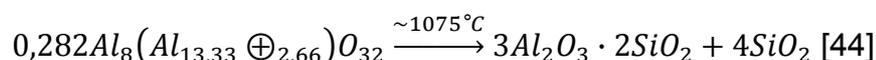
Entre 700 e 1000°C as fases líquidas começam a se formar a partir da superfície das partículas de feldspato, e também a partir dos defeitos cristalinos presentes no interior das partículas. Os grãos cristalinos de feldspato originam então pequenas bolsas líquidas envolvendo as partículas das outras matérias-

primas presentes e produzindo forças de capilaridade nos pontos de contato entre os grãos aproximando-os uns dos outros. A consequência da cinética dessa reação é o aumento da contração da peça e diminuição da porosidade, além de alteração do tamanho e formato dos poros, contribuindo para a densificação. A temperatura de formação das fases líquidas depende da relação entre os álcalis presentes, usualmente sódio e potássio, e a sua quantidade é determinada pela quantidade de fundente empregado na massa, pela temperatura de patamar e da dissolução de outras partículas nas fases líquidas [15].

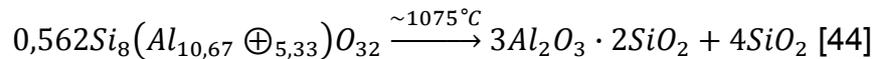
A fase líquida incorpora componentes ao permear a estrutura porosa do compacto dissolvendo parcialmente as partículas dos minerais presentes. As partículas de quartzo, apesar da elevada estabilidade química, podem ser parcialmente dissolvidas pelas fases líquidas. Em consequência desse sistema dinâmico, a composição química das fases líquidas vai se alterando conforme permeia a estrutura porosa do compacto, o que pode provocar alterações em suas propriedades, tais como a viscosidade e tensão superficial. Alguns autores sugerem que a presença de alguns óxidos naturalmente encontrados nas matérias-primas, como Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 , e Fe_2O_3 , podem alterar consideravelmente a viscosidade das fases líquidas, sua cristalização e temperatura de vitrificação [15, 46].

A presença da fase líquida impulsiona a nucleação e cristalização da mulita por meio de processos de difusão entre as partículas de argila e a fase líquida, formada pela fusão do feldspato, e se inicia a temperaturas por volta dos 1000 - 1100°C. A exata temperatura e fornecedores de Al_2O_3 e SiO_2 para a constituição da mulita ainda permanecem em debate entre os pesquisadores, no entanto, sendo o espinélio uma fase instável de não equilíbrio, muito possivelmente transforma-se em mulita. As equações que descrevem essa conversão à mulita são:

Equação 2.4:



Ou Equação 2.5:



Essa reação pode ser catalisada por meio da diminuição da viscosidade da fase líquida e os responsáveis por essa catálise são cátions oriundos de óxidos como Na₂O, K₂O, CaO, MgO, TiO₂, e Fe₂O₃ procedentes das matérias-primas ou como impurezas presente na mesma. A cinética para que esse mecanismo aconteça é favorável, pois a fase líquida isenta de tais cátions apresenta viscosidade muito elevada e não facilita a nucleação e crescimento de fases cristalinas. Tais cátions podem ser incorporados na fase líquida substituindo o Al³⁺ ali presente, permitindo que o íon alumínio fique livre para se difundir através do SiO₂ e formar a mulita, tendo em vista que a difusividade do íon Al³⁺ no SiO₂ a uma dada temperatura aumenta com a concentração de Al³⁺. Em uma célula unitária ideal a mulita estequiométrica seria 3Al₂O₃·2SiO₂, no entanto, ela possui um defeito estrutural tornando-a não estequiométrica e com uma vacância de oxigênio. Desse modo, a incorporação de íons metálicos na mulita se dá a partir de sua estrutura não estequiométrica por meio da inclusão desses cátions em sítios vacantes de oxigênio. Esse fato tem sido objeto de muitos estudos e ainda não é exatamente compreendido [47, 48]. A carga, raio, afinidade ao oxigênio e a tensão de escoamento do cátion definem a eficiência das trocas [49, 50].

Gradientes de viscosidade determinam a morfologia, sendo que partículas de argila pura dão origem a mulita primária e as regiões de argila interpenetrada pela fase líquida do feldspato, que apresentam viscosidades menores, dão origem a cristais de mulita secundária. A mulita primária ou tipo I tem formato cuboidal e diminutos tamanhos em nanoescala, menores que 0,1 µm. Já a mulita secundária, ou tipo II possui formato alongado e acicular com comprimentos menores que 1 µm. Muitos autores ainda distinguem a mulita do tipo III, também aciculares e comprimentos mais alongados superiores a 20 µm originadas em regiões de baixa viscosidade de argilas interpenetradas com feldspato. Variações nas proporções entre os óxidos de alumínio e silício da

mulita podem ocorrer entre os três tipos formados conforme a composição e viscosidade do meio [50 - 52].

Ao iniciar o resfriamento, ainda a altas temperaturas, não há presença de tensões até que se atinja a temperatura de transição vítrea da fase líquida presente. Quando isso ocorre, tensões residuais podem ser desenvolvidas devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas, o que é agravado em ciclos de queima com taxa de resfriamento muito rápida. Além disso, ao atingir 573°C ocorre a inversão do quartzo que resulta em uma redução em 2% do volume das partículas de quartzo, o que é suficiente para provocar tensões entre o grão e a fase vítrea gerando trincas. A severidade das trincas geradas depende, portanto, do tamanho das partículas de quartzo e da taxa de resfriamento. A presença dessas regiões de microtrincas pode levar a consequências negativas na resistência mecânica da peça.

A Figura 2.8 ilustra as variações nas quantidades das fases que vão se formando durante a sinterização de uma típica peça de porcelanato, bem como a evolução da contração linear com o aumento da temperatura. Como se pode observar, a retração de queima aumenta até certo ponto e, em seguida, começa a diminuir. A temperatura na qual a máxima contração ocorre é chamada de temperatura de máxima densificação (T_{md}).

Além das fases mencionadas, deve-se citar a porosidade residual da peça após atingir a máxima densificação, o que é comum em porcelanatos. No decorrer da sinterização a porosidade, que no início era toda praticamente aberta, vai diminuindo de volume e certas conexões entre poros desaparecem e os mesmos vão se isolando. A conexão com o exterior tende a desaparecer restando os poros fechados. O aumento da temperatura após atingir a máxima densificação pode implicar em sobrequeima, ou seja, diminuição da densidade devido à dilatação dos poros residuais e formação de bolhas no interior da peça.

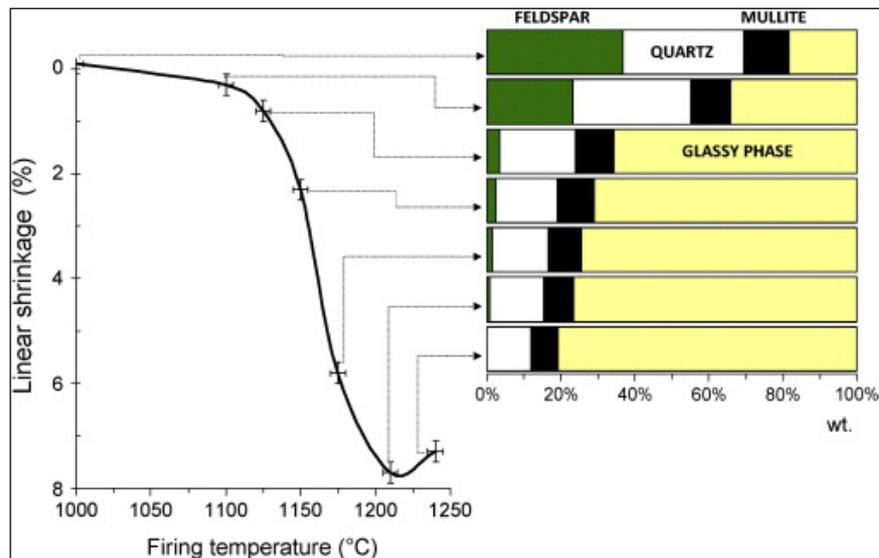


Figura 2.8 Quantidades de fases e retração linear em relação ao aumento de temperatura durante a densificação de porcelanatos [53].

2.5 Deformação piropiástica

A deformação piropiástica é um tipo de deformação que ocorre a altas temperaturas. Há vários mecanismos responsáveis pela deformação plástica de materiais policristalinos: deslocamento de discordâncias, movimentos de vacâncias, transformações de fases, etc. Em cerâmicas o movimento de discordâncias não ocorre tão facilmente quanto em metais, motivo pelo qual são inerentemente frágeis [54].

No caso da fase vítrea não há presença de discordâncias e a deformação ocorre por meio de um mecanismo denominado fluxo viscoso que ocorre via processos de difusão. Acima de sua temperatura de transição vítrea, um vidro comporta-se como um líquido viscoso. Sob a ação de uma tensão mecânica, íons dos silicatos podem escorregar uns sobre os outros permitindo assim a deformação contínua do vidro. Acima da temperatura de transição vítrea as forças de ligação interatômicas resistem à deformação, mas são incapazes de impedir o escoamento viscoso do vidro se a tensão aplicada for suficientemente alta. À medida que a temperatura do vidro é aumentada

progressivamente acima da sua temperatura de transição vítrea, a viscosidade diminui e o escoamento viscoso torna-se mais fácil [54].

Em um porcelanato deve-se considerar que a densificação da peça se dá por meio de sinterização com presença de fases líquidas em que as mesmas são formadas pela fusão de alguns minerais que compõem a massa. As fases líquidas promovem, através de forças de capilaridade, um rearranjo das partículas sólidas podendo interagir com as mesmas dissolvendo-as, transformando-as e precipitando cristais no resfriamento. Em temperaturas elevadas, a viscosidade das fases líquidas diminui podendo resultar na deformação pirolástica através do fluxo viscoso. A viscosidade das fases líquidas depende da temperatura e da composição química que pode mudar continuamente em decorrência da dissolução de partículas da massa, como mencionado anteriormente. Como se pode notar, mesmo uma descrição simplificada da deformação pirolástica deixa clara a complexidade do tema [54].

A deformação pirolástica pode ser definida como a deformação sofrida por uma peça cerâmica provocada por forças de gravidade durante o ciclo térmico perdendo assim o seu formato original [54]. Esse tipo de deformação está relacionado ao excesso de fases líquidas e à baixa viscosidade das mesmas no decorrer da queima e, por esse motivo, ocorre frequentemente em produtos de alta vitrificação como os porcelanatos. Em um forno a rolos, por exemplo, ao se mover ao longo do forno levada pelos rolos refratários é possível que uma peça sofra curvaturas para acompanhar a rotação dos rolos, pois quando da presença de fases líquidas a mesma está sujeita a forças verticais devido à sua própria massa e à gravidade [55].

2.5.1 Fatores que influenciam a deformação pirolástica

Na literatura há muitas publicações relacionadas à fluência (deformação a altas temperaturas) de óxidos cerâmicos e deformação pirolástica em louças cerâmicas de mesa. No entanto, quando se refere a

cerâmicas para revestimento, é difícil usar a literatura prévia para o entendimento do mecanismo de deformação piropiástica, já que vários trabalhos tratam de aspectos pontuais ou o tema é tratado de maneira secundária.

Como vimos, a deformação piropiástica em peças porcelânicas está intimamente relacionada às fases líquidas. Nesse sentido, é imperativo o estudo dos fatores que determinam a quantidade e natureza das fases líquidas que se formam durante a queima.

Além da fase vítrea, a contração da peça e, conseqüentemente a densidade do corpo cru, também influenciam os mecanismos de fluência, tendo em vista que a contração é uma decorrência da diminuição do volume de poros disponível para acomodar as fases líquidas. Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, maior a quantidade de líquido necessária e tempo e temperatura requeridos para a vitrificação e densificação. Tempos de queima mais longos são indesejados quando se tenta controlar a deformação piropiástica, por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir eficiências de empacotamento razoavelmente elevadas.

Airey e Birtles [56] estudaram uma série de cerâmicas de mesa avaliando o comportamento de deformação versus contração, a partir desse estudo foi possível definir um padrão geral de comportamento representado por três estágios, como ilustrado pela Figura 2.9.

No primeiro estágio a quebra da estrutura do metacaulim vem acompanhada de uma ligeira deformação. Foi averiguado que materiais que não apresentam esse mineral não apresentam essa deformação inicial. No segundo estágio é que ocorre a maior parte da deformação associada à contração da peça. Finalmente, no terceiro estágio, quando já não ocorre mais retração, o empacotamento fechado das partículas limita a deformação a uma taxa bastante lenta e quase constante [56].

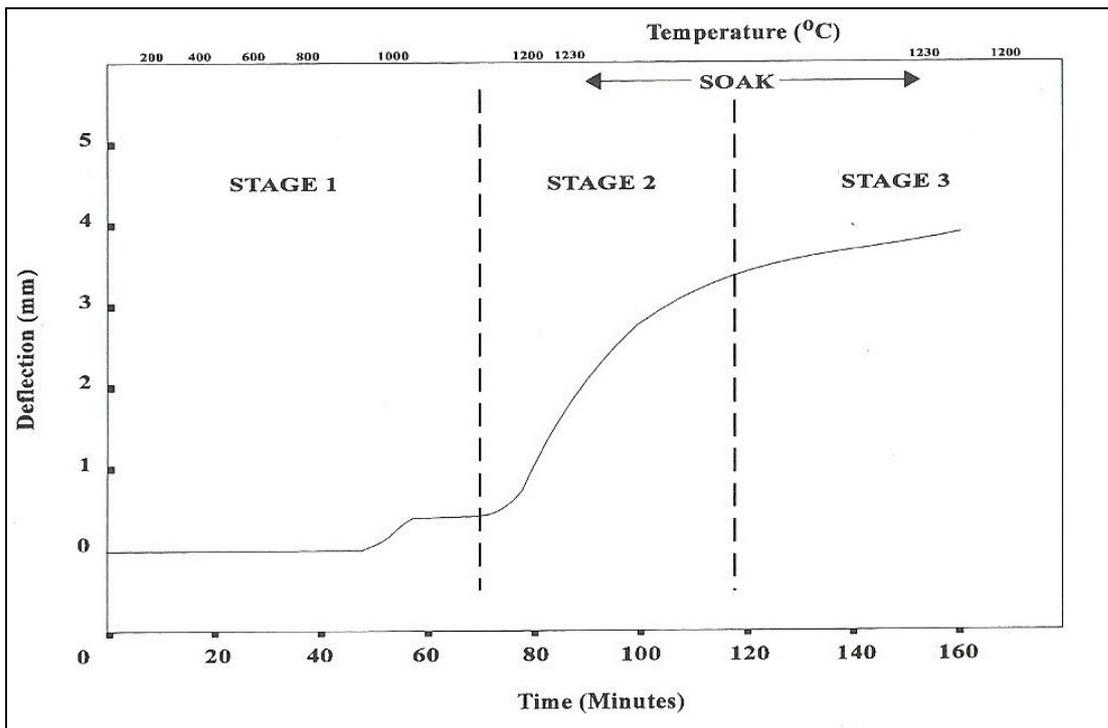


Figura 2.9 Curva geral do comportamento de deformação para materiais vitrificados: deflexão em relação ao tempo, segundo Airey e Birtles [56].

Buchtel [60] também estudou a deformação piropiástica em cerâmica de mesa e, em sua tese, concluiu em seus resultados que existem dois principais eventos distintos no qual ocorre a deformação. O primeiro ocorrendo durante os estágios iniciais da sinterização e o segundo durante o patamar a altas temperaturas. O escoamento viscoso é o mecanismo através do qual a deformação ocorre em ambos os casos, porém, a taxas bem diferentes, como mostra a Figura 2.10. Os resultados mostram que a maior parte da deformação ocorre em temperaturas inferiores à máxima temperatura de queima devido à baixa viscosidade da fase líquida e à dinâmica da evolução microestrutural do sistema que ocorre em regime não estacionário. O sistema completo incluindo a fase líquida, a mulita e o quartzo, aumenta sua viscosidade conforme a sílica vai se dissolvendo na fase líquida (temperaturas elevadas aumentam a taxa de dissolução da sílica), provocando uma redução da taxa de deformação piropiástica com o aumento da temperatura. A segunda etapa da deformação ocorre em temperaturas acima da cristalização da mulita, porém a uma taxa menor devido à alta viscosidade do sistema. De acordo com as medidas, a

composição da fase líquida para diferentes temperaturas de patamar é constante após o tempo mínimo de uma hora. Portanto, depois que o líquido está saturado de sílica, uma condição de deformação estacionária é obtida [60].

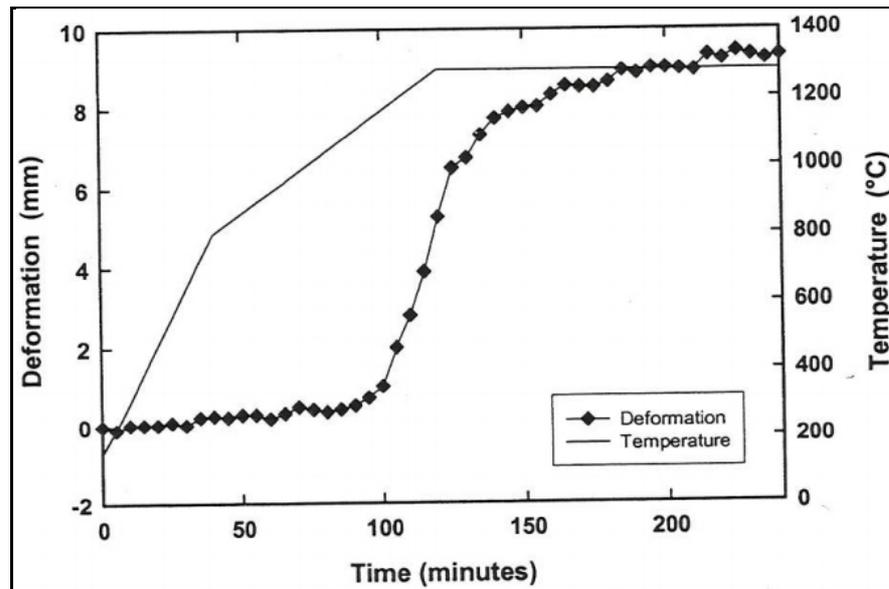


Figura 2.10 Comportamento de deformação para materiais vitrificados: deformação em relação ao tempo, segundo Buchtel [60].

Vale lembrar que os estágios de deformação citados nas pesquisas de Buchtel e de Airey e Birtles equivalem ao comportamento durante a queima de cerâmicas de mesa, as quais são sinterizadas em ciclos substancialmente diferentes dos ciclos destinados à queima de porcelanatos, os quais são de aproximadamente 35 a 60 minutos, como mencionado anteriormente.

A quantidade de fases líquidas formada durante a queima é determinada principalmente pela quantidade de fundente, pela quantidade de material a ser incorporado pela fase líquida e pela temperatura de patamar [55]. Com relação à viscosidade das fases líquidas, crítica para a evolução da microestrutura, se for muito elevada reduz a taxa de densificação, se for muito baixa, pode favorecer a formação de porosidade fechada e/ou a deformação piropoplástica.

A viscosidade da fase líquida depende da relação entre os álcalis sódio e potássio, modificadores de rede e fornecedores de íons oxigênio. Esses íons permitem a formação de ligações do tipo pontes de oxigênio entre dois tetraedros a serem quebrados e dois oxigênios que não formam pontes de oxigênio para terminar cada tetraedro. Esses modificadores diminuem a interconectividade entre os tetraedros de SiO_4 resultando em diminuição da viscosidade. Muitos estudos sustentam que o aumento da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ provoca a diminuição da viscosidade da fase líquida, um exemplo está na Figura 2.11 [61, 62]. Muito embora esteja clara a relação entre viscosidade e a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, o mesmo não ocorre para sua inter-relação com a deformação piropástica, pois a menor viscosidade (Figura 2.11) não necessariamente representa a maior deformação como pode ser visto na Figura 2.12.

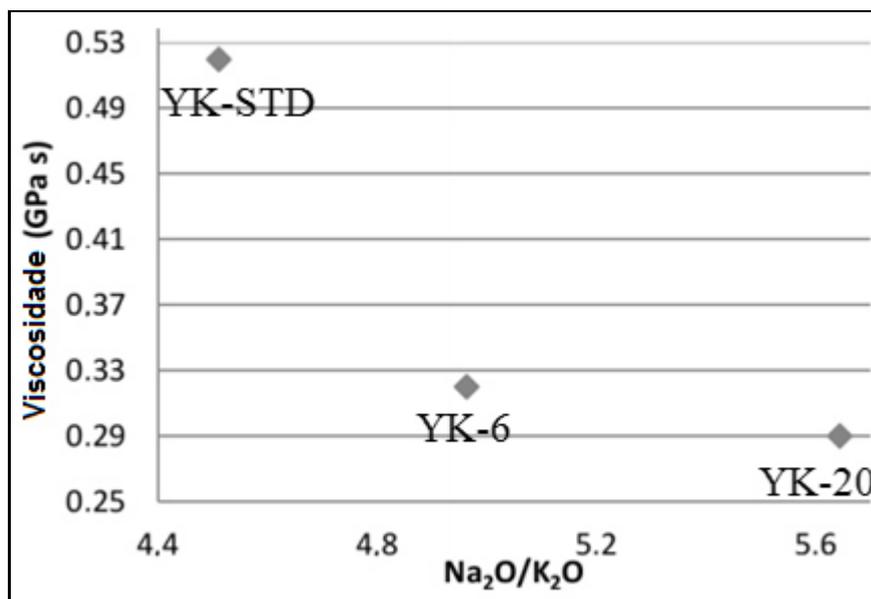


Figura 2.11 Efeito da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ sobre a viscosidade da fase líquida medida a 1185°C [63].

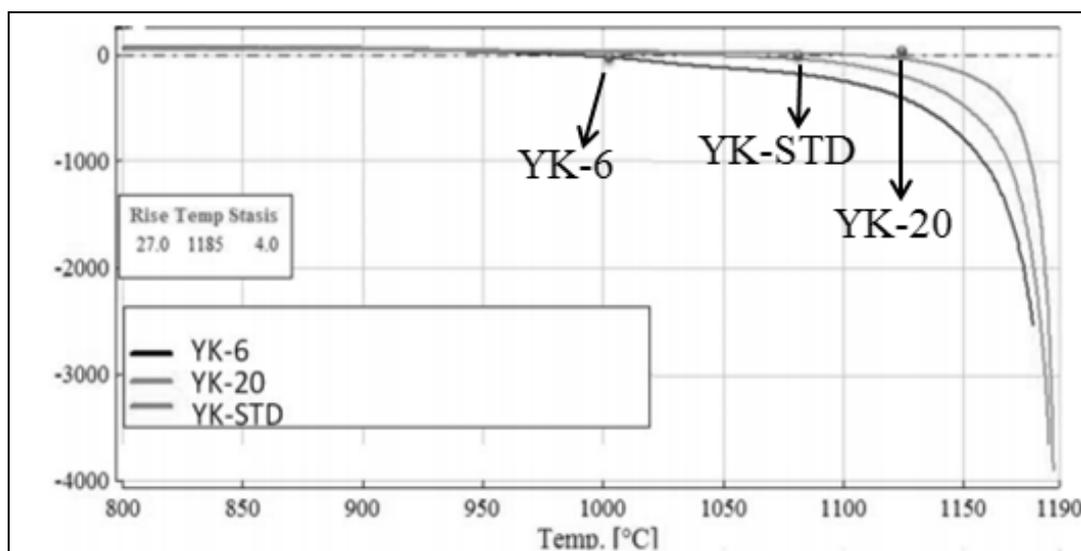


Figura 2.12 Temperatura de início da deformação para amostras com distintas razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [63]. Obs.: YK-STD amostra de maior viscosidade, YK-20 amostra de menor viscosidade (inicia a deformação em temperatura mais elevada) e YK-6 amostra de viscosidade intermediária (inicia a deformação em temperatura mais baixa).

Rambaldi e colaboradores [63] propuseram que a deformação piropiástica se inicia a 990°C através de movimentos de regiões de baixa viscosidade formada a partir do líquido eutético rico em álcalis e pobre em sílica. Com relação à quantidade de fase líquida formada durante a queima, entretanto, fica claro que aumentos de temperatura resultam em maior volume de fases líquidas e, conseqüentemente, a deformação é maior, como se pode visualizar através da Figura 2.13, quando se avalia cada amostra isoladamente. Entretanto, quando se compara as duas distintas amostras, outros fatores devem ser avaliados, pois apenas o volume de fase líquida não explica as diferenças de deformação: na figura, a amostra GPA6% com maior quantidade de fase vítrea, é a que apresentou menor deformação.

A quantidade de fundente também determina a solubilidade da alumina, que por sua vez, em pequenas quantidades influencia na diminuição da viscosidade da fase líquida. Já a dissolução da sílica depende do tamanho de partícula, mas principalmente da temperatura: aumenta com o aumento da temperatura [63, 64].

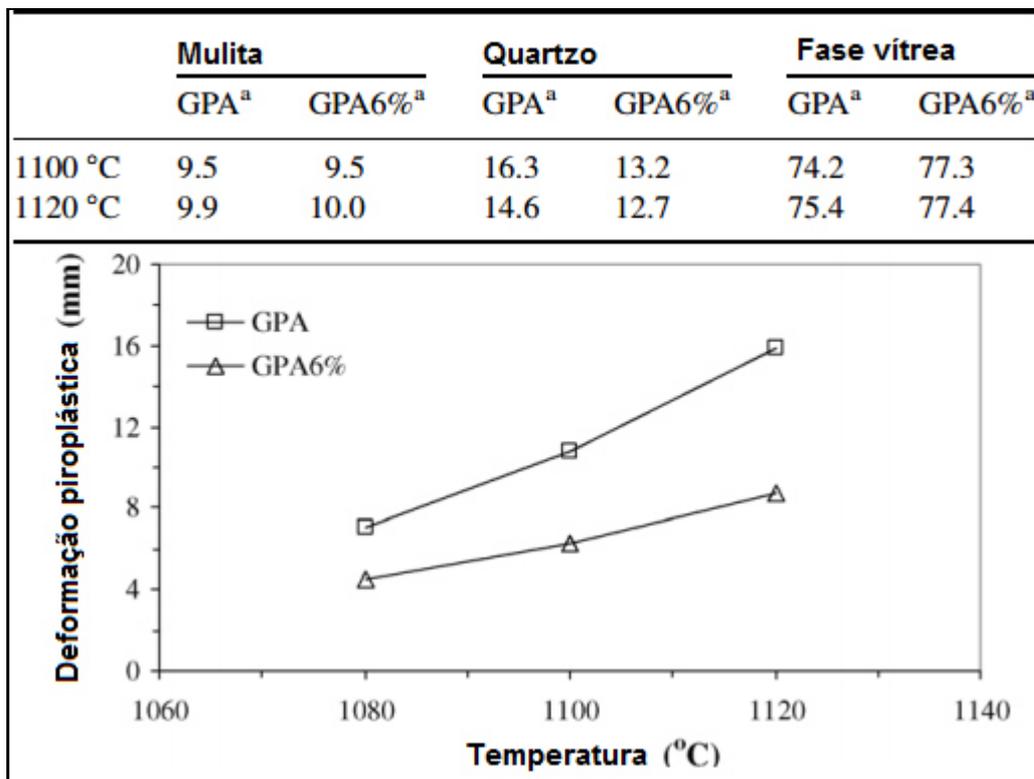


Figura 2.13 As quantidades de fases presentes após a queima em duas temperaturas para duas amostras distintas são mostradas na tabela acima do gráfico. No gráfico: deformação piropilástica em diferentes temperaturas para as duas amostras diferentes [63].

Ainda podemos citar outro mecanismo por meio do qual a elevada viscosidade da fase líquida contribui para prevenir o sistema de se deformar piropilasticamente. Segundo Restrepo e Dinger [65], as fases líquidas de alta viscosidade aumentam a nucleação e as taxas de crescimento dos cristais aciculares de mulita secundária, que reforçam a estrutura do sistema. A mulita secundária tem uma estrutura ortorrômbica e energia de cristalização elevada (aproximadamente 300 Kcal/mol), e cresce preferencialmente ao longo de eixo c. Como a distribuição dos componentes da massa é aleatória, a orientação preferencial das agulhas não deveria ocorrer durante a formação das mesmas nas massas de porcelanas triaxiais. Assim sendo, os cristais na forma de agulha crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional. Esta rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea,

aumenta a resistência da porcelana e reduz a deformação piropiástica. Assim, embora a taxa de densificação possa ser aumentada ao mudar a composição para reduzir a viscosidade da fase líquida, a viscosidade não deve ser tão baixa a ponto de causar deformação apreciável durante o tempo necessário para a densificação [65].

O comportamento de deformação pode ser agravado pela granulometria da massa, pois partículas grosseiras de material fundente, ao atingir a temperatura de fusão, formam bolsas de baixa viscosidade e grande volume fazendo com que o esqueleto da peça não se sustente em sua própria estrutura. Em sua tese, Melchiades [3] mostra que quanto menor o grau de moagem de uma massa típica de porcelanato, maior o efeito deletério sobre a peça no que diz respeito à deformação piropiástica. Esse resultado pode ser decorrente dos bolsões de baixa viscosidade já mencionados e também pode estar associado com a necessidade de temperaturas de queima mais elevadas para atingir os mesmos graus de densificação nas massas com menores graus de moagem [3].

McCann utilizou diferentes intensidades de agitação e métodos de mistura para avaliar o efeito da intimidade de mistura sobre o comportamento piropiástico em cerâmicas de mesa de alta vitrificação e, aparentemente, quanto menor o poder de mistura, maiores os efeitos negativos [66]. Além disso, Loszynski estudou a influência do ciclo de queima em louças de mesa e, utilizando diversas taxas de aquecimento e tempo de patamar, verificou que não ocorre interferência no comportamento de deformação [67].

2.5.2 Medidas de deformação piropiástica e das características das fases líquidas

A magnitude da deformação piropiástica é determinada pelo índice de piropiasticidade (IP), que aponta a tendência à deformação de um dado espécime de dimensões definidas sujeitas às forças de gravidade durante a queima e sob condições específicas. O procedimento usado para determinar o

IP consiste na medida da curvatura após a queima da peça apoiada sobre dois suportes refratários como mostra a Figura 2.14 e pode ser calculada por meio da Equação 2.6 [68].

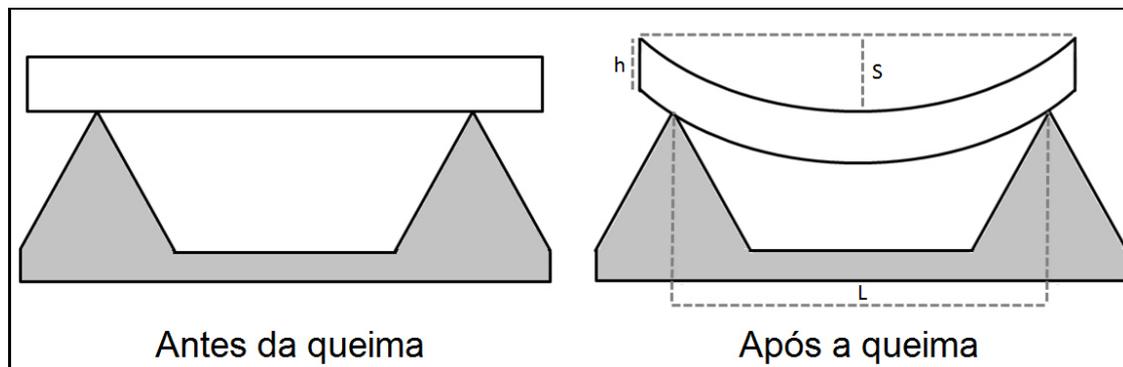


Figura 2.14 Posicionamento da amostra antes e após a queima para ensaio de piroplasticidade.

Equação 2.6:

$$IP = \frac{4 \times h^2 \times S}{3 \times L^4}$$

Onde:

S = deformação máxima (cm);

h = espessura da peça (cm);

L = distância entre os suportes refratários (cm).

A caracterização da fase líquida pode envolver a determinação de sua composição, bem como de algumas de suas propriedades como a densidade, além de propriedades em temperaturas de interesse, como é o caso da viscosidade e a tensão superficial na temperatura de máxima densificação. Algumas técnicas estão descritas a seguir.

O método de Rietveld [69] é uma técnica desenvolvida por Hugo Rietveld para caracterização de materiais cristalinos em que os resultados da difração de raios X das amostras em pó são avaliados segundo a intensidade

(altura), largura e posição dos picos, os quais podem ser usados para determinar muitos aspectos da estrutura cristalina de materiais. É um procedimento de refinamento que utiliza uma otimização matemática, o método dos mínimos quadrados, até que o perfil encontrado se aproxime do perfil teórico das estruturas cristalinas conhecidas [69]. O método RIR-Rietveld é uma técnica que combina o método Rietveld com RIR (reference intensity ratio) para análise de materiais policristalinos, fornecendo uma estimativa das fases na mistura, cristalinas e amorfas, como é o caso de peças porcelânicas. *Reference intensity ratio* – RIR é a relação entre as intensidades integradas dos picos de interesse e a intensidade dos picos de um padrão conhecido, como por exemplo, o corundum (I/I_c). Há disponibilidade de alguns programas para aplicação e interpretação do método, como o GSAS (*General Structural Analysis System*), um software livre de fonte aberta e com interface gráfica EXPGUI [70].

A partir da composição química de uma peça queimada e das fases desenvolvidas é possível derivar a composição química da fase vítrea, subtraindo-se da composição da peça queimada as contribuições de cada uma das fases cristalinas, assumindo-se que tais fases apresentam composição estequiométrica. A obtenção desses dados permite inferir as propriedades físicas da fase líquida a altas temperaturas (viscosidade e tensão superficial) e a temperatura ambiente (densidade) de acordo com o modelo da aditividade, segundo o qual as propriedades dependem da composição química do vidro e da temperatura no caso da viscosidade e tensão superficial [71 - 75].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A partir da revisão da literatura, constatou-se que os estudos mais completos sobre deformação piropoplástica estão relacionados a cerâmicas de mesa, cujos ciclos de queima são substancialmente diferentes dos ciclos utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos. Desse modo, o presente trabalho visa estudar a deformação piropoplástica em porcelanatos produzidos o mais próximo possível das condições atuais da indústria e contribuir para a minimização da deformação piropoplástica de porcelanatos. Nesse sentido, foram investigados os principais mecanismos que contribuem para que uma peça cerâmica se deforme durante a queima e quais variáveis predominam em cada rota de processamento. Para isso o trabalho foi subdividido em duas etapas com objetivos específicos complementares e dedicadas à investigação da deformação piropoplástica em peças produzidas por via úmida na primeira etapa e via seca na segunda etapa.

3.1 Primeira etapa: deformação piropoplástica em porcelanatos produzidos por via úmida

De acordo com o que foi avaliado na revisão da literatura, percebe-se que as características das fases líquidas desempenham papel importante na deformação piropoplástica. Acredita-se que a modificação das propriedades das fases líquidas de modo a favorecer a estabilidade da peça durante a queima possa contribuir para minimizar o problema. Assim sendo, os objetivos desta etapa da pesquisa são:

- Variar as características das fases líquidas e avaliar os efeitos dessas variações sobre a natureza das fases líquidas e seus efeitos sobre a deformação piropoplástica. Isso é possível através da substituição e/ou variação das matérias-primas capazes de alterar as propriedades das fases líquidas, como feldspatos (ao formar a

fase líquida propriamente dita) e quartzo (ao se dissolver nas fases líquidas, alterando assim suas propriedades);

- As características físicas (granulometria) das matérias-primas influenciam significativamente a fusibilidade e dissolução das mesmas na fase líquida e, conseqüentemente, alteram suas propriedades durante a queima. Assim sendo a granulometria de algumas matérias-primas selecionadas também serão variadas.

As matérias-primas a serem substituídas são o quartzo e o feldspato e as variações serão na participação das mesmas na composição (efeito químico / mineralógico) e na granulometria (efeito físico). As composições das massas podem ser visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Porcentagens das matérias-primas utilizadas nas composições.

Matérias-primas (%)	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM
Caulim	25	25	25	25	25	25
Argilas	12	12	12	12	12	12
Bentonita	4	4	4	4	4	4
Talco	4	4	4	4	4	4
Zirconita	3	3	3	3	3	3
Na Feldspato G	26	21	21	21	21	21
Na-K Feldspato G	26	21	21	21	21	21
Quartzo F	-	10	-	-	5	-
Quartzo M	-	-	10	-	-	5
K Feldspato M	-	-	-	10	5	5

Foram selecionadas matérias-primas industriais comumente utilizadas na fabricação de porcelanatos. Com essas matérias-primas formularam-se massas típicas de porcelanato técnico. Na composição padrão, denominada STD, foram utilizados feldspatos sódicos e sódico-potássicos com granulometria relativamente grosseira (Na Feldspato G e Na-K Feldspato G), os quais são comumente utilizados na indústria de revestimentos cerâmicos, juntamente com as demais matérias-primas normalmente acrescentadas a

essas massas. Partindo-se dessa composição padrão, as demais massas foram preparadas retirando-se 5% em massa de cada feldspato grosseiro utilizado e substituindo-se essa quantidade total de 10% por outro tipo de matéria-prima e com granulometria diferente. Tais mudanças permitem estudar os efeitos das características químico/mineralógicas e das características físicas (tamanho de partículas) das diferentes matérias-primas sobre a deformação piropiástica.

Nas massas denominadas QF e QM o teor de feldspato retirado foi substituído por quartzo fino (Quartzo F) e micronizado (Quartzo M), respectivamente. As massas cerâmicas normalmente apresentam o quartzo advindo das matérias-primas que o aportam como mineral secundário, porém, em muitos casos, pode ser adicionado às formulações como material não fundente e não plástico, muitas vezes chamados “*filler*” ou material de enchimento. Esse quartzo acrescentado, de um modo geral, já apresenta uma granulometria fina abaixo de peneira ASTM #200 (abertura de 74 μm). O quartzo F utilizado na presente pesquisa se enquadra nessas características. Já o quartzo micronizado foi obtido a partir de moagem a seco em laboratório, utilizando-se moinho de bolas com esferas de zircônia. Para avaliar a efetividade da moagem realizou-se ensaio de distribuição por tamanho de partículas através da técnica de sedimentação em equipamento analisador de partículas Sedigraph 5000d, além da determinação da área superficial específica total pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) em equipamento ASAP 2020 MICROMERITIC.

Como estudado a partir da revisão da literatura, o quartzo é capaz de alterar as propriedades das fases líquidas, sendo que quando dissolvido nas mesmas aumenta suas viscosidades. Desse modo, as alterações realizadas nas composições QF e QM em relação à STD vêm com dois objetivos distintos e complementares: avaliar os efeitos da substituição de um fundente pelo material de enchimento e avaliar os efeitos da granulometria desse material, considerando as modificações das características das fases líquidas e sua intensidade. Os efeitos foram avaliados tanto sobre o comportamento durante a sinterização, bem como sobre a deformação piropiástica. Espera-se que com a

substituição de parte do feldspato por quartzo será exigida uma maior temperatura de densificação e que, no caso do quartzo micronizado, o mesmo possa contribuir para a diminuição do índice de piroplasticidade por meio do aumento da viscosidade da fase líquida.

Na composição chamada de KM os 10% dos feldspatos grosseiros utilizados na massa padrão foram substituídos por feldspato potássico de granulometria micronizada (K Feldspato M). A escolha do feldspato potássico nesse caso foi feita pelo fato de que o mesmo apresenta viscosidade mais elevada durante a queima em relação a um feldspato sódico e, nesse sentido, pode contribuir para a diminuição da deformação piropástica. Para a obtenção da granulometria micronizada, também se efetuou moagem a seco com esferas de zircônia em moinho de laboratório, além da análise no equipamento Sedigraph 5000d e ASAP 2020 MICROMERITIC. Desse modo foi possível avaliar tanto os efeitos químicos e mineralógicos da substituição do Quartzo M pelo K Feldspato M (comparando-se as massas QM e KM), além dos efeitos físicos provocados pela retirada de feldspatos grosseiros pelo micronizado (comparando-se STD e KM).

Além das composições mencionadas, foram formuladas outras duas a partir da combinação das alterações anteriores, totalizando seis massas estudadas. Na massa denominada de QFKM, foram adicionados 5% de quartzo fino e 5% do feldspato potássico micronizado. Já na massa chamada QMKM, utilizou-se o feldspato potássico e o quartzo micronizados nas mesmas proporções. Tais alterações foram designadas no intuito de que o feldspato micronizado possa compensar um aumento da refratariedade da massa provocada pela adição do quartzo. Espera-se que tais medidas possam contribuir no processo de sinterização no que diz respeito à temperatura de máxima densificação, para que a mesma não aumente consideravelmente em relação à massa STD. Além disso, espera-se que os efeitos físicos e químico/mineralógicos da utilização do quartzo tanto fino quanto o micronizado juntamente com o feldspato potássico se revelem como uma importante ferramenta na diminuição do índice de piroplasticidade, já que tal combinação pode aumentar a viscosidade da fase líquida.

Após a dosagem adequada de cada matéria-prima, as composições foram preparadas para obter massas com características semelhantes às utilizadas na fabricação de porcelanatos. Desse modo, para obter granulometria fina, realizou-se moagem via úmida em moinho de bolas com 50% de água e 0,6% de defloculante e carga de 500g de massa de material, com ajuste do tempo de moagem para obtenção de resíduo retido em malha ASTM #325 (abertura 45 μm) com valores entre 0,5 e 2,0%. As características da barbotina como densidade (em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e viscosidade (em centipoise – cP) também foram verificadas em picnômetro e viscosímetro rotacional Brookfield, respectivamente. As barbotinas foram então acomodadas em recipientes como assadeiras de alumínio para secagem em estufa a 110°C por 24 horas para posterior desagregação com almofariz e pistilo e granulação com 6,5% de água. Após 24 horas de repouso foram obtidas massas prontas para prensagem, garantindo homogeneidade e umidade adequadas.

Para avaliar o comportamento de deformação é necessário conhecer a temperatura na qual cada formulação atinge a máxima densificação, que corresponde à máxima retração que a peça experimenta durante a queima. Isso foi determinado a partir da curva de gresificação, ou seja, determinação da porcentagem de absorção de água e retração linear de queima em diferentes temperaturas. Assim, corpos de prova foram compactados uniaxialmente em prensa automática NANNETTI com molde de dimensões 6,0 x 2,0 cm^2 e pressão de 450 $\text{Kg}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$. As peças compactadas foram secas em estufa a 110°C por 24 horas. As densidades das amostras foram medidas com os corpos de provas secos determinando-se a massa em balança analítica Marte (incerteza de $\pm 0,01\text{g}$) e o volume aparente por método geométrico com paquímetro digital (incerteza de $\pm 0,001\text{cm}$). Os corpos de prova que apresentaram valores de densidades fora da média foram descartados, diminuindo assim posteriores erros.

Realizou-se caracterização mecânica a verde através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro Nannetti CC-96-2006. Para este ensaio foram selecionados oito corpos de prova após as medidas de densidade aparente, os quais retornaram à estufa para retirada de umidade a 110°C por

duas horas. Os corpos de prova foram então acondicionados em dessecador e os testes mecânicos realizados à temperatura ambiente. O módulo de ruptura a flexão após secagem (MRFs) foi calculado por meio da Equação 3.1.

Equação 3.1:

$$MRF = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

Onde:

F = carga aplicada até a ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

b = largura dos corpos de prova (mm);

h = espessura dos corpos de prova (mm).

A porosidade total dos corpos de prova crus foi calculada através da equação 3.2:

Equação 3.2:

$$PT = \left(1 - \frac{Dap}{PE}\right) \cdot 100$$

Onde:

Dap = densidade aparente das amostras ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

PE = peso específico, assumindo a proporção entre os pesos específicos das matérias-primas empregadas em cada formulação ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

As massas foram sinterizadas em quatro diferentes temperaturas de patamar, utilizando-se para cada queima cinco corpos de prova, de modo que os valores das medidas dos ensaios realizados posteriormente representam a média desses cinco corpos de prova. As queimas foram efetuadas em forno MAITEC FSQC-1300 em ciclos com duração aproximada de 45 minutos (dependendo da temperatura máxima de patamar), cujas condições resultem

em comportamentos semelhantes aos utilizados atualmente na fabricação de porcelanatos cujos parâmetros podem ser visualizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros da curva de queima.

Intervalo de temperaturas (°C)	25 – 900	900 – T _{max}	T _{max} – 600	600 – 500	500 – 25
Taxa de aquecimento (°C/min)	60	25	-50	-25	-50
Tempo de patamar (min)	0	8	0	0	0

T_{max} = temperatura máxima

Desse modo, curvas de gresificação foram obtidas para cada amostra avaliando-se porcentagens de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq) conforme as Equações 3.3 e 3.4, sendo assim possível determinar a temperatura de máxima densificação (T_{md}) correspondente à máxima retração linear de queima das amostras.

Equação 3.3:

$$\%AA = 100 \times \frac{(Mu - Mq)}{(Mq)}$$

Equação 3.4:

$$\%RLq = 100 \times \frac{(Cs - Cq)}{Cs}$$

Onde:

Mu = massa queimada úmida (g);

Mq = massa queimada seca (g);

Cs = comprimento seco (cm);

Cq = comprimento queimado (cm).

Além das medidas já mencionadas, as peças queimadas na T_{md} também foram caracterizadas por meio dos seguintes ensaios:

- Porosidade aberta ou porosidade aparente (P_{ap}) pelo método de Archimedes e calculada a partir da Equação 3.5;
- Densidade da peça queimada (D_q) calculada a partir da Equação 3.6 (ISO 10545-3);
- Porosidade total (PT), através da Equação 3.7 e com o peso específico (PE) determinado por picnometria em gás He (ASTM C-329);
- Porosidade fechada (PF), através da Equação 3.8;
- Resistência mecânica através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro Nannetti CC-96-2006.

Equação 3.5:

$$P_{ap} = \frac{(Mu - Mq)}{(Mu - Mi)} \times 100$$

Onde:

Mi = massa do corpo de prova imerso em água (g).

Equação 3.6:

$$D_q = \frac{P_{ap}}{AA}$$

Equação 3.7:

$$PF = PT - P_{ap}$$

Avaliados os comportamentos das massas nas diferentes temperaturas e determinada a T_{md} , ensaios de deformação de queima foram realizados com corpos de prova prensados uniaxialmente com pressão de 450 Kg.f/cm². Foi utilizada prensa manual e molde de dimensões 10,0 x 1,0 cm. Os corpos de prova foram secos, medidos quanto à densidade aparente e selecionados nos mesmos termos utilizados para a curva de gresificação descritos anteriormente, ou seja, descartando os que apresentaram densidade aparente fora da média. A deformação de queima foi determinada pelo teste de flexão na temperatura

de máxima densificação determinada pela curva de gresificação e utilizando-se o ciclo de queima cujos parâmetros foram anteriormente mencionados. Foram utilizados quatro corpos de prova posicionados a uma distância de 8,0 cm entre os apoios, como mostra a Figura 3.1, de modo que os resultados representem a média entre os corpos de prova obtida para cada massa. O índice de piroplasticidade (IP), neste caso, é expresso em cm^{-1} e calculado segundo a Equação 2.6 descrita anteriormente. O teste de flexão é o mais utilizado e conhecido ensaio para avaliar o índice de piroplasticidade.

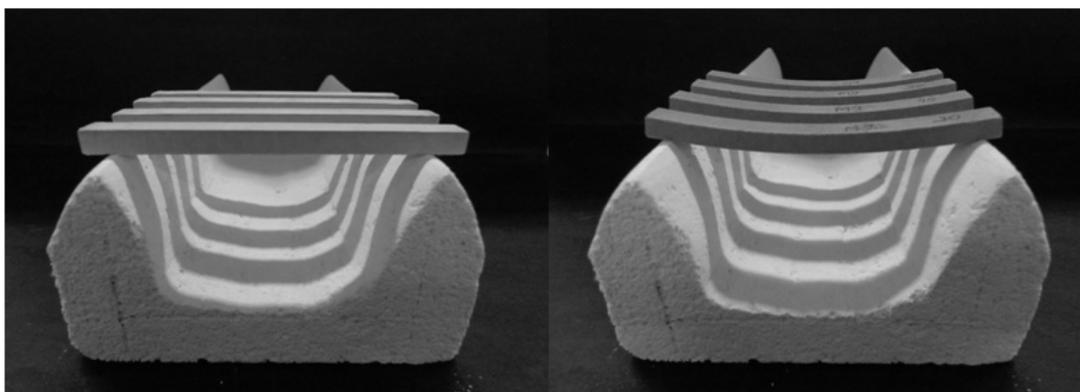


Figura 3.1 Posicionamento dos corpos de prova para avaliação da deformação piropiástica antes (esquerda) e após a queima (direita).

Para averiguar os resultados obtidos com o ensaio de deformação pelo método de flexão, foi realizado um segundo ensaio por meio do flexímetro ótico da Expert System Solutions Fleximeter, permitindo assim validar os resultados.

Através do flexímetro ótico apresentado na Figura 3.2 é possível monitorar o processo de deformação durante a queima. A partir das medidas de deformação das amostras, a tensão e taxa de tensão podem ser calculadas. Em experimentos de sinterização, materiais que experimentam densificação demonstram preferencialmente um comportamento de viscosidade linear em relação a um comportamento elástico linear e, neste caso, é possível calcular a viscosidade uniaxial a partir da Equação 3.8, como demonstrado por Lee e colaboradores [76].

Equação 3.8:

$$E_p = \frac{5 \times BD \times g \times L^4}{32 \times \delta_{max} \times h^2}$$

Onde:

E_p = viscosidade uniaxial (Pa.s)

BD = densidade da peça queimada (g.cm^{-3})

g = aceleração da gravidade (m.s^{-2})

L = distância entre os apoios (cm)

δ_{max} = taxa de máxima deflexão (cm.s^{-1})

h = espessura da amostra após a queima (cm).



Figura 3.2 Flexímetro ótico – MISURA® FLEX-OLDT – de Expert System Solutions em Modena, Itália.

Foram utilizados corpos de prova prensados uniaxialmente com pressão de 450 Kg.f/cm^2 . Utilizou-se prensa manual e molde de dimensões $10,0 \times 1,0 \text{ cm}$. Os corpos de prova foram então secos, medidos quanto à densidade aparente e selecionados descartando os que estavam com densidade aparente fora da média. A taxa de aquecimento utilizada foi de 30°C por minuto até 1205°C permanecendo 5 minutos nessa temperatura e com distância entre apoios de $7,0 \text{ cm}$. Os resultados do flexímetro ótico permitiram o cálculo da viscosidade uniaxial (E_p) de acordo com a Equação 2.14 e cuja unidade é expressa em Pascal segundo (Pa.s) [76].

Para auxiliar na identificação das principais variáveis que afetam a deformação piropoplástica, foram conduzidos os seguintes ensaios com as peças queimadas no ensaio de determinação do índice de piropoplaticidade:

- Composições químicas determinadas por fluorescência de raios X em equipamento Higaku, modelo ZSX Primus II;
- Identificação e quantificação das fases formadas após a queima determinadas por difração de raios X no pó em equipamento D8 Advance (Bruker), abrangendo a faixa entre 10 a 80° para 2θ , com taxa de escaneamento de 0,02° e 16 segundos por etapa. As amostras foram misturadas com 20% em massa de CaF_2 como padrão interno para determinar a quantidade de fase vítrea por diferença (por exemplo, 100% menos a soma das fases cristalinas) [53, 70, 75]. A interpretação e refinamento dos picos foram realizados pelo método RIR-Rietveld utilizando o programa GSAS-EXPGUI [70];
- Composição química da fase vítrea derivada a partir da composição química das peças queimadas e da composição das fases identificadas, subtraindo-se as contribuições de cada fase considerando-se que as mesmas sejam estequiométricas [53];
- As viscosidades na temperatura de máxima densificação e pontos de escoamento das fases líquidas foram inferidos a partir de sua composição química utilizando-se modelos desenvolvidos para materiais vítreos [71 - 73, 77];
- Propriedades da fase líquida a altas temperaturas (tensão superficial,) e a temperatura ambiente (densidade), pelo princípio da aditividade [53];
- Análise microestrutural efetuada em MEV-FEG – microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo – equipamento Quanta, FEI. Foram retiradas amostras das sessões transversais dos corpos de prova queimados na T_{md} , as quais foram previamente polidas e atacadas com solução 30% v/v de HF por 10 minutos. Muitas micrografias com aumento de 1000 vezes

foram randomicamente obtidas buscando ajustar a área analisada (1 mm^2) e a resolução da imagem, englobando assim grãos mais grosseiros (superiores a $5 \mu\text{m}$). As micrografias foram analisadas através do software ImagePro Plus, através do qual os seguintes parâmetros foram quantificados pela análise das imagens dos “esqueletos” das peças: número de partículas por unidade de área, volume de partículas, diâmetro médio e formato (aspecto e esfericidade). A distância média entre as partículas foi estimada calculando-se a malha da partícula (assumindo-se uma distribuição uniforme) menos o seu diâmetro médio.

3.2 Segunda etapa: Deformação pirolástica em porcelanatos produzidos por via seca

A produção de porcelanatos por via seca ainda se apresenta incipiente para os padrões tecnológicos atuais. Sendo assim, é de extrema importância acrescentar conhecimentos que contribuam para o desenvolvimento dessa rota de produção.

Sabe-se que a moagem das matérias-primas que garanta granulometria fina, bem como a intimidade de mistura entre os componentes é um dos desafios do processamento via seca. A moagem, juntamente com o método de granulação, faz com que as microestruturas obtidas pelos dois distintos métodos de processamento sejam diferentes e suas consequências para o comportamento de deformação são desconhecidas.

Nesse sentido, o principal objetivo desta etapa é avaliar o efeito das peculiaridades de cada processo sobre a microestrutura e, conseqüentemente, sobre o IP. Para isso foram conduzidos ensaios em composições de porcelanatos produzidos pelo método via seca e avaliadas comparativamente em relação ao método de via úmida.

Para o desenvolvimento dessa parte da pesquisa, foram selecionadas três massas dentre as estudadas anteriormente, além da composição padrão. As massas avaliadas nesta etapa foram: STD, KM, QFKM e QMKM.

Após a dosagem das matérias-primas, as composições selecionadas foram preparadas a partir de moagem via seca em moinho de bolas de laboratório com ajuste de tempos de moagem para obtenção de resíduo retido em malha ASTM #325 (45 μm) com valores entre 0,5 e 2,0%. Para avaliar a similaridade entre as massas preparadas pelos dois distintos métodos de moagem, foram efetuados ensaios comparativos de distribuição por tamanho de partículas através da técnica de sedimentação em equipamento analisador de partículas Sedigraph5000d nas amostras STD moídas pelos dois métodos.

As massas foram granuladas em equipamento de laboratório Eirich Intensive Mixer Type R já apresentado na Figura 2.3 e com adição de água em teores entre 10 e 15%. A alta quantidade de água é exigida pelo equipamento para a obtenção dos grânulos semelhantes aos obtidos a partir da atomização. Esse teor de umidade foi reduzido por meio de secagem ao ar livre. A umidade da composição padrão foi ajustada para 6,5 e 9,0%. As demais massas, apenas com 9,0%. O teor de umidade mais elevado para massas granuladas a partir desse método é necessário para garantir a deformação dos grânulos durante a prensagem, já que são mais densos e, portanto, mais duros, em relação aos grânulos atomizados. Após 24 horas de repouso as massas foram consideradas prontas para prensagem, garantindo homogeneidade e umidade adequadas.

Corpos de prova de dimensões 6,0 x 2,0 cm^2 foram compactados a 450 Kg.f/cm^2 , secos e selecionados quanto à densidade aparente. Realizou-se caracterização mecânica a verde por flexão em três pontos em flexímetro Nannetti CC-96-2006. Para a caracterização durante a queima, as massas foram sinterizadas em quatro diferentes temperaturas para obtenção da curva de gresificação e determinação da temperatura de máxima densificação. As peças queimadas a T_{md} também foram caracterizadas quanto à porosidade aparente, densidade da peça queimada, porosidade total, peso específico e porosidade fechada.

Ensaio de deformação pirolástica pelo método de flexão foram realizados com corpos de prova de dimensões $10,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ prensados a 450 Kg.f/cm^2 , secos, selecionados quanto à densidade aparente e queimados na T_{md} . E, assim como na etapa anterior, os corpos de prova utilizados na determinação do índice de piroplasticidade também foram caracterizados quanto à:

- Composição química;
- Identificação e quantificação das fases formadas após a queima;
- Composição química da fase vítrea;
- Propriedades da fase líquida a altas temperaturas (tensão superficial, viscosidade) e a temperatura ambiente (densidade);
- Análise microestrutural.

Tais ensaios já foram anteriormente detalhados e foram conduzidos nas mesmas especificações já mencionadas, por esse motivo foram apenas brevemente descritos nessa etapa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o proposto na metodologia, a apresentação dos resultados também foi dividida em duas etapas abordando primeiramente os resultados obtidos na parte 1 no intuito de identificar as principais variáveis responsáveis pela deformação pirolástica em amostras processadas de maneira equivalente ao cenário atual para porcelanatos e intencionalmente formuladas com o objetivo de modificar as características das fases líquidas formadas durante a queima. Posteriormente estão apresentados os resultados comparativos entre as duas rotas de processamento, a via úmida e via seca, avaliando as peculiaridades de cada uma, seus efeitos sobre a microestrutura e comportamento de deformação.

4.1 Primeira etapa: deformação pirolástica em porcelanatos produzidos por via úmida

Esta etapa foi subdividida em cinco partes, além de incluir ao final as conclusões parciais a partir da avaliação dos resultados. Inicialmente estão apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas e das massas individualmente quanto às características e comportamento antes da queima. O comportamento durante a sinterização, a avaliação da tendência à deformação pirolástica das peças queimadas na temperatura de máxima densificação e algumas características das peças queimadas nesta temperatura são avaliadas logo em seguida. Por fim, foram analisadas diversas características que podem estar relacionadas com a deformação pirolástica, buscando identificar o grau do efeito de cada uma dessas variáveis. Espera-se que a partir dessa abordagem seja possível identificar a(s) variável(is) predominante(s) na causa da deformação pirolástica e, a partir do conhecimento obtido, agregar ferramentas para evita-la.

4.1.1 Caracterização das matérias-primas e das massas antes da queima

Antes da dosagem das formulações foi necessária a micronização do quartzo e feldspato, os quais foram caracterizados quanto à granulometria e área superficial, assim os resultados comparativos das matérias-primas utilizadas em substituição aos feldspatos estão apresentados na Figura 4.1 e Tabela 4.1. Como se pode observar através dos valores de D_{50} , para o quartzo fino (QF), metade das partículas apresenta diâmetro esférico equivalente inferior a $3,0 \mu\text{m}$, já as matérias-primas micronizadas apresentaram diâmetros menores. A efetividade da moagem também pode ser conferida pelos valores de área superficial que atingem valores mais elevados para as amostras micronizadas.

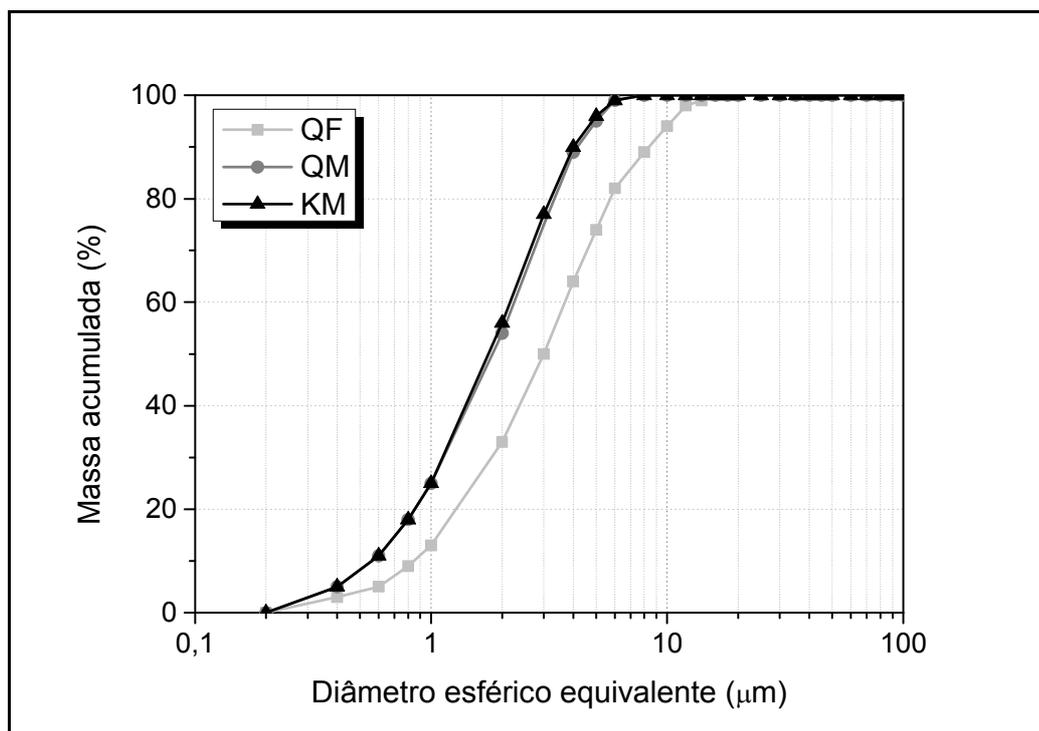


Figura 4.1 Distribuição por tamanho de partículas das matérias-primas que substituíram o feldspato na composição.

Após alguns testes com as barbotinas, verificou-se que o tempo necessário para obter resíduo retido em ASTM # 325 (abertura de $45 \mu\text{m}$)

dentro da faixa esperada era de 9 minutos para cargas de 500 gramas em moinho periquito, sendo que esse tempo foi adequado para a moagem de todas as amostras. As características da barbotina estão apresentadas na Tabela 4.2 e encontram-se dentro do atualmente praticado pela indústria com bons resultados de densidade (elevada) e viscosidade (baixa).

Tabela 4.1 Dados da distribuição por tamanho de partículas e área superficial das matérias-primas que substituíram os feldspatos na composição

Amostra	D₅₀ (µm)	% < 10 µm	% < 1 µm	BET (m²/g)
Quartzo F	3,0	94	13	1,25
Quartzo M	1,8	100	25	2,34
K Feldspato M	1,7	100	25	3,98

Tabela 4.2 Características das barbotinas das massas formuladas

Amostras	Densidade da barbotina (g.cm⁻³)	Resíduo retido em # 325 (%)	η_{30rpm} (cP)
STD	1,7168	1,09	267,9
QF	1,7014	0,48	164,0
QM	1,7133	0,82	200,0
KM	1,7093	0,56	214,0
QFKM	1,7276	0,69	397,9
QMKM	1,6915	0,62	144,0

Terminada a etapa de preparação das amostras por via úmida e confecção dos corpos de prova, as massas foram avaliadas quanto ao seu comportamento antes da queima com os corpos de prova após secagem. Como esperado, as alterações nas matérias-primas resultaram em alterações nas densidades dos compactos verdes prensados a pressão fixa, isso pode ser observado na Tabela 4.3. A compacidade da peça depende, além da pressão aplicada, de fatores como a densidade dos componentes da massa e distribuição granulométrica, o que pode ter contribuído para resultar nas variações entre as densidades.

Com relação à resistência mecânica antes da queima, foram obtidos valores que diferem ligeiramente entre si. A massa QFKM apresentou a menor densidade aparente, maior porosidade e, conseqüentemente, o menor módulo de ruptura a flexão.

Tabela 4.3 Densidade aparente, resistência mecânica e porosidade total dos compactos verdes.

Formulações	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p.
Densidade (g.cm ⁻³)	1,830	1,838	1,801	1,803	1,770	1,829	± 0,01
MRF (Kg.f.cm ⁻²)	13	17	14	16	12	16	± 2
PT (%)	31,4	31,2	32,1	32,3	33,1	30,9	± 0,01

d.p. = desvio padrão

4.1.2 Comportamento de diferentes massas durante a sinterização

Nessa etapa, buscou-se identificar as causas dos diferentes comportamentos apresentados pelas massas tentando correlacionar as alterações feitas em relação à amostra padrão com as características apresentadas das diversas massas.

Após a queima em quatro diferentes temperaturas, foram medidas as porcentagens de absorção de água e retração linear de queima, cujos resultados estão expostos na Tabela 4.4. A partir desses valores foi possível obter curvas de gresificação (Figuras 4.2 a 4.7) e determinar a temperatura de máxima densificação (Tabela 4.5), isto é, a temperatura na qual a peça apresenta a maior retração e que é específica para cada massa formulada.

A determinação da T_{md} muitas vezes não é trivial, devendo ser avaliada criteriosamente considerando-se concomitantemente os dados de absorção de água e retração linear de queima. Muitas vezes a absorção de água já atingiu os valores recomendados pela norma ABNT NBR 15463 enquanto a peça continua a retrair, o oposto também pode ocorrer. Esses aspectos devem ser considerados na determinação da temperatura de máxima densificação que,

via de regra, apenas se torna clara após a visualização gráfica, como é o caso das amostras QF e QM (Figuras 4.3 e 4.4). Na massa QF a retração aumenta até 1192°C, estabilizando-se entre esta temperatura e 1195°C, enquanto sua absorção de água se estabiliza muito próximo aos 1200°C sequer atingindo valor inferior a 0,10%. Na massa QM a absorção de água atinge 0,12% a 1185°C, porém a retração continua a ocorrer e atinge um pequeno patamar de estabilização em temperaturas próximas a 1192°C.

Tabela 4.4 Características das peças queimadas em diferentes temperaturas

Massas	Características	1155°C	1170°C	1185°C	1200°C	d.p. (±)
STD	% AA	1,88	0,70	0,12	0,07	0,09
	% RLq	9,0	9,8	9,9	9,6	0,10
QF	% AA	2,97	1,40	0,19	0,15	0,09
	% RLq	8,6	9,5	10,2	10,1	0,15
QM	% AA	2,27	1,28	0,12	0,18	0,08
	% RLq	9,2	10,0	10,7	10,6	0,14
KM	% AA	0,22	0,16	0,11	0,16	0,03
	% RLq	10,3	10,6	10,4	10,2	0,16
QFKM	% AA	0,84	0,24	0,10	0,20	0,06
	% RLq	10,1	10,7	10,8	10,6	0,13
QMKM	% AA	0,82	0,33	0,10	0,29	0,05
	% RLq	9,6	10,2	10,4	10,2	0,08

Todas as massas foram inicialmente queimadas a 1155°C. O efeito de cada matéria-prima é bem visível a essa temperatura através dos valores de absorção de água: as peças de STD queimadas nessa temperatura apresentaram o valor de 1,88%, enquanto as massas contendo quartzo resultaram em valores superiores e, contendo feldspato, valores muito inferiores. Em concordância, as misturas intermediárias de QFKM e QMKM, apresentaram absorção de água menor do que a STD e maior que KM.

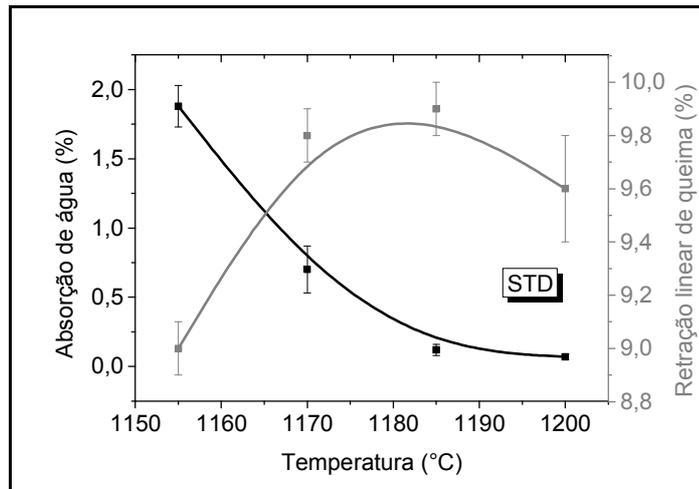


Figura 4.2 Curva de gresificação da massa STD.

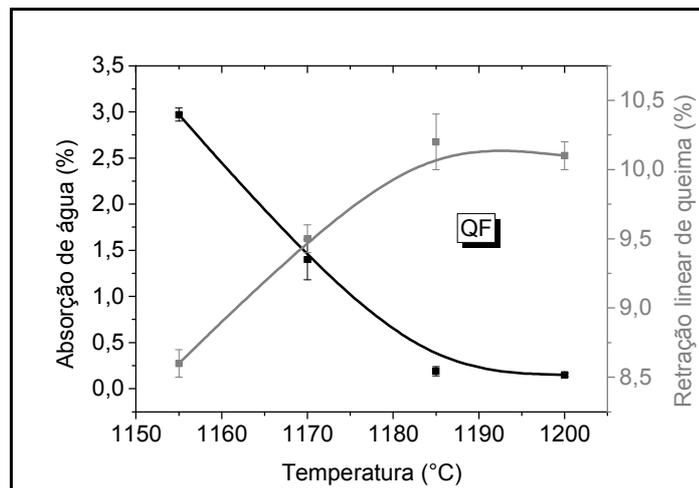


Figura 4.3 Curva de gresificação da massa QF.

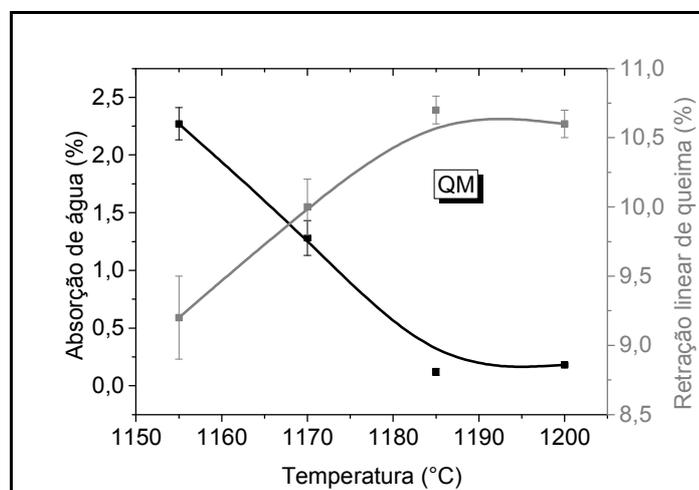


Figura 4.4 Curva de gresificação da massa QM.

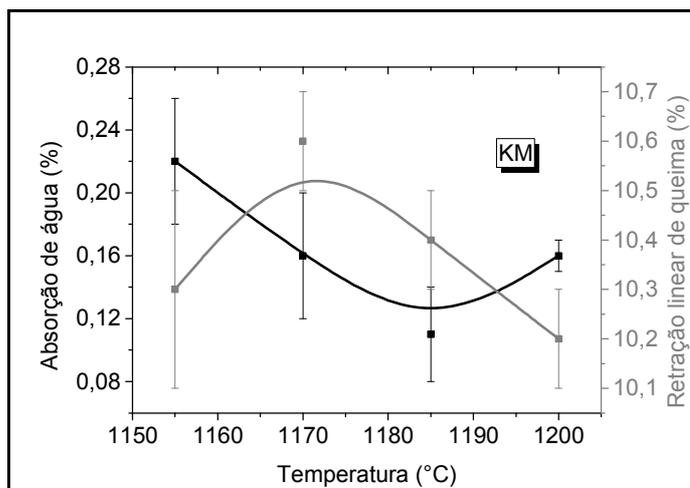


Figura 4.5 Curva de gresificação da massa KM.

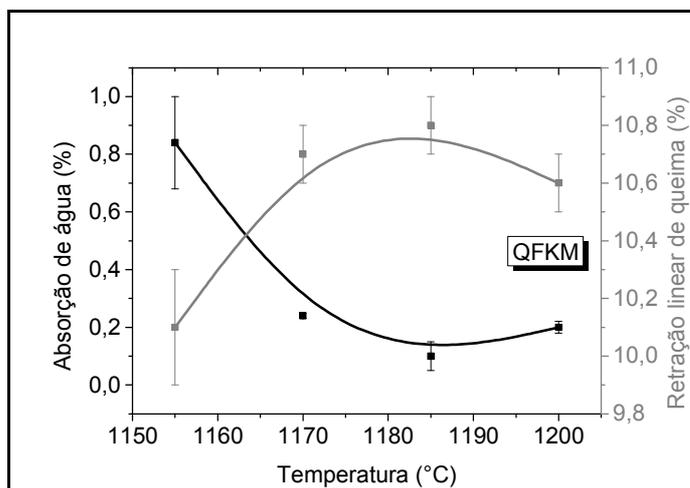


Figura 4.6 Curva de gresificação da massa QFKM.

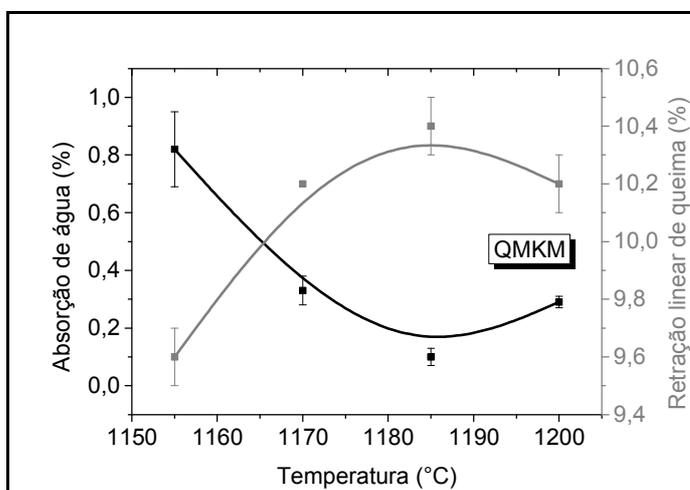


Figura 4.7 Curva de gresificação da massa QMKM.

A temperatura de máxima densificação das massas estudadas variou entre 1175 e 1195°C. A T_{md} corresponde à temperatura em que a peça experimenta a maior retração após a queima, em termos técnicos a máxima retração equivale ao mínimo volume de poros que uma determinada peça pode alcançar, a partir da qual aumentos posteriores de temperatura provocam expansão dos gases aprisionados no interior dos poros diminuindo a contração. Nesse sentido, a particular importância da T_{md} em peças de porcelanatos é devido à exigência de valores de absorção de água inferiores a 0,10% (no caso dos porcelanatos técnicos) e no fato de que a absorção de água não leva em consideração os poros fechados, os quais podem prejudicar algumas características técnicas do produto, como por exemplo, a resistência mecânica e a resistência ao manchamento [51, 78]. A variação do volume de poros fechados foi relativamente significativa, como se pode observar através da Tabela 4.5. As massas KM e QFKM apresentaram as resistências mecânicas mais baixas, sendo que, no caso da QFKM, essa característica pode ser uma consequência de sua maior porosidade. Não se deve esquecer que outros fatores também influenciam a resistência mecânica após a queima, como por exemplo, o volume de mulita secundária formada que reforça a microestrutura da peça [65, 79].

Tabela 4.5 Características físicas das peças queimadas na T_{md} .

Propriedade	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (±)
T_{md} (°C)	1185	1195	1190	1175	1185	1185	2
AA (% massa)	0,01	0,01	0,17	0,08	0,08	0,16	0,02
PA (% vol.)	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,4	0,1
PF (% vol.)	6,6	4,4	3,4	4,7	6,8	5,0	0,1
PT (% vol.)	6,7	4,5	3,8	4,9	7,0	5,4	0,1
PE ($g \cdot cm^{-3}$)	2,652	2,600	2,571	2,592	2,647	2,601	0,005
D_q ($g \cdot cm^{-3}$)	2,475	2,482	2,473	2,465	2,463	2,460	0,005
MRF (MPa)	61	62	57	55	55	60	3

vol. = volume

Os efeitos da substituição de 10% dos feldspatos grosseiros utilizados na composição padrão STD apresentaram-se nas formulações de acordo com o esperado com relação ao comportamento de queima, avaliado através da T_{md} , (Tabela 4.5). Quando o feldspato foi substituído por quartzo como no caso das massas QF e QM, a diminuição da quantidade de fundente exigiu uma elevação na temperatura máxima e, para o caso de quartzo de granulometria fina, esse incremento é maior em relação ao quartzo micronizado. A utilização do feldspato micronizado (KM) contribuiu para o aumento da cinética da reação por meio do aumento da energia superficial resultando em diminuição significativa da T_{md} . Como esperado, nenhuma variação significativa na T_{md} foi registrada para as substituições combinadas de quartzo de granulometria fina ou micronizada com o feldspato potássico micronizado (QFKM e QMKM).

Além da variação na T_{md} , todas as amostras apresentaram elevadas densidades após a queima e a faixa de variação foi bem pequena (de 2,46 a 2,48 g.cm⁻³). Com relação à porosidade residual quase todos os poros foram fechados ficando aproximadamente entre 4 e 7%, como se observa na Tabela 4.5.

As massas obtidas foram analisadas quanto à composição química por fluorescência de raios X, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.6. Pode-se dizer que as diferenças mais significativas estão de acordo com as substituições realizadas e se encontram nos teores de sílica, alumina e nos elementos alcalinos, o que deve refletir nos resultados de deformação piropiástica.

Determinadas as características das massas formuladas, prosseguiu-se com os ensaios para avaliar o comportamento de deformação, de modo que na próxima seção estão inseridos: a apresentação, análise e interpretação dos resultados obtidos por dois métodos diferentes.

Tabela 4.6 Composição química das peças queimadas de cada formulação.

Óxidos (% em massa)	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (±)
SiO ₂	66,98	69,42	69,42	66,10	67,75	67,75	0,25
Al ₂ O ₃	22,44	21,25	21,25	23,11	22,18	22,18	0,20
Na ₂ O	3,39	2,68	2,68	2,98	2,83	2,83	0,02
K ₂ O	0,70	0,63	0,63	1,79	1,21	1,21	0,02
MgO	1,89	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	0,02
CaO	1,35	1,05	1,05	1,06	1,06	1,06	0,02
Fe ₂ O ₃	0,85	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,02
TiO ₂	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,01
ZrO ₂	2,06	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	0,02
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01

d.p. = desvio padrão

4.1.3 Determinação do comportamento de deformação piropiástica por dois métodos distintos

O objetivo desta parte do trabalho foi avaliar os possíveis métodos para determinação do comportamento de deformação durante a queima tanto para validação dos resultados, bem como para considerar o mais adequado para a execução da segunda etapa do estudo em que se avalia a deformação piropiástica em porcelanatos produzidos por via seca.

Na Tabela 4.7 podemos visualizar os resultados do comportamento de deformação avaliados pelos dois métodos descritos anteriormente: flexão e flexímetro ótico. O ensaio de flexão foi efetuado em corpos de prova queimados sobre apoios na T_{md} e fornece valores de índice de piropiasticidade (IP), já o ensaio realizado no flexímetro ótico proveu valores de taxa de máxima deflexão (δ_{max}), a partir da qual foi calcularam-se as viscosidades uniaxiais (E_p). Ambos os ensaios utilizam o mesmo princípio de deformação em que os corpos de prova são apoiados apenas em suas extremidades a distâncias

conhecidas, sendo que a principal diferença entre os métodos é a forma de medida, pois o flexímetro avalia a deformação ao longo de todo o processo de queima e utiliza um sistema ótico, enquanto no método de flexão as medidas são efetuadas após a queima e calculadas através da Equação 2.6 apresentada anteriormente. Na Figura 4.8 podemos observar a coerência entre os resultados obtidos por diferentes métodos: o índice de piroplasticidade aumenta na mesma proporção em que se diminui a viscosidade uniaxial, ao passo que a tendência da taxa de deflexão é de aumentar paralelamente ao IP.

Tabela 4.7 Comportamento de deformação piropiástica caracterizado por dois métodos diferentes.

Características	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
IP [$\text{cm}^{-1} (10^{-5})$]	9,5	8,4	7,8	9,1	8,6	7,4	0,1
E_p (MPa·s)	199	224	238	202	217	252	4
δ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	17,6	12,4	11,6	20,2	13,5	14,2	0,3

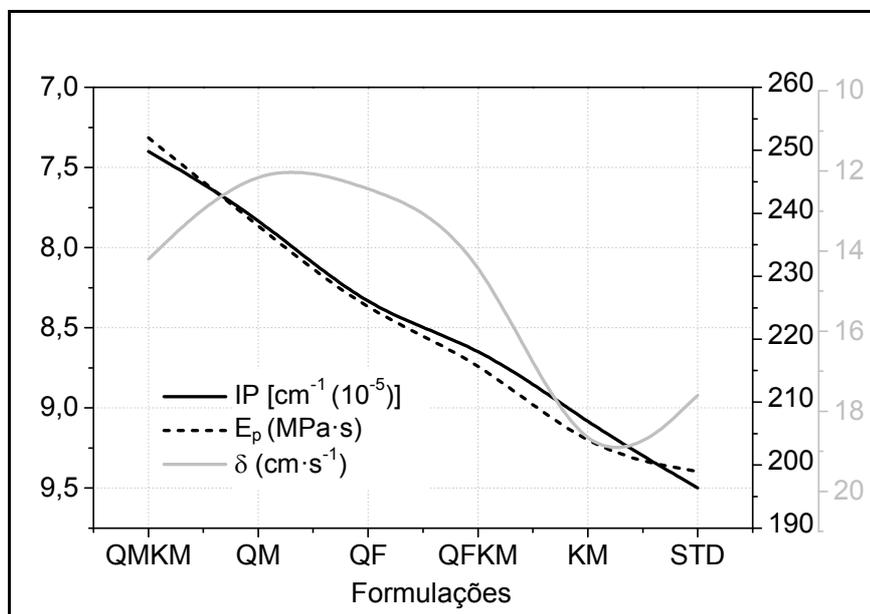


Figura 4.8 Comportamento de deformação piropiástica determinado por diferentes métodos.

No ensaio de flexão para determinação do IP, os corpos de prova são queimados na temperatura de máxima densificação que é específica para cada

massa formulada e, portanto, podem variar. Sabe-se que o aumento da temperatura conduz a uma diminuição da viscosidade, no entanto, não se observa correlação entre a T_{md} e o IP entre as massas avaliadas, o que já era esperado, tendo em mente que as composições se diferenciam entre si química e fisicamente e por isso exigiram temperaturas diferentes para atingir a máxima densificação.

O ensaio de flexão fornece dados de quanto a peça se deforma quando queimadas em temperaturas específicas para cada massa levando em consideração não apenas o ciclo de queima rápido (aproximadamente 45 minutos), mas também todos os fatores que possam interferir na deformação como espessura e distância entre os apoios e, portanto, sob condições padronizadas.

O flexímetro ótico, embora opere em condições diferentes do ensaio de flexão (taxa de aquecimento mais lentas, $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura fixa de 1205°C), apresentou resultados equiparáveis ao índice de piroplasticidade. Sendo assim, ambas as técnicas podem ser consideradas confiáveis para o estudo em questão e, para o desenvolvimento da segunda etapa do trabalho, onde foram estudadas as variáveis determinantes na deformação piropiástica em porcelanatos produzidos por via seca, foi utilizado o ensaio de flexão por ser de simples execução e devido ao ciclo de queima mais condizente com o atualmente praticado industrialmente.

4.1.4 Caracterização das peças queimadas na T_{md}

As peças utilizadas nos ensaios de determinação do índice de piroplasticidade foram caracterizadas: química, mineralógica e fisicamente, no intuito de explicar os comportamentos resultantes de deformação bem como da sinterização na máxima temperatura. Desse modo, estão apresentados nesta seção a identificação e quantificação das fases formadas, a composição química das massas e algumas características das fases líquidas em

temperaturas específicas. Posteriormente, as discussões estão ponderadas em diferentes tópicos.

Na Tabela 4.8 estão apontadas as fases formadas após a queima na T_{md} , as quais foram identificadas e quantificadas pelo método de RIR-Rietveld. A composição química da fase líquida, bem como algumas de suas propriedades a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas estão expostas nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4.8 Identificação e quantificação das fases formadas após a queima.

Fases (%)	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
Quartzo	17,0	21,0	17,0	14,0	18,0	16,0	0,5
Mulita	13,0	12,0	11,0	11,0	13,0	12,0	0,5
Feldspato	2,0	2,5	2,0	2,0	2,5	3,0	0,25
Silicato de Zr	3,0	2,5	2,0	3,0	2,5	2,0	0,25
Fase vítrea	65,0	62,0	68,0	70,0	64,0	67,0	1,0

Tabela 4.9 Composição química estimada da fase vítrea.

Óxidos (%)	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
SiO ₂	67,7	68,7	69,7	66,7	68,2	68,3	0,5
TiO ₂	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,1
ZrO ₂	0,0	0,4	0,8	0,0	0,4	0,9	0,1
Al ₂ O ₃	19,6	19,7	19,1	21,2	19,4	19,4	0,3
Fe ₂ O ₃	1,3	1,4	1,2	1,2	1,3	1,3	0,2
MgO	2,9	2,8	2,5	2,5	2,7	2,6	0,2
CaO	2,1	1,7	1,6	1,5	1,7	1,6	0,2
Na ₂ O	4,9	3,9	3,6	3,9	4,0	3,7	0,2
K ₂ O	1,1	1,0	0,9	2,6	1,9	1,8	0,1

Tabela 4.10 Propriedades físicas estimadas da fase líquida / vítrea.

Características	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
Visc. na T_{md} (kPa·s) (Lakatos)	4,75	4,77	4,80	4,97	4,78	4,81	0,02
Visc. na T_{md} (\log_{10} , Pa·s) (Giordano)	4,55	4,72	5,02	4,83	4,79	4,94	0,02
Ponto de escoamento Visc.: $\log_{10}=4$ ($^{\circ}\text{C}$)	1192	1221	1231	1216	1210	1222	2
Ponto de amolecimento Visc.: $\log_{10}=6,6$ ($^{\circ}\text{C}$)	911	931	937	924	921	930	2
Densidade a $T_{ambiente}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,441	2,435	2,431	2,441	2,439	2,442	0,005
Tensão superficial a T_{md} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$)	357	356	354	357	354	354	1

visc. = viscosidade

4.1.4.1 Efeito da variação da composição (substituições) sobre a proporção entre as fases formadas

Como pode ser visto na Tabela 4.8, a fase majoritária presente após a queima na T_{md} é a fase vítrea (variando entre 62 a 70%), e as principais fases cristalinas presentes são o quartzo (14 a 21%) e a mulita (11 a 13%). Em menores proporções também estão presentes feldspato e silicato de zircônio. As variações entre as proporções das fases em relação à STD são coerentes com as substituições realizadas.

O quartzo presente após a queima na amostra STD equivale ao aporte deste componente presente naturalmente nas matérias-primas utilizadas, principalmente argilas. As demais formulações, exceto KM, apresentam o quartzo como componente individual adicionado à composição das massas e também como aporte natural. Assim, comparando-se o volume das fases presentes após a queima em QF e QM em relação à STD, fica evidente o efeito da granulometria. Embora QF e QM apresentem em sua formulação inicial

exatamente os mesmos componentes, após a queima o volume de quartzo residual em QF é maior e de fase vítrea menor. Em contrapartida, a massa QM apresenta o volume de quartzo e fase vítrea igual e maior, respectivamente, à massa STD. Isso sugere que o quartzo micronizado adicionado praticamente dissolveu-se completamente na fase líquida resultando em maior volume desta. Além de explicar o aumento no conteúdo de fase vítrea (Tabela 4.8), observado também pela composição química da fase vítrea com maior conteúdo do óxido de silício (Tabela 4.9), esse comportamento também explica a maior viscosidade das fases líquidas na T_{md} e o maior ponto de escoamento da massa QM em relação à STD (Tabela 4.10). Esses resultados estão condizentes com a literatura, pois a dissolução do quartzo nas fases líquidas provoca esses efeitos e está diretamente relacionada com a sua granulometria [63, 64, 80].

O efeito da granulometria é evidente nas massas em que foram utilizadas matérias-primas micronizadas, facilmente visualizado na Figura 4.9, resultando em maior volume de fase vítrea após a queima na T_{md} : QM, KM e QMKM apresentam 68, 70 e 67% de fase vítrea respectivamente, contra 65 e 62% em STD e QF. Esse efeito era esperado, tendo em vista que na sinterização a força motriz para o desenvolvimento das reações é a diminuição da área superficial e, como nos componentes micronizados o número de pontos de contato é elevado, contribui para a cinética da reação [27].

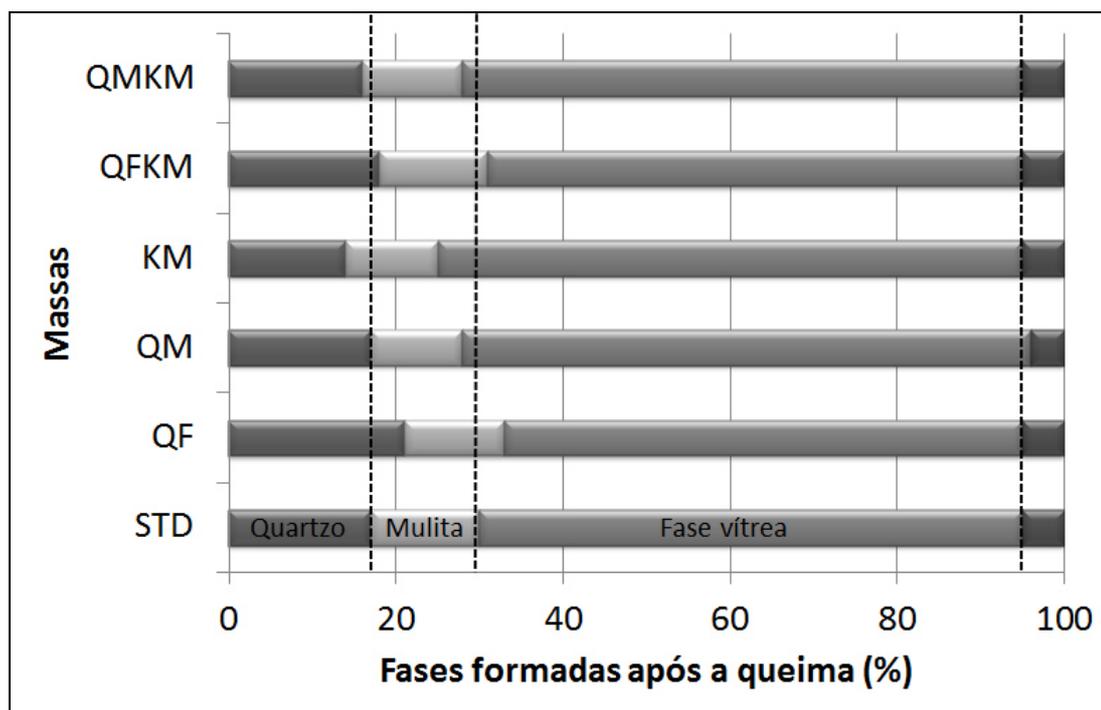


Figura 4.9 Proporções entre as principais fases formadas após queima na T_{md} .

A substituição realizada em KM resultou em uma composição química (Tabela 4.6) coerente com a substituição de matéria-prima realizada, observável pelo seu maior conteúdo em K_2O . A proporção das fases após a queima na T_{md} , também permite concluir alguns aspectos. Essa massa apresenta grande volume de fase vítrea e baixo conteúdo em quartzo. O feldspato, ao atingir sua temperatura de fusão, por ser micronizado, pode ter ocorrido uma rápida transformação de fase com energia suficiente para dissolver os demais componentes, incorporando-os na fase líquida e cooperando com a densificação. A menor temperatura exigida para a máxima densificação em relação às demais massas corrobora com a descrição mencionada.

O objetivo da utilização do feldspato micronizado combinado com o quartzo tanto fino quanto micronizado (massas QFKM e QMKM) foi auxiliar a sinterização, pois sendo o quartzo relativamente inerte durante a queima, incrementa a refratariedade da massa, haja vista o aumento da T_{md} de QF e QM comparado com STD. Além do efeito sobre a sinterização, outro ponto desejado da combinação dessas matérias-primas foi incrementar a solubilidade

da fase sólida, ou seja, aumentar a capacidade do líquido formado pelo feldspato micronizado de dissolver o quartzo. Este efeito, visivelmente representado na Figura 4.9, foi conseguido e, com isso contribuiu para minimizar a deformação piropiástica (Tabela 4.7) através do aumento da viscosidade da fase líquida (Tabela 4.10).

No que se refere às fases formadas, a formulação QFKM apresentou comportamento intermediário entre QF e KM, tendo em vista que o quartzo utilizado na substituição era de granulometria fina, sua proporção como fase presente após a queima aumentou e houve ligeira diminuição da fase vítrea em relação à STD. Já a composição QMKM apresentou resultados médios entre a QM e KM, pois o quartzo micronizado utilizado nesse caso acrescentou volume à fase líquida ao se dissolver na mesma (Figura 4.9).

As demais fases cristalinas encontradas – mulita, silicato de zircônio e feldspato – são pouco afetadas pelas mudanças das composições, já que as variações observadas estão próximas à incerteza experimental. Outrossim, os precursores da mulita (caulinita presente em argilas e no próprio caulim) e do silicato de zircônio (zirconita) entram nas formulações nas mesmas proporções iniciais para todas as massas e, por esse motivo, observa-se uma faixa estreita de variação entre essas fases presentes após a queima.

4.1.5 Identificação das principais variáveis que afetam a deformação piropiástica

De acordo com a literatura, foram apontadas três principais variáveis que podem afetar o comportamento da peça durante a queima no que diz respeito à deformação piropiástica:

- A densidade da peça, a qual estabelece o volume disponível para acomodar as fases líquidas;
- A quantidade de fases líquidas que se formam durante a queima, e;
- A natureza das fases líquidas, ou seja, suas características como viscosidade e tensão superficial.

Assim, o objetivo deste subitem foi buscar nos resultados obtidos correlações entre densidade a verde, volume e natureza da fase líquida e o índice de piroplasticidade no intuito de apontar as variáveis que mais interferem na deformação em composições típicas de porcelanatos produzidos similarmente às condições atuais de fabricação. Desse modo, as discussões foram desenvolvidas por meio de gráficos elaborados a partir dos resultados apresentados na seção 4.1.4.

4.1.5.1 Efeito da densidade aparente da peça antes da queima sobre o índice de piroplasticidade

A densidade da peça a verde estabelece uma relação linear com o volume de poros, como se observa na Figura 4.10a). Tais poros devem ser preenchidos durante a queima para reduzir consideravelmente a porosidade e, conseqüentemente, atingir a baixa absorção de água requerida pela norma ABNT NBR 15463. Quanto maior a densidade da peça antes da queima, menos rearranjos entre as partículas, menor é a quantidade de poros que precisam ser eliminados durante a queima para atingir alta densificação e, conseqüentemente, maior é a densidade da peça após a queima devido ao menor volume de poros residuais [8, 81]. Podemos visualizar na Figura 4.10b) o gráfico relacionando as densidades antes e após a queima das massas estudadas neste trabalho e, embora a massa QMKM desvie bastante da regra geral, é possível observar uma tendência em concordância com o estudado na literatura. A distribuição do tamanho de partículas, a densidade dos componentes da massa, a cinética da sinterização e as fases presentes após a queima, bem como a proporção entre as mesmas, podem explicar os desvios encontrados, mesmo porque tratam-se de diferentes composições de massas e não a mesma massa compactada em diferentes pressões.

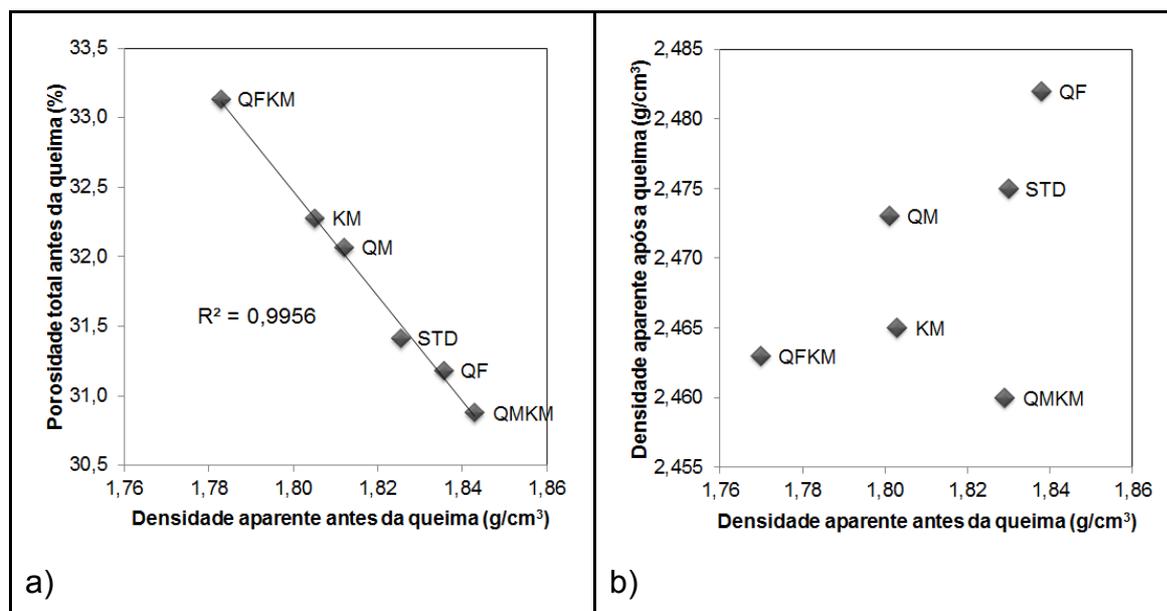


Figura 4.10 Relação entre densidade aparente antes da queima e: a) porosidade total antes da queima e b) densidade aparente após a queima.

É desejável obter um elevado grau de compactação da peça crua, por esse motivo os porcelanatos são compactados a altas pressões, geralmente entre 350 e 450 Kg.f/cm², e no caso deste trabalho, as massas foram compactadas a uma pressão fixa, 450 Kg.f/cm², visando contemplar as condições atuais da fabricação de porcelanatos.

No que diz respeito à densidade da peça e o índice de piroplasticidade visualizado graficamente através da Figura 4.11, não se observou correlação entre essas variáveis, o que já era esperado tendo em vista que as variações na densidade podem depender de fatores além da compacidade da peça, como por exemplo, variações nas composições químicas, mineralógicas e na distribuição de tamanho das partículas. Tais fatores são impossíveis de tratar isoladamente e, conseqüentemente, outras correlações são necessárias para o estudo das principais variáveis que contribuem para a deformação piropástica.

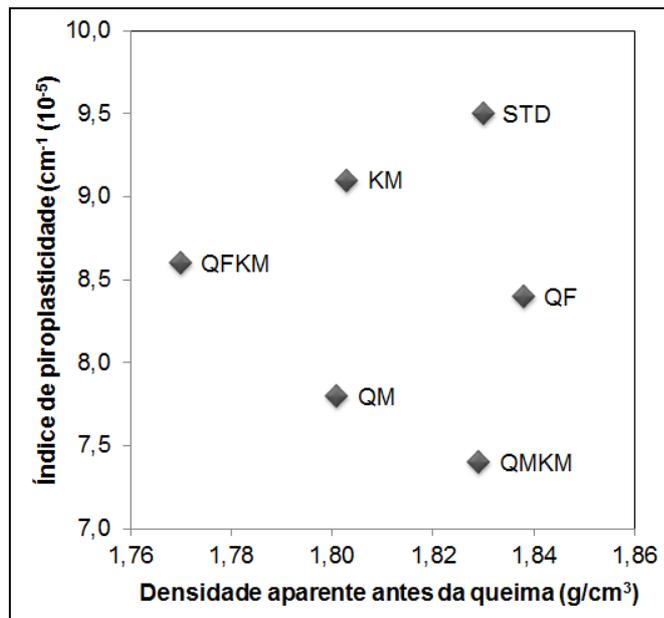


Figura 4.11 Efeito da densidade da peça antes da queima sobre o índice de piroplasticidade.

Muito embora no caso específico deste trabalho não se obteve correlação entre densidade e IP, para o caso de uma determinada massa compactada em diferentes pressões, obtendo assim diferentes densidades, é esperado que se estabelecesse uma relação inversa com o índice de piroplasticidade, ou seja, quanto maior a pressão, maior a densidade e menor a deformação piroplástica e isso ocorreria devido à exigência de temperaturas mais elevadas para que se atinja a densificação desejada, maior rearranjo entre as partículas e maior quantidade de fases líquidas.

4.1.5.2 Efeito do volume de fases líquidas sobre o índice de piroplasticidade

A Figura 4.12 correlaciona o volume da fase vítrea com o índice de piroplasticidade a partir de dados extraídos das Tabelas 4.8 e 4.7 respectivamente. Muito embora pela literatura não esteja clara a relação entre quantidade de fases líquidas e deformação piroplástica, parece lógico inferir que maior volume de fase líquida leve à maior deformação, observa-se que,

para os dados obtidos no presente trabalho, tais variáveis não estão diretamente relacionadas.

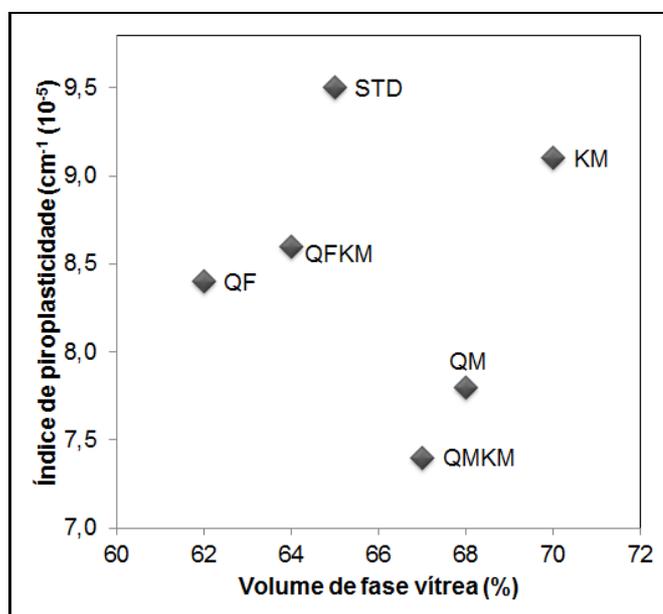


Figura 4.12 Efeito da quantidade de fase vítrea sobre o índice de piroplasticidade.

Além disso, a quantidade total de fundente utilizada nas composições iniciais de cada massa não resultou em proporcionalidade na quantidade final de fase vítrea formada após a queima. Observa-se na Figura 4.13 que, por exemplo, a formulação QM com um total de 42% de fundente obteve após a sinterização 68% de fase vítrea e, em contrapartida, a massa STD que inicia sua formulação com 52% de fundente total totalizou apenas 65% de fase vítrea após a queima. Isso era esperado, pois o volume de fase vítrea formado após a queima depende, além da quantidade de fundente utilizado na massa, também dos componentes que se dissolveram e/ou se incorporaram às fases líquidas durante a sinterização.

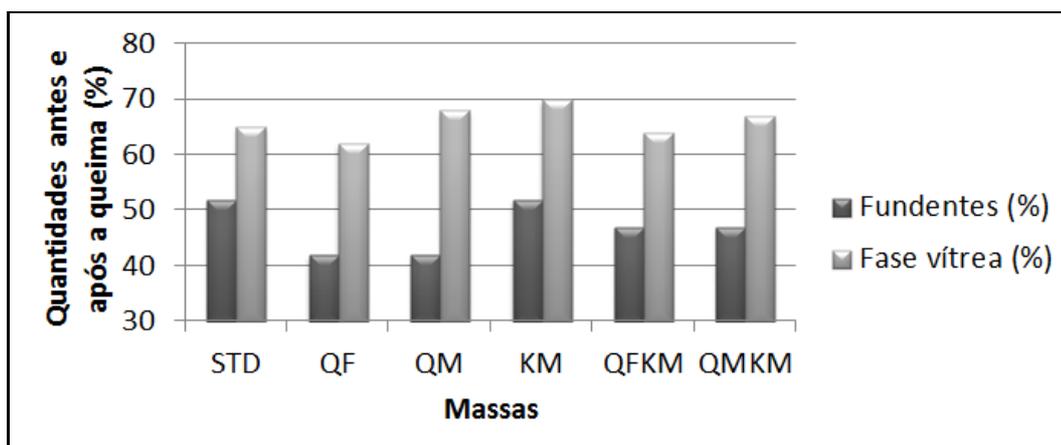


Figura 4.13 Relação entre a quantidade de fundente utilizada na formulação de cada massa e a proporção de fase vítrea presente após a queima na T_{md} .

A amostra KM apresentou em sua proporção de fases presentes após a sinterização a maior quantidade de fase vítrea. A escolha do caráter potássico do feldspato nessa formulação teve como objetivo a formação de fase líquida de alta viscosidade que contribuísse na diminuição da deformação. Como esperado, a viscosidade da fase líquida na T_{md} atingiu valor bastante elevado ($4,97 \log_{10} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, Tabela 4.10), de fato, foi o maior valor encontrado, o que não garantiu um índice de piroplasticidade baixo.

Nos estudos de deformação piropástica em louças de mesa apresentado na revisão bibliográfica, a deformação ocorre em três estágios: praticamente nula no primeiro, no segundo ocorre a maior parte da deformação e, por fim, no terceiro estágio ocorre uma redução da taxa de deformação. No estágio 3 a taxa de deformação é muito baixa devido a vários fatores: diminuição da mobilidade da fase líquida, pois a peça já retraiu, aumento da viscosidade da fase líquida em decorrência da dissolução do quartzo e formação de fases cristalinas como, por exemplo, a mulita.

No caso da massa KM, é muito possível que o volume de fase líquida em conjunto com a velocidade da reação e rearranjo das partículas tiveram papel fundamental na deformação. De fato, se observa a maior taxa de deflexão (Tabela 4.7) na massa KM, indicando um rápido rearranjo entre as partículas e promovendo deformação como no estágio 2 descrito por Airey e Birtles [56]. Além disso, a viscosidade uniaxial da massa KM apresentou valor

próximo de STD (202 e 199 MPa.s, respectivamente) ambas com IP muito próximos. Assim, a fase líquida, embora com viscosidade elevada, apresentava muita mobilidade devido à presença de poros a serem preenchidos. A presença de sólidos em contato com líquido gera forças de capilaridade devido à tensão superficial entre os componentes que, aliada ao poder lubrificante do líquido, gera forças atrativas intensas resultando no rápido rearranjo, contração e densificação [27]. A cinética descrita é responsável pela alta deformação no segundo estágio [56].

De fato, a substituição dos feldspatos por quartzo foi realizada com o objetivo de antecipar o terceiro estágio de deformação, pois o aumento da dissolução do quartzo na fase líquida através da diminuição da granulometria promove o aumento da viscosidade dessa fase reduzindo a deformação. Esse efeito é bem evidente ao avaliarmos as massas QF e QM, onde respectivamente ocorrem: diminuição da quantidade de quartzo presente após a queima (indicando maior dissolução de quartzo na fase líquida na massa QM, Tabela 4.8), aumento da viscosidade na T_{md} (Tabela 4.10) e diminuição do IP (Tabela 4.7).

4.1.5.3 Efeito da natureza das fases líquidas sobre o índice de piroplasticidade

Para caracterizar a natureza das fases líquidas foram utilizados os dados apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.10.

Como pode ser visualizado na Figura 4.14, há uma boa correlação entre as viscosidades das fases líquidas na T_{md} , sendo que quanto maior a viscosidade menor o índice de piroplasticidade. Também, quanto maior a temperatura no ponto de escoamento das fases líquidas (temperatura na qual a viscosidade atinge o valor de $\log_{10} = 4$ KPa.s), menor o IP, essa correlação pode ser visualizada graficamente na Figura 4.15. Outra característica da fase líquida é a tensão superficial que, ao contrário das demais, aumenta com o aumento do IP, Figura 4.16.

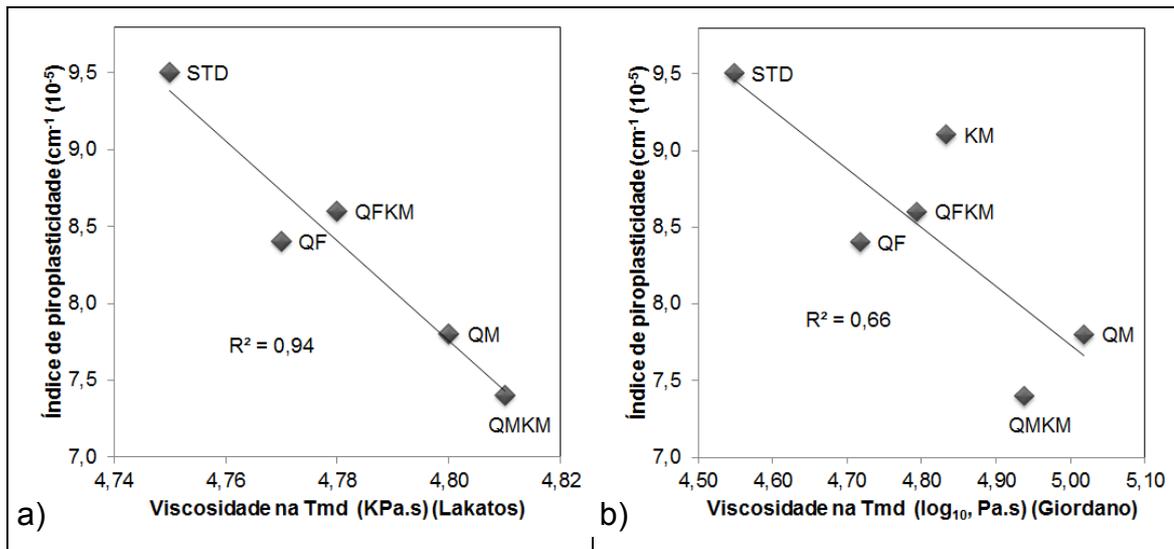


Figura 4.14 Efeito da viscosidade da fase líquida na T_{md} sobre o índice de piroplasticidade segundo a) Lakatos, exceto os resultados da composição KM e b) Giordano.

É importante mencionar que a Figura 4.14a) não contém o resultado da composição KM porque a mesma desvia muito da tendência geral: apresentou alta viscosidade das fases líquidas na T_{md} e também elevado índice de piroplasticidade. Segundo a literatura [63] a proporção entre os óxidos de sódio e potássio presente no feldspato afeta as propriedades das fases líquidas formadas, ou seja, quanto maior o conteúdo de sódio, menor a viscosidade quando comparado com o líquido formado a partir da fusão de um feldspato potássio. Na Tabela 4.11 está contemplada a relação Na_2O / K_2O presente na peça como um todo bem como isoladamente na matriz vítrea, de acordo com os dados extraídos das Tabelas 4.6 e 4.9, respectivamente. O cálculo da relação Na_2O / K_2O mostra que a massa KM apresenta o menor valor e, podemos compara-la com a massa STD, pois a quantidade total de fundente inicial utilizado foi a mesma para ambas, justificando o alto valor de viscosidade em KM. Além disso, ainda devemos observar a quantidade inicial de quartzo, em que as amostras STD e KM praticamente se igualam na quantidade de partida (Tabela 4.6) e, após a sinterização, a massa KM apresenta menos quartzo do que a STD (Tabela 4.8), indicando maior dissolução do mesmo contribuindo para a maior viscosidade da fase líquida. Apesar da elevada

viscosidade, o IP revelou-se igualmente alto na massa KM, contrariando a tendência geral. Portanto, o alto valor de IP, nesse caso, deve ser avaliado concomitante a outras questões, como já discutido anteriormente. Assim, a maior quantidade de fase líquida gerada em temperatura inferior às demais pode ter sido o fator decisivo para a deformação [79].

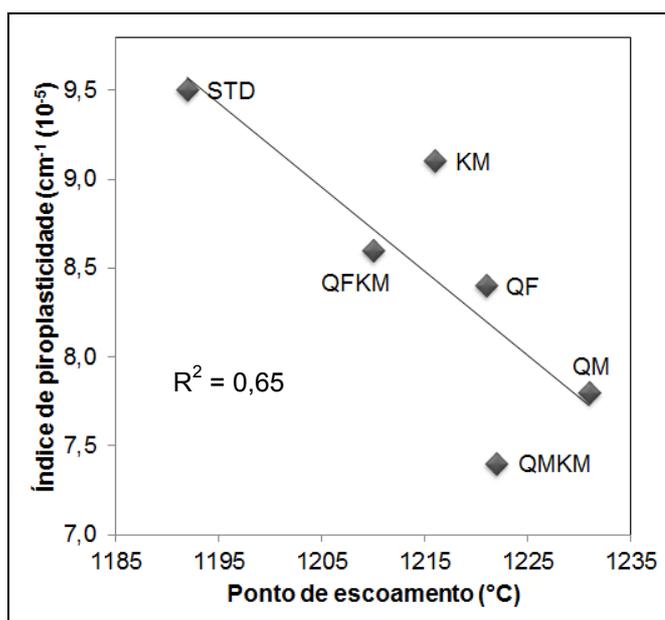


Figura 4.15 Efeito do ponto de escoamento da fase líquida sobre o IP.

Tabela 4.11 Relação molar Na₂O / K₂O para cada composição

Formulações	STD	QF	QM	KM	QFKM	QMKM
Massa (%)	7,3	6,5	6,5	2,5	3,5	3,5
Fase vítrea (%)	6,8	5,9	6,1	2,3	3,2	3,1

Embora os resultados de composição química estimada da fase vítrea (Tabela 4.9) aponte menor quantidade de SiO₂ em KM, contradizendo os pontos discutidos anteriormente, é importante lembrar que essas medidas são determinadas por técnicas diferentes: fluorescência de raios X para composição química das peças queimadas na T_{md}, RIR-Rietveld para determinar a proporção entre as fases cristalinas e modelo de aditividade no cálculo da composição química estimada da fase vítrea.

Também com relação à composição química estimada da fase vítrea observa-se maior quantidade de alumina na amostra KM, o que novamente contribui para a maior viscosidade durante a queima.

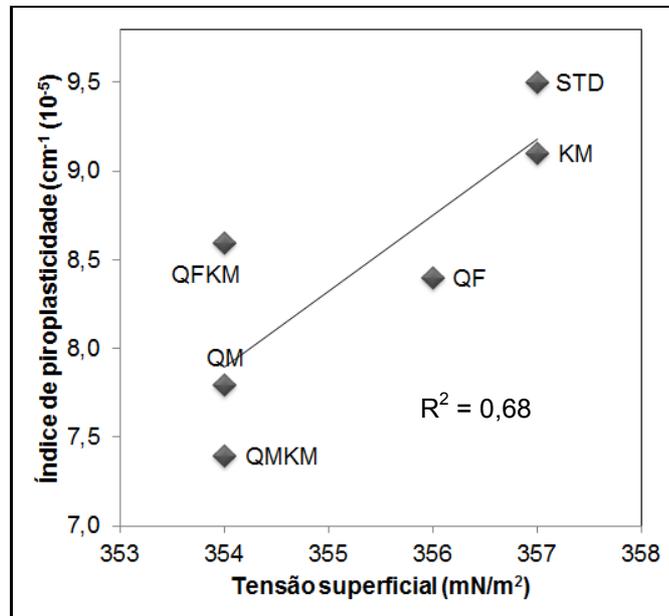


Figura 4.16 Efeito da tensão superficial sobre o IP.

Poder-se-ia intuitivamente pensar que tensão superficial elevada poderia contribuir para a diminuição da deformação piropiástica, já que tensão superficial alta implica em menor capacidade de molhamento e menor susceptibilidade à incorporação de componentes pela fase líquida. No entanto, esses fatores podem resultar em uma sinterização com cinética menos favorecida. Assim, se a sinterização é dificultada pela elevada tensão superficial, exige-se mais temperatura para completar a densificação o que, por sua vez, contribuiria com a deformação piropiástica. Ou seja, a tensão superficial contribuiria de forma indireta com a deformação. De fato, para as condições realizadas no presente trabalho, a tensão superficial se correlacionou de modo a contribuir com a deformação piropiástica, como mostra a Figura 4.16.

Essa análise, entretanto, é bastante simplificada considerando-se a dinâmica envolvida nesse sistema multicomponente em que as fases líquidas são, muito possivelmente, formadas a partir de fusão eutética (devido à

presença de talco, Tabela 2.2), ou seja, a quantidade de líquido e a sua taxa de formação dependem, além da taxa de aquecimento, da composição do sistema. A quantidade de líquido presente na estrutura em cada instante é importante, pois determina a taxa de contração, a qual estabelece relação com a deformação piropiástica, já discutido na revisão da literatura. A fase líquida formada ocupará o espaço que antes era ocupada pelo sólido que lhe deu origem e um pouco do volume da porosidade devido à expansão de volume que os sólidos, de um modo geral, sofrem ao se transformar em líquido. A partir daí, passam a atuar as forças de capilaridade resultantes da tensão superficial formada na interface sólido líquido, resultando em um movimento coletivo de partículas que leva à densificação. A distribuição de tamanho de partículas da fase que permanece sólida e a dispersão da fase que se tornou líquida (que depende da tensão superficial) são fatores importantes para aumentar a intensidade da densificação pelo arranjo de partículas.

O tamanho das partículas foi uma das variáveis selecionadas na realização do presente trabalho com o objetivo de modificar as características das fases líquidas ou através do próprio líquido formado e/ou da dissolução das partículas sólidas presente na estrutura. A partir dos resultados até agora apresentados, pode-se dizer que tal objetivo foi atingido com êxito já que a natureza da fase líquida se apresentou como variável fundamental no mecanismo de deformação piropiástica.

4.1.6 Conclusões parciais

Os índices de piropiasticidade das massas estudadas variaram significativamente ($7,4$ a $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), o que permitiu adquirir um melhor entendimento do fenômeno de deformação piropiástica.

Os IP's obtidos para as diversas composições não apresentaram clara correlação com as propriedades físicas das peças como porosidade total e/ou densidade (antes e após a queima).

Para as massas estudadas neste trabalho, a piroplasticidade parece ser mais dependente das características da fase líquida do que do volume da mesma. Em particular a viscosidade à temperatura de máxima densificação e a temperatura do ponto de escoamento, apresentaram correlações inversas com o IP. Esses resultados sugerem que quanto maior a temperatura na qual a fase líquida começa a escoar ou quanto maior a viscosidade da fase líquida na temperatura de máxima densificação, menor será a deformação piroplástica. Essa correlação era esperada, entretanto não havia sido determinada experimentalmente para porcelanatos.

Cabe salientar que é impossível justificar as causas da deformação avaliando-a em apenas um aspecto. O complexo sistema cerâmico multifásico dos porcelanatos desenvolvendo sua microestrutura durante a sinterização sob um regime que, em sua maior parte, é não estacionário justifica a necessidade de uma avaliação ampla e multidirecional para o entendimento das variáveis mais efetivas na deformação piroplástica. Entende-se por essa razão que a deformação piroplástica trata-se de um fenômeno de variáveis não isoladas.

Os resultados sugerem que a granulometria das matérias-primas não plásticas determina se as mesmas permanecerão como grãos cristalinos na microestrutura após a queima ou serão dissolvidos e se incorporarão à fase líquida, alterando assim a composição da mesma e, conseqüentemente, seu comportamento durante a queima. Nesse sentido, os resultados obtidos sugerem que o emprego de matérias-primas não plásticas que quando dissolvidas na fase líquida aumentam sua viscosidade à temperatura de máxima densificação, deve contribuir para a redução do índice de piroplasticidade. Assim, para facilitar sua dissolução na fase líquida sugere-se o emprego de componentes micronizados e/ou que apresentem naturalmente elevada área superficial.

4.2 Segunda etapa: Porcelanatos produzidos por via seca em comparação com a via úmida e sua relação com a deformação piropoplástica

O principal objetivo dessa etapa foi apontar se a deformação piropoplástica em porcelanatos produzidos por via seca constitui em barreira tecnológica quando comparada com massas processadas por via úmida, além de avaliar comparativamente o comportamento das massas durante a sinterização.

Essa etapa foi subdividida em cinco partes e, ao final, estão incluídas as conclusões parciais. Para todos os resultados apresentados, foram realizadas comparações entre as duas rotas de processamento, incluindo assim, através de visualização gráfica os resultados já apresentados. Desse modo, foi possível apontar as diferenças inerentes no comportamento obtido a partir de massas produzidas pelas diferentes rotas e suas consequências para a deformação piropoplástica. A princípio estão expostos os resultados da caracterização antes da queima, cujas diferenças entre as rotas são marcantes. Logo em seguida estão expostos os diferentes comportamentos durante a sinterização, para então avaliar as consequências sobre a deformação piropoplástica. Sendo assim, nos próximos subitens encontram-se as características das peças queimadas na T_{md} e, por fim, uma avaliação minuciosa da microestrutura das peças queimadas.

4.2.1 Caracterização das massas antes da queima

As massas selecionadas para essa etapa do trabalho foram: STD, KM, QFKM e QMKM. O critério para a determinação dessas massas foi os diferentes valores de IP. Assim, KM apresentou a maior tendência à deformação piropoplástica depois da massa padrão STD (IP = 9,5 e $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente), ao passo que QMKM resultou na menor tendência e QFKM, um valor intermediário (IP = 7,4 e $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente). O objetivo foi

verificar se tal variação nos valores de índice de piroplasticidade se repete para a rota de processamento via seca.

Após a dosagem dos componentes, foi utilizado moinho de bolas de laboratório para a realização da moagem de cada composição sem adição de água. O tempo exigido para obtenção de resíduo retido em peneira ASTM # 325 (abertura de 45 μm) dentro da faixa esperada foi superior quando comparado com o método de via úmida, sendo de 25 minutos para as cargas de 500 gramas. Isso já era esperado, tendo em vista que a utilização de água e defloculante facilitam a dispersão e moagem. Os resultados dos teores de resíduo analisado em cada massa processada por via seca estão apresentados na Tabela 4.12. A moagem representa uma etapa importante no processamento de revestimentos cerâmicos, pois promove a intimidade de mistura entre os componentes da massa e o aumento da área superficial, que interferem na reatividade durante a queima.

Tabela 4.12 Resíduo retido em peneira de abertura 45 μm .

Amostras	Resíduo retido em # 325 (%)
STD	0,21
KM	0,34
QFKM	0,50
QMKM	0,12

Além da faixa de resíduo retido em peneira ASTM # 325, outro objetivo da moagem foi aproximar tanto quanto possível a curva de distribuição granulométrica em relação às massas moídas por via úmida, o que foi verificado através de análise em sedígrafo para distribuição por tamanho de partículas (Figura 4.17 e Tabela 4.13) das massas STD's preparadas por ambos os métodos. A faixa de distribuição granulométrica determina, por exemplo, a compacidade, característica relacionada ao comportamento antes da queima. Pode-se dizer que a massa padrão preparada por via seca ficou ligeiramente mais grosseira do que a preparada por via úmida, facilmente visualizado na Figura 4.17 e também ao observar os valores de D_{50} , superior

para STD via seca. A porcentagem de partículas finas (inferiores a 10 e 1 μm) são maiores na massa de via úmida, como pode ser verificado na Tabela 4.13.

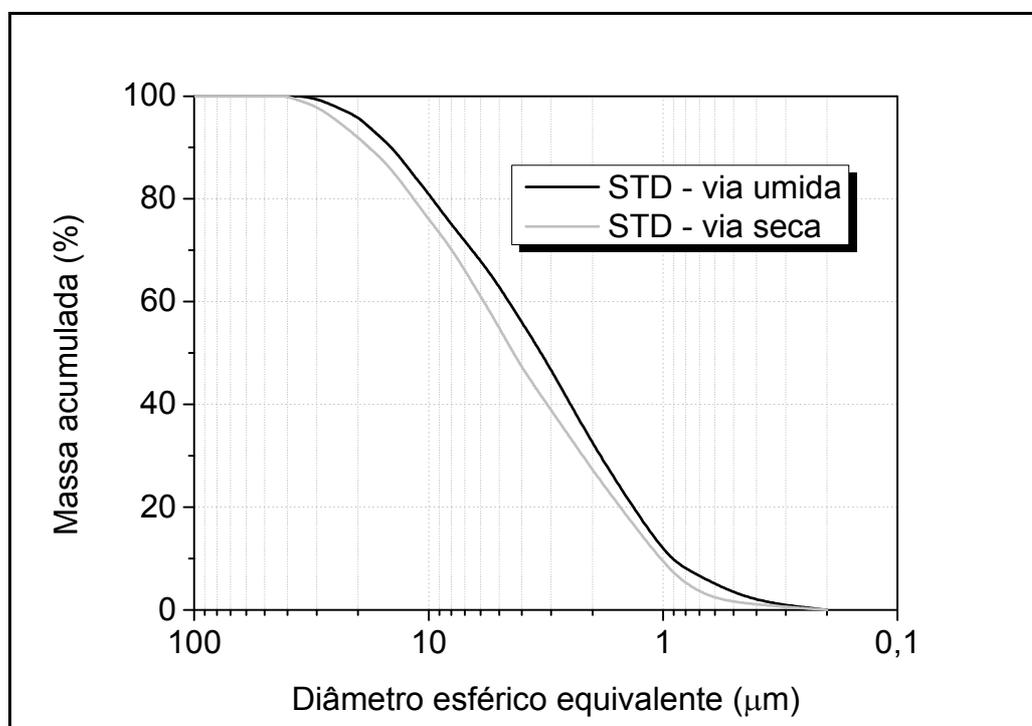


Figura 4.17 Distribuição por tamanho de partículas das massas STD preparadas pelos dois métodos: via úmida e via seca.

Tabela 4.13 Dados da distribuição por tamanho de partículas das massas STD preparadas pelos dois métodos: via úmida e via seca.

Amostra	D₅₀ (μm)	% < 10 μm	% < 1 μm
STD – Via úmida	3,2	81	11
STD – Via seca	4,2	76	9

Como descrito anteriormente, após a granulação em equipamento Eirich, as unidades foram ajustadas para teores de 9% de água, mais elevados em relação aos pós preparados por via úmida (6,5%), para garantir a deformabilidade dos grânulos. A massa STD via seca foi avaliada com ambas as umidades. Os resultados de densidade aparente antes da queima dos corpos de prova compactados a partir das massas, a resistência mecânica,

bem como a porosidade total estimada dos mesmos estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 Densidade aparente, resistência mecânica e porosidade total dos compactos verdes.

Formulações	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (±)
Densidade (g cm ⁻³)	2,086	2,088	2,033	2,081	2,049	0,02
MRF (Kg.f.cm ⁻²)	42	50	49	45	48	3
PT (%)	21,6	21,5	23,7	21,9	23,1	0,01

As características mencionadas apresentaram valores consideravelmente superiores nas peças preparadas por via seca em comparação com as peças preparadas por via úmida. Comparações podem ser visualizadas nas Figuras 4.18 a 4.20. Esses resultados já eram esperados, pois já havia sido demonstrado em estudos anteriores [3]. Os grânulos obtidos através do sistema de microgranulação são mais densos promovendo densidades elevadas, porosidades mais baixas e, conseqüentemente, altas resistências mecânicas. As diferenças microestruturais dos compactos preparados através dos dois métodos distintos são importantes de se mencionar. Na via seca, os compactos apresentam grânulos de alta densidade e deformabilidade relativamente mais baixa, gerando maior volume de poros intergranulares que são mais difíceis de serem eliminados na densificação. Muito possivelmente a maior compactidade produzida nessas peças resultando em elevado número de pontos de contato é mais efetiva para a resistência mecânica do que o maior volume de defeitos superficiais gerados pela baixa deformabilidade dos grânulos. Os compactos das massas processadas por via úmida apresentam maior volume de poros intragranulares comparados com as massas de via seca, grânulos mais deformáveis gerando microestruturas mais uniformes, porém de compactidade menor [81], sendo que suas porosidades são da ordem de 10% superiores às massas de via seca, resultando resistências mecânicas inferiores. A formulação STD microgranulada contendo 6,5% de umidade, embora tenha apresentado densidade aparente e

porosidade total a verde com valores muito aproximados da mesma formulação com 9,0% de umidade, apresentou a menor resistência mecânica, muito possivelmente devido a defeitos superficiais de maiores dimensões em consequência da menor capacidade de deformação dos grânulos com menor umidade.

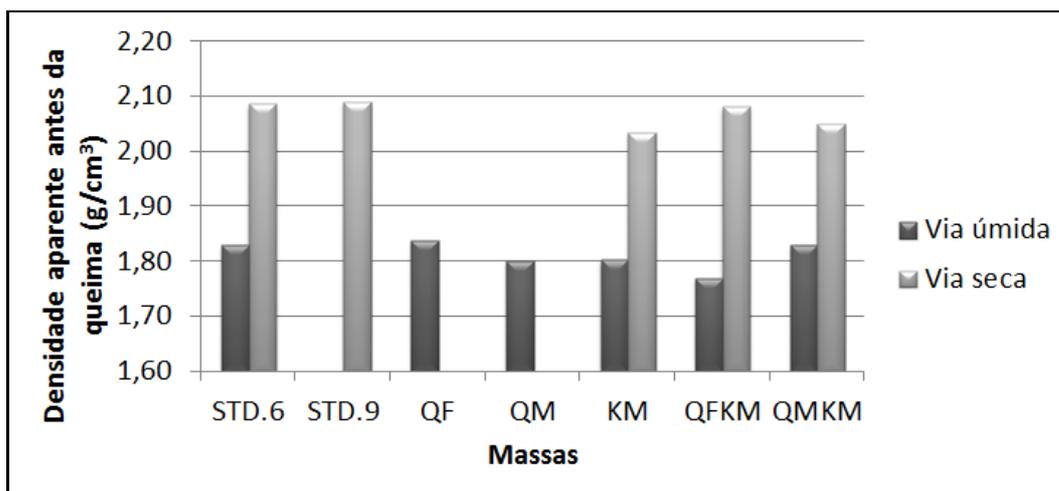


Figura 4.18 Densidade aparente dos corpos de prova antes da queima.

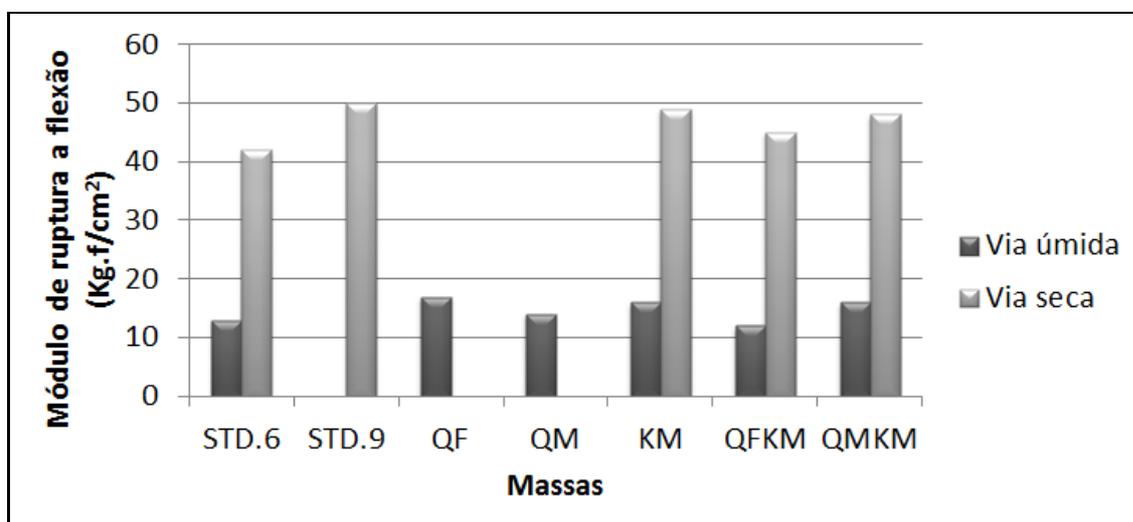


Figura 4.19 Resistência mecânica antes da queima.

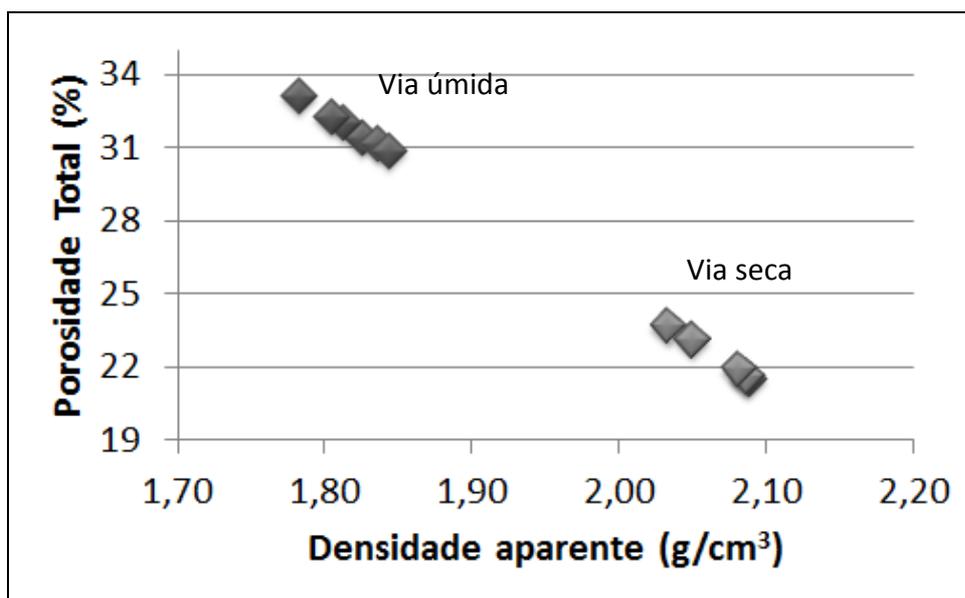


Figura 4.20 Porosidade total das peças em relação à densidade aparente.

4.2.2 Comportamento de diferentes massas durante a sinterização

As massas selecionadas foram então queimadas em quatro diferentes temperaturas para levantamento da curva de gresificação e determinação da temperatura de máxima densificação. Ao mesmo tempo, nessa etapa do estudo, buscou-se avaliar comparativamente o comportamento das massas processadas por ambos os métodos, via úmida e via seca.

A Tabela 4.15, bem como os gráficos apresentados nas Figuras 4.21 a 4.24, exibem os resultados obtidos de absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas. De um modo geral, observa-se que as massas de via seca iniciam a curva com absorção de água mais elevada em relação às massas de via úmida, exceto para a massa STD, porém atingem a máxima densificação em temperaturas equivalentes nos dois métodos de processamento.

Outro aspecto característico das massas produzidas por via seca é a retração linear de queima significativamente menor do que na via úmida. Enquanto na via úmida as retrações máximas alcançam valores em torno de 10%, na via seca esse valor é reduzido para aproximadamente 7%. Esse efeito

é coerente com o maior grau de compactidade discutido anteriormente e com a literatura [3]. A maior compactidade resulta na menor porosidade total das peças antes da queima, sendo em torno de 22% no caso da via seca, contra 32% na via úmida, ou seja, na via seca há menos poros a serem preenchidos pela fase líquida durante a sinterização e, a princípio deveria resultar em menor temperatura em que a máxima densificação ocorre.

Tabela 4.15 Características das peças após a queima em diferentes temperaturas

Massas	Característica	1155°C	1170°C	1185°C	1200°C	d.p. (±)
STD.6	% AA	1,49	0,30	0,08	0,06	0,07
	% RLq	6,6	6,9	6,9	6,7	0,10
STD.9	% AA	1,33	0,25	0,09	0,06	0,06
	% RLq	6,6	6,9	6,9	6,4	0,11
KM	% AA	0,60	0,12	0,08	0,05	0,22
	% RLq	7,2	7,6	7,6	7,4	0,10
QFKM	% AA	1,51	0,39	0,03	0,07	0,11
	% RLq	6,8	7,2	7,2	7,1	0,09
QMKM	% AA	1,60	0,12	0,01	0,07	0,15
	% RLq	6,9	7,5	7,6	7,3	0,12

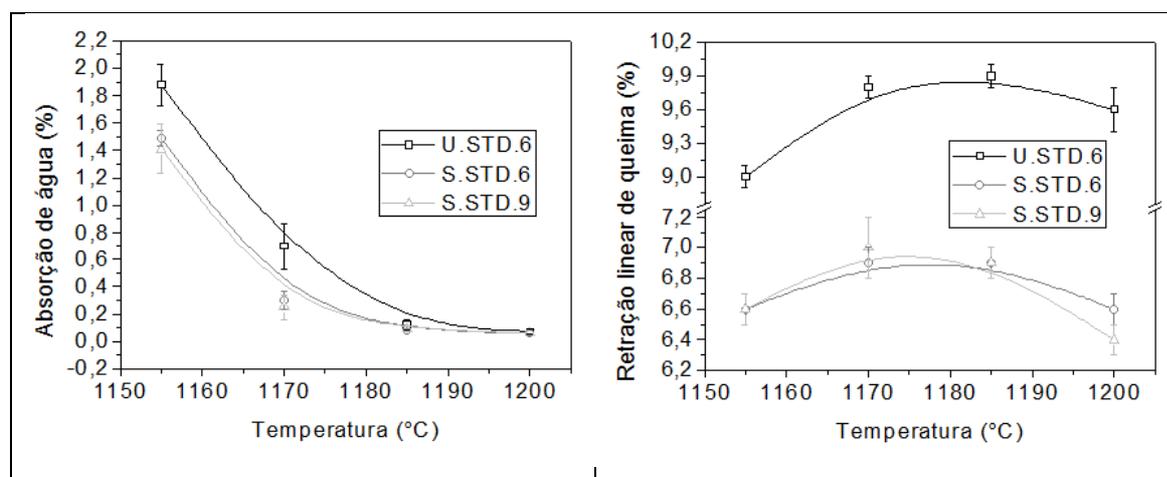


Figura 4.21 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa STD preparadas por via úmida e via seca.

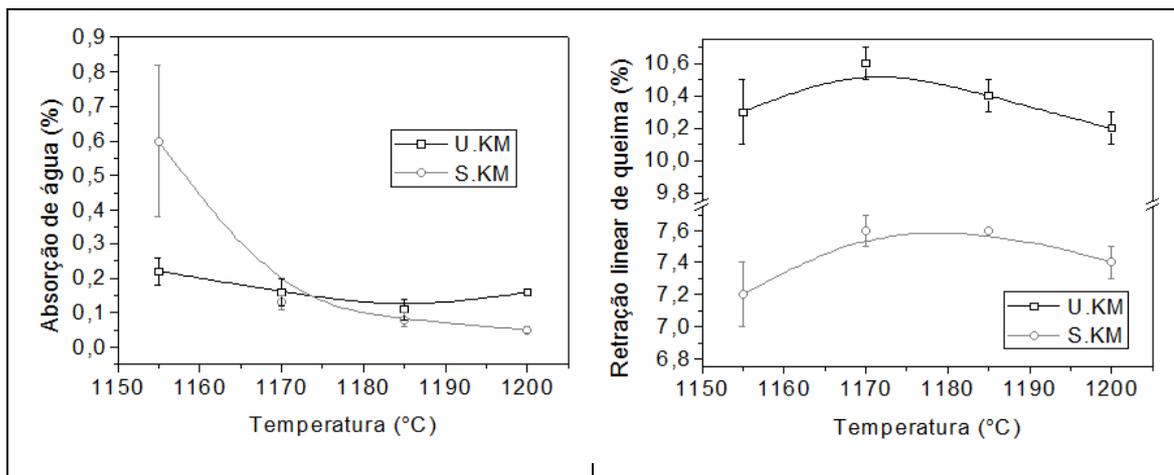


Figura 4.22 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa KM preparadas por via úmida e via seca.

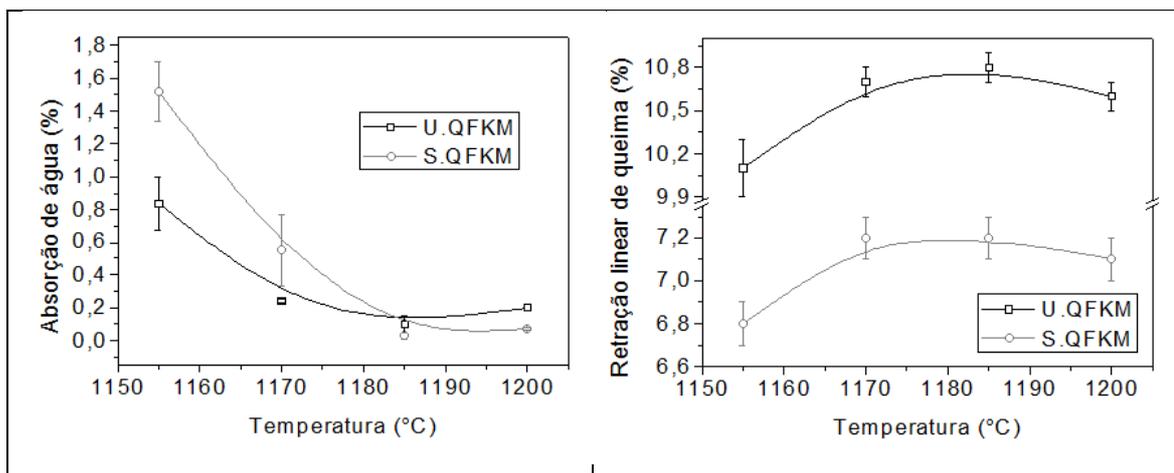


Figura 4.23 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa QFKM preparadas por via úmida e via seca.

Não houve mudança, entretanto, nas T_{md} 's das massas produzidas pelas duas rotas, isso pode ser explicado teoricamente pelo maior volume de poros intergranulares presentes nas massas microgranuladas (via seca) que são mais difíceis de serem eliminados em relação aos poros intragranulares, isso implica que a desvantagem inicial devido ao menor número de pontos de contato nas massas de via úmida foi compensada através de uma cinética de densificação mais rápida. De um modo geral, observando-se as curvas de contração das peças percebe-se que a retração máxima ocorre a temperaturas ligeiramente inferiores no caso da via seca ao compará-las com a via úmida e,

via de regra, estabilizam-se entre 1175 e 1180°C, enquanto a absorção de água atinge os valores requeridos ($\leq 0,10\%$) em temperatura mais elevada (exceto em KM). Mais uma vez, esse fenômeno pode ser explicado devido à compactidade dos grânulos, pois em consequência da menor porosidade inicial a peça atinge a contração máxima antes de obter a absorção de água requerida e então os poros remanescentes podem aumentar seu volume devido à expansão de gases aprisionados em seu interior. Graficamente visualizando, Figura 4.24, a composição QMKM é a única em que se atingem juntos máxima contração e absorção de água de 0,10%.

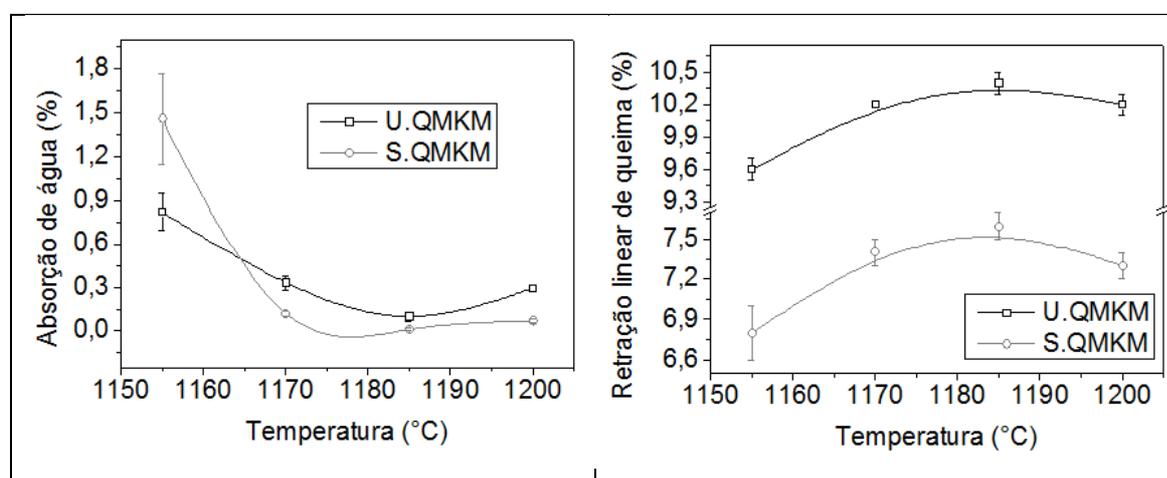


Figura 4.24 Absorção de água e retração linear de queima em diversas temperaturas da massa QMKM preparadas por via úmida e via seca.

Na Tabela 4.16 podem ser observadas as T_{md} 's determinadas para cada massa, além de algumas características avaliadas nessa temperatura. A formulação padrão microgranulada contendo 6,5% de água apresentou maior porosidade total após a queima em relação às demais amostras em decorrência da menor quantidade de água presente, pois os grânulos microgranulados, por serem mais densos, requerem mais umidade para garantir a deformabilidade dos mesmos. Neste caso, não houve consequências negativas para a resistência mecânica em consequência da maior porosidade.

Tabela 4.16 Características físicas das peças queimadas na T_{md} .

Propriedade	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
T_{md} ($^{\circ}\text{C}$)	1185	1185	1175	1185	1185	2
IP [cm^{-1} (10^{-5})]	6,2	5,8	4,5	4,4	4,4	0,1
AA (% massa)	0,09	0,00	0,09	0,00	0,04	0,1
PA (% vol.)	0,2	0,0	1,0	0,0	0,8	0,03
PF (% vol.)	9,2	6,7	4,8	4,0	5,5	0,1
PT (% vol.)	9,4	6,7	5,8	4,0	6,3	0,1
PE ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,712	2,653	2,629	2,594	2,641	0,005
D_q ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,458	2,475	2,477	2,490	2,475	0,005
MRF (MPa)	51	51	51	51	60	3

vol. = volume

4.2.3 Determinação do comportamento de deformação piropiástica

Na Tabela 4.17 estão apresentados os resultados de índice de piropiasticidade das massas queimadas na temperatura de máxima densificação e na Figura 4.25 podem ser observadas comparativamente as tendências à deformação piropiástica das massas produzidas por via úmida e via seca.

Tabela 4.17 Comportamento de deformação piropiástica caracterizado pelo índice de piropiasticidade

Características	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
IP [cm^{-1} (10^{-5})]	6,2	5,8	4,5	4,4	4,4	0,1

As massas processadas por via úmida resultaram em valores de IP significativamente superiores, de 7,4 a 9,5 $\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-5}$, em relação aos valores apresentados pelas massas processadas por via seca, de 4,4 a 6,2 $\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-5}$. Em relação à via úmida e em menor proporção, a amostra padrão (STD.6 e STD.9) manteve o maior IP dentre as amostras analisadas na via seca. No

entanto, as demais amostras seleccionadas (KM, QFKM e QMKM) preparadas por via seca não resultaram em variações significativas nos IP's como ocorreu na via úmida. As razões para essas diferenças, bem como os resultados da caracterização das peças deformadas, estão discutidas nas próximas seções.

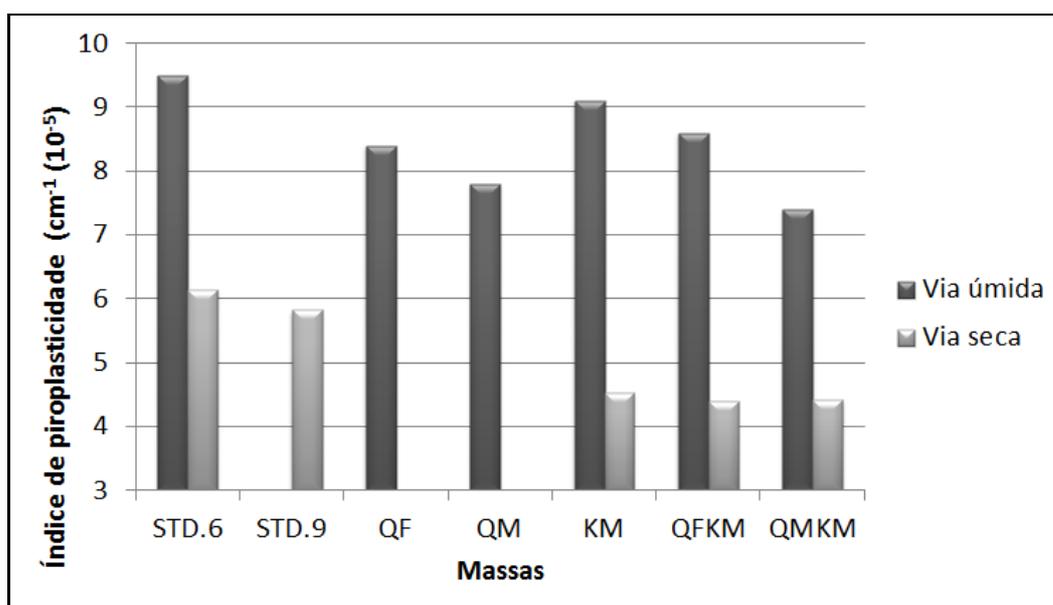


Figura 4.25 Índice de piroplasticidade das massas preparadas por via úmida e por via seca.

4.2.4 Caracterização das peças queimadas na T_{md}

Nas Tabelas 4.18 a 4.20 estão apresentadas as características mais relevantes das fases encontradas nas peças deformadas e que permitem contribuir no entendimento dos mecanismos de deformação piropiástica.

As composições químicas das peças queimadas foram apresentadas na seção 4.1.2 na Tabela 4.6. As diferenças encontradas nas proporções entre as fases bem como na composição química estimada da fase vítrea trouxeram variações nas propriedades físicas da fase líquida a altas temperaturas. A discussão das características encontradas está apresentada nos próximos subitens.

Tabela 4.18 Identificação e quantificação das fases presentes após a queima na T_{md} .

Fases (%)	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
Quartzo	16,0	16,0	13,0	14,5	15,0	0,5
Mulita	10,0	11,0	11,0	10,0	11,0	0,5
Plagioclásio	3,4	3,0	3,0	1,6	4,0	0,25
Silicato de zircônio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	0,25
Fase vítrea	68,6	68,0	71,0	71,9	68,0	1,0

Tabela 4.19 Composição química estimada da fase vítrea.

Óxidos (%)	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
SiO ₂	66,0	66,6	66,8	67,9	68,2	0,5
TiO ₂	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,1
ZrO ₂	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,1
Al ₂ O ₃	21,3	20,6	20,6	20,5	19,9	0,3
Fe ₂ O ₃	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,2
MgO	2,8	2,8	2,4	2,4	2,6	0,2
CaO	2,0	2,0	1,5	1,5	1,6	0,2
Na ₂ O	4,4	4,5	3,7	3,7	3,5	0,2
K ₂ O	1,0	1,0	2,5	1,7	1,8	0,1

Tabela 4.20 Propriedades físicas estimadas da fase vítrea na T_{md} .

Características	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
Visc. na T_{md} (kPa·s) (Lakatos)	4,90	4,85	4,96	4,88	4,85	0,02
Visc. na T_{md} (\log_{10} , Pa·s) (Giordano)	4,64	4,67	5,01	4,93	4,95	0,02
Ponto de escoamento Visc.: $\log_{10}=4$ ($^{\circ}\text{C}$)	1221	1214	1224	1231	1230	2
Ponto de amolecimento Visc.: $\log_{10}=6,6$ ($^{\circ}\text{C}$)	932	927	931	936	936	2
Densidade a $T_{ambiente}$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2,441	2,435	2,441	2,439	2,442	0,005
Tensão superficial a T_{md} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$)	361	360	354	356	355	1

visc. = viscosidade

4.2.4.1 Proporção entre as fases presentes após a queima

As fases presentes em porcelanatos basicamente consistem em fase vítrea, fases cristalinas formadas durante a queima, como a mulita, e fases cristalinas residuais dos minerais introduzidos na massa como quartzo, silicato de zircônio e plagioclásio. A Figura 4.26 ilustra a proporção entre as principais fases encontradas nas peças queimadas na T_{md} : quartzo, mulita e fase vítrea. As demais fases não foram introduzidas na figura, tendo em vista que são minoritárias e apresentam pouca variação entre si.

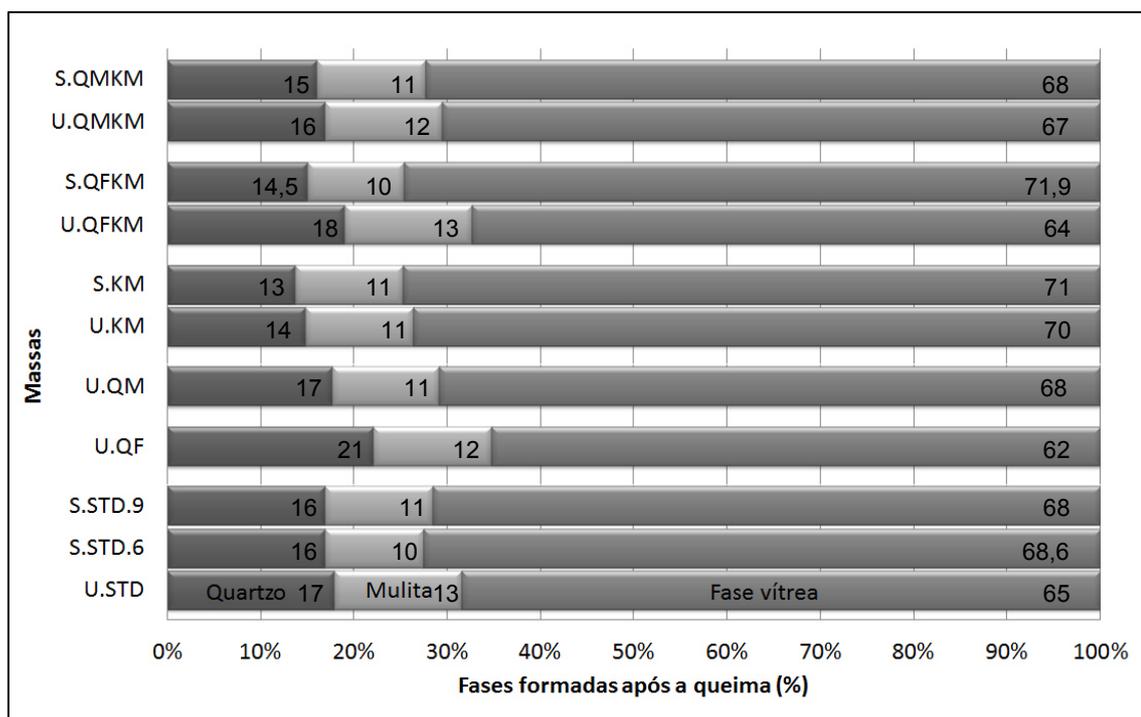


Figura 4.26 Proporção entre as fases vítrea, quartzo e mulita presentes nas peças queimadas na T_{md} .

Algumas variações podem ser observadas na composição das fases quando comparamos as massas preparadas por via úmida e via seca. As massas de via seca apresentam quantidades de fases cristalinas, mulita e quartzo, em menores proporções do que nas massas de via úmida e o oposto ocorre com relação à fase vítrea.

As massas de via seca, quando comparadas entre si, apresentam proporções entre as fases presentes bastante próximas, sendo que a fase vítrea varia no máximo 3,9% entre o maior e menor volume da mesma, enquanto na via úmida essa diferença atinge 8,0%. Com a proporção de quartzo também ocorre semelhante, sendo a diferença na via úmida de 7,0% e na via seca, apenas 3,0%. Nesse sentido, massas de via seca aparentam ser mais reativas do que as de via úmida devido ao maior volume de fase vítrea e, quando comparadas entre si, muito possivelmente há um mecanismo que se sobreponha às variações na composição promovidas pelas substituições realizadas, já que as proporções entre as fases variam com pouca efetividade.

4.2.4.2 Efeito das características das fases líquidas na T_{md} sobre o IP

Intuitivamente espera-se que quanto maior o volume de fase líquida formada durante a queima, maior a deformação pirolástica, muito embora essa correlação não tenha sido evidente nos estudos levantados na revisão da literatura. Ao observar rapidamente a Figura 4.27, aparentemente a quantidade de fase vítrea formada após a queima apresenta uma relação inversa com o IP, porém ao avaliar o R^2 , tais variáveis estão fracamente correlacionadas independente da rota de processamento, apresentando ainda maior dispersão quando cada rota é avaliada isoladamente. Como discutido anteriormente, as massas preparadas por via seca apresentaram volume de fase vítrea ligeiramente superior às massas de via úmida e seus valores de IP's são menores. Desse modo, deve-se avaliar a interferência de outras variáveis, pois isoladamente o volume de fase vítrea não explica a deformação pirolástica.

A natureza da fase líquida, avaliada a partir de suas viscosidades na T_{md} e pela temperatura de escoamento, Figuras 4.28 a) e b) e 4.29, apresentou uma relação inversa com o IP, assim, quanto maiores as viscosidades e a temperatura de escoamento, menores são os valores de IP. Esse comportamento era esperado e fica claro que a viscosidade da fase líquida exerce papel fundamental no comportamento de fluência. É necessário mencionar que a viscosidade na T_{md} da massa KM de via úmida não está apresentada na Figura 4.28 a), pois a mesma se desviou significativamente da tendência geral, ou seja, viscosidade e IP altos. A alta viscosidade nesse caso é decorrente da maior quantidade de feldspato potássico em relação ao sódico, e menor quantidade de quartzo remanescente na peça queimada à T_{md} indicando sua maior dissolução na fase líquida e a elevada tendência à deformação dessa amostra é decorrente da cinética mais favorável com formação de grande volume de fase líquida muito rapidamente, sendo possivelmente este o fator decisivo para a deformação, como discutido anteriormente na seção 4.1.5.3 [79].

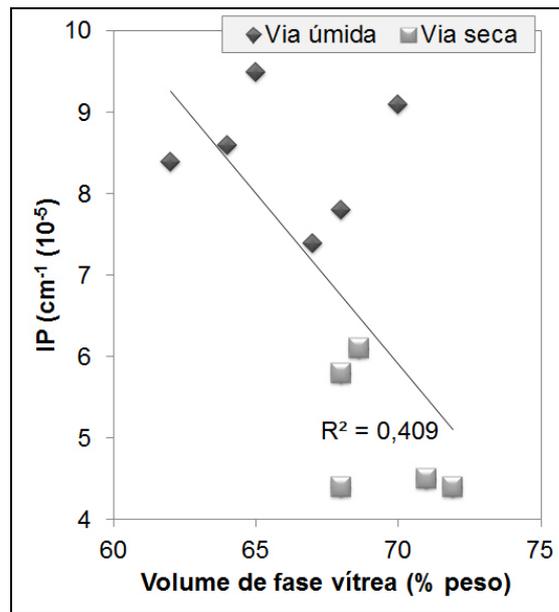


Figura 4.27 Efeito do volume de fase vítrea sobre o IP.

A viscosidade das fases líquidas das massas de via seca apresentaram valores mais elevados, esse fato é condizente com as menores quantidades de quartzo e mulita nas peças queimadas, indicando sua dissolução nas fases líquidas, além do teor de Al_2O_3 ligeiramente mais elevado na via seca na composição química estimada da fase vítrea. Além disso, as viscosidades mais elevadas são condizentes com os menores valores de IP. As fases líquidas formadas nas massas preparadas por via seca apresentam maior dificuldade de escoamento em relação às de via úmida, exigindo temperaturas mais elevadas para o início do escoamento, como mostra a Figura 4.29 e com correlação aceitável com o IP.

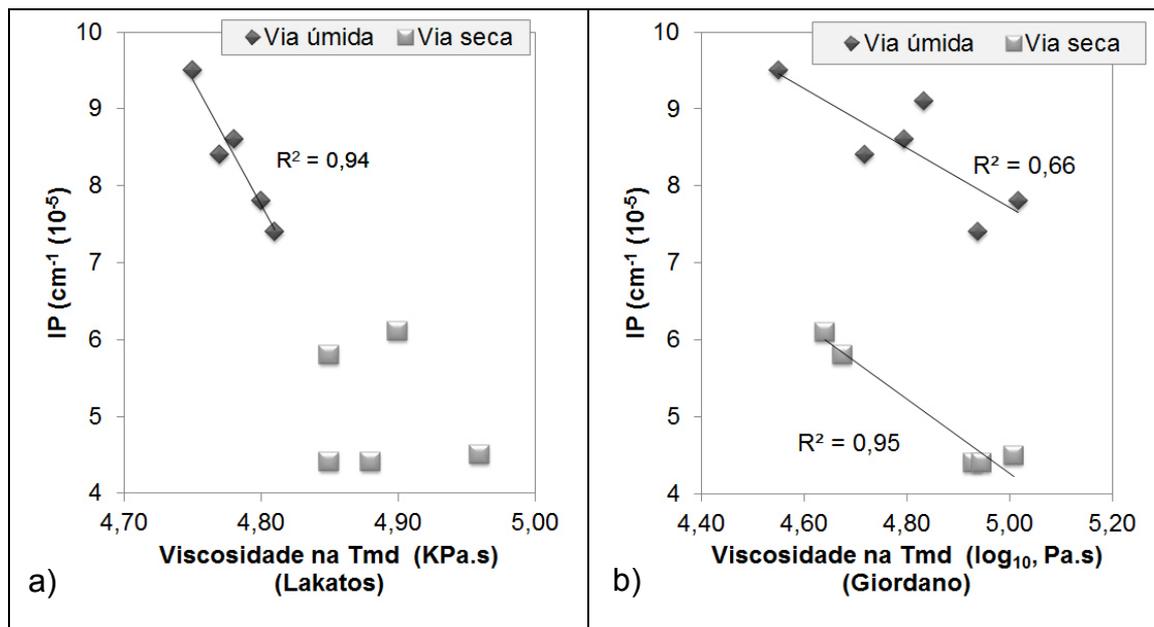


Figura 4.28 Efeito da viscosidade da fase líquida na T_{md} segundo a) Lakatos e b) Giordano sobre o IP.

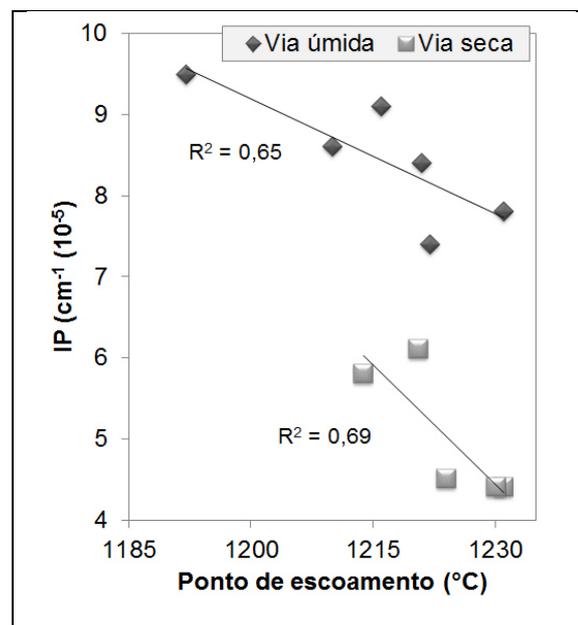


Figura 4.29 Efeito do ponto de escoamento sobre o IP.

A partir desses resultados, pode-se dizer que um dos principais mecanismos em que a deformação piropilástica ocorre é o fluxo viscoso, onde a deformação ocorre por processos de difusão, evidenciado pela correlação altamente interdependente entre viscosidade das fases líquidas na T_{md} e o IP.

Ademais, quando se trata de via seca, outros fatores atuam no mecanismo de deformação e contribuem no sentido de diminuir esse fenômeno. Desse modo, foi realizado um estudo da microestrutura no intuito de buscar identificar tais fatores.

4.2.5 Efeito da microestrutura sobre a deformação piropástica

Nas Figuras 4.30 a 4.40 podem ser visualizadas as microestruturas das sessões transversais polidas e atacadas com HF dos corpos de provas queimados na T_{md} . Aparentemente o ácido fluorídrico parece atacar mais facilmente a fase vítrea presente nas amostras preparadas por via úmida. Não há diferenças marcantes na composição química estimada da fase vítrea que explique essa diferença.

São observadas diferenças microestruturais marcantes nas peças quando se trata das duas rotas de processamento. Na via úmida há grãos menores e mais arredondados de quartzo e fase vítrea com relativa uniformidade, enquanto na via seca a fase vítrea está heterogeneamente distribuída ao longo da microestrutura e os grãos de quartzo estão mais grosseiros e com formatos mais angulares.

Durante a queima, quando as fases líquidas se formam iniciam o preenchimento dos espaços vazios entre os grânulos a partir de forças de capilaridade, além disso, os grânulos presentes podem ser interpenetrados pelo líquido, o qual começa a dissolver as partículas presentes. Esse mecanismo está visível na microestrutura de via úmida, aparentando um fluxo relativamente uniforme da fase líquida que ataca as partículas em todas as regiões da peça.

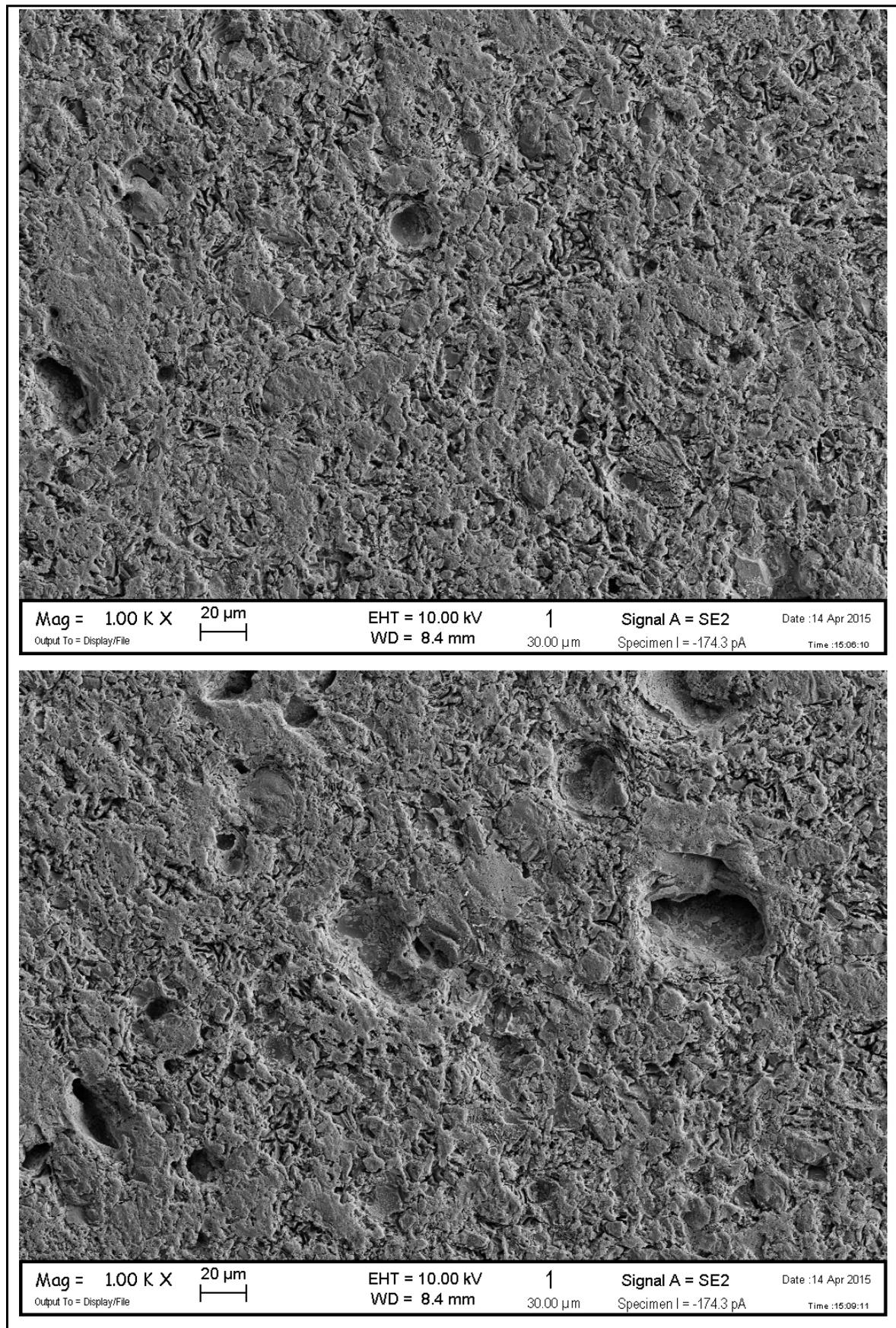


Figura 4.30 Microestruturas da amostra **STD – VU** observada no MEV.

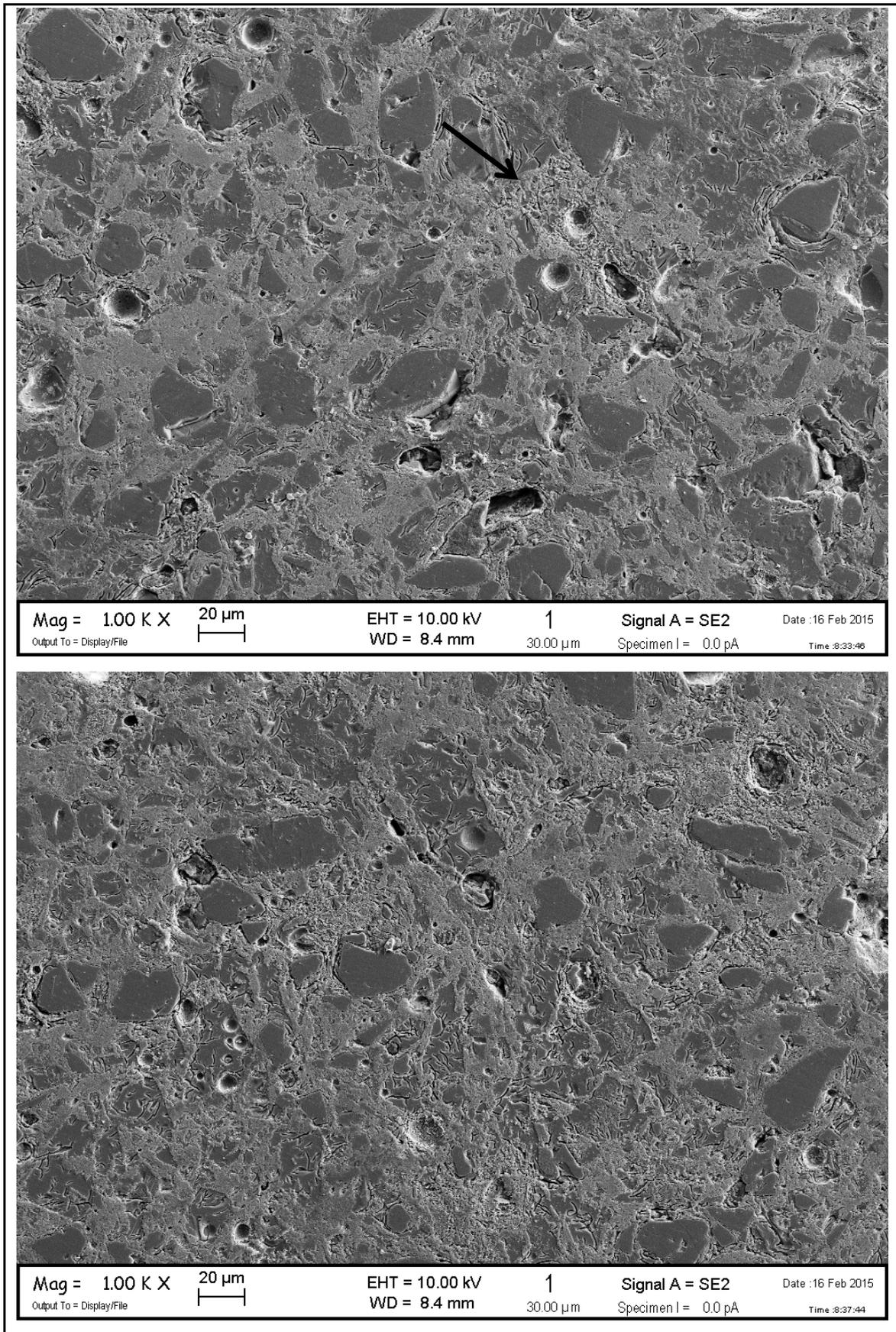


Figura 4.31 Microestruturas da amostra **STD.6 – VS** observada no MEV.

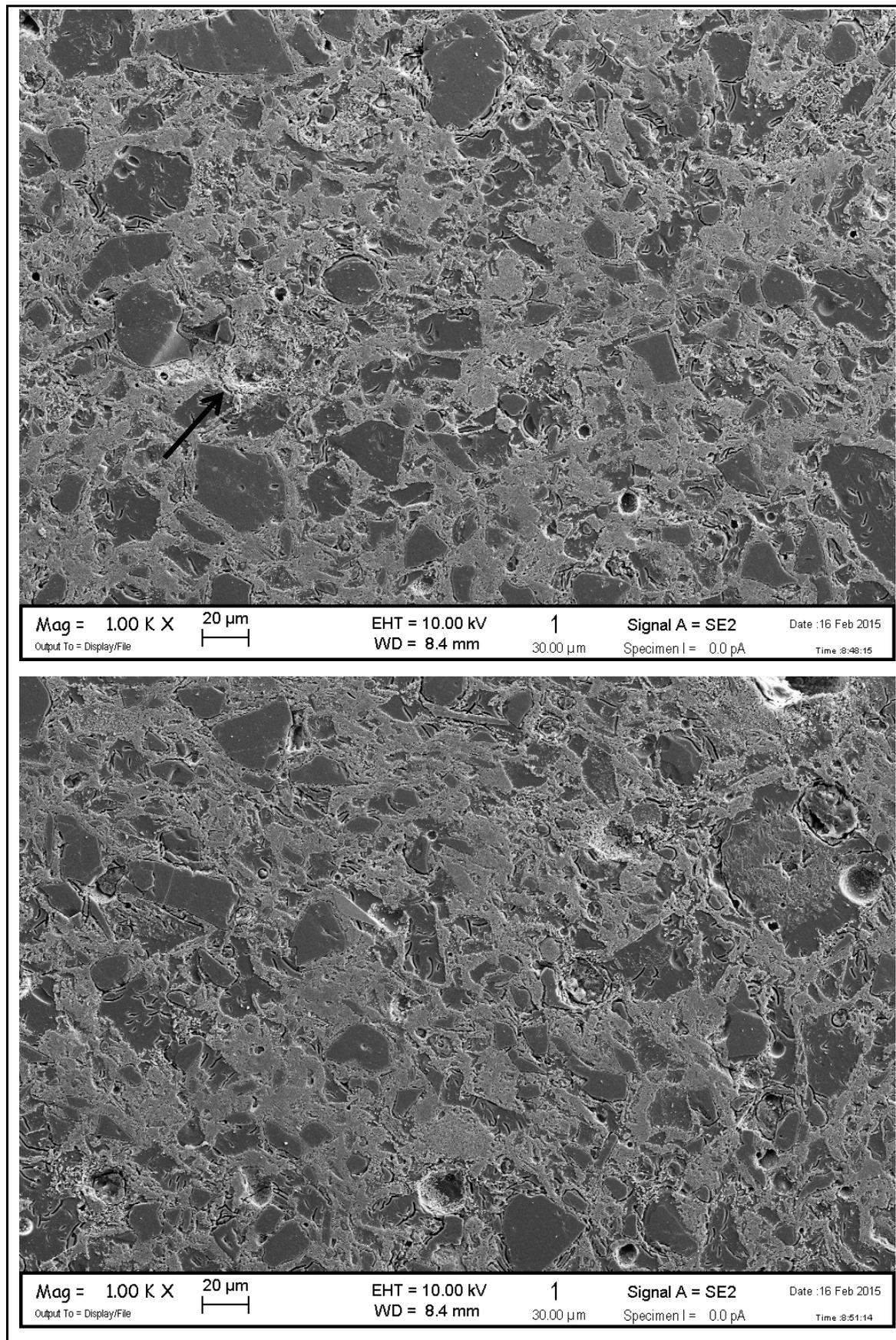


Figura 4.32 Microestruturas da amostra **STD.9 – VS** observada no MEV.

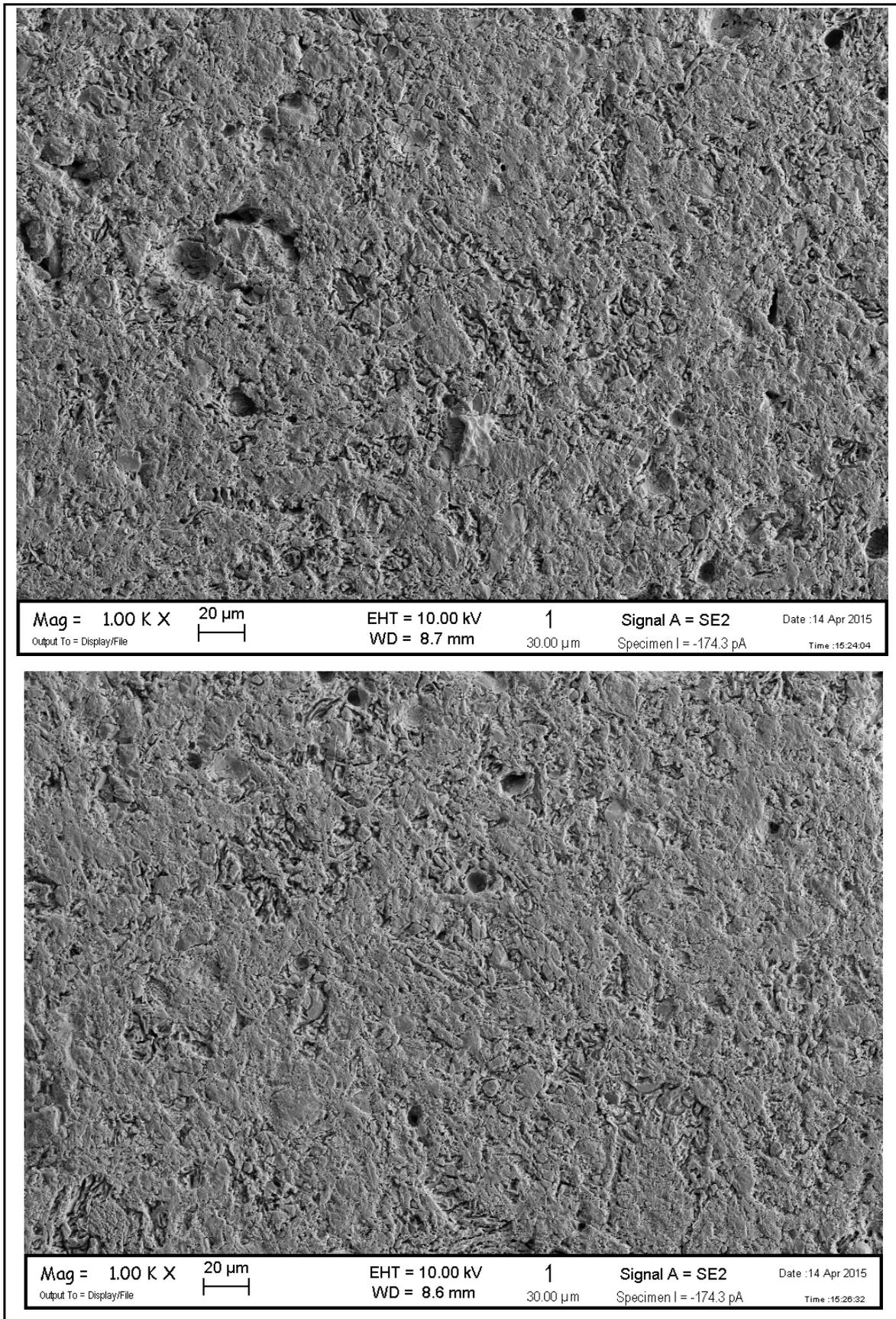


Figura 4.33 Microestruturas da amostra **QF – VU** observada no MEV.

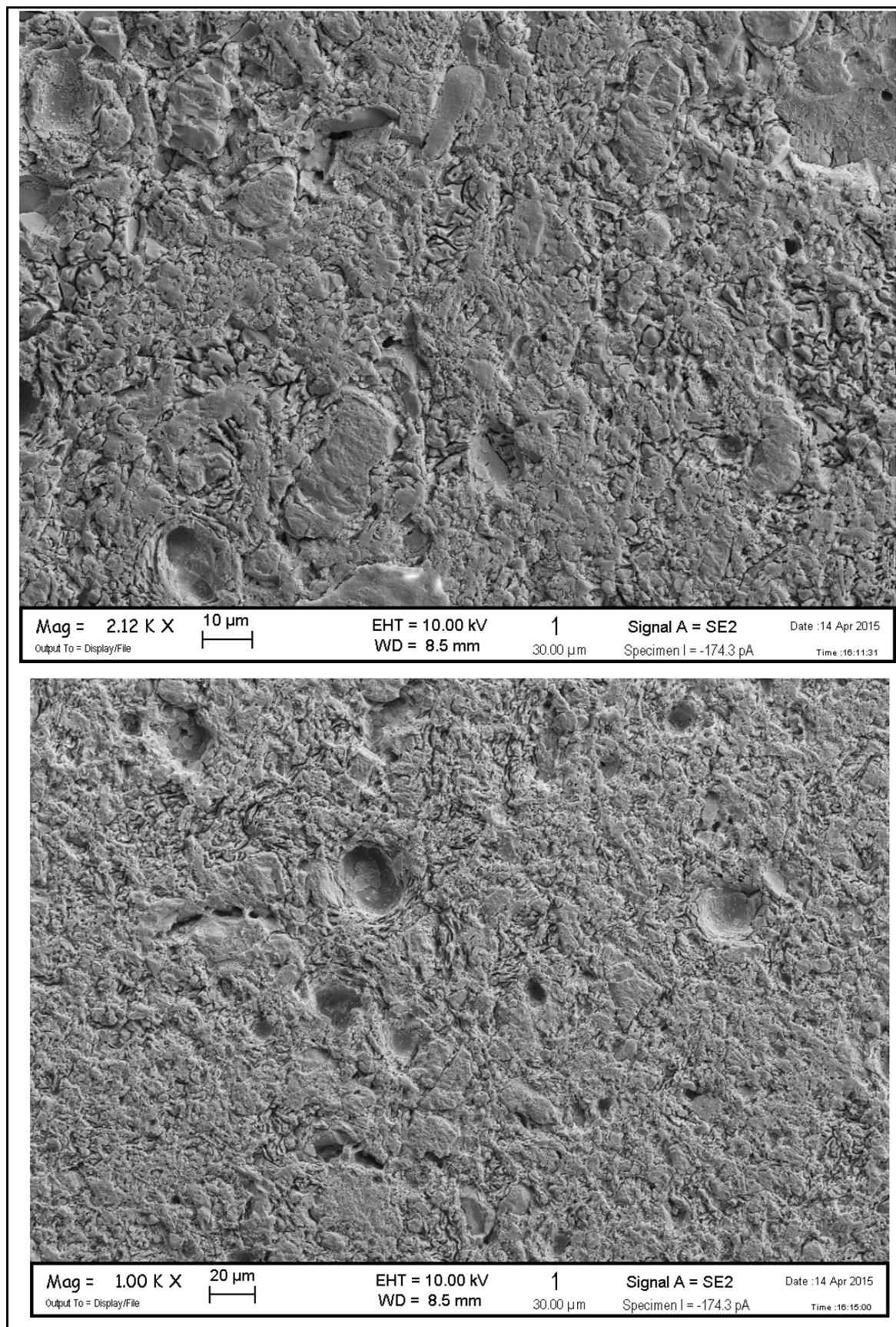


Figura 4.34 Microestruturas da amostra **QM – VU** observada no MEV.

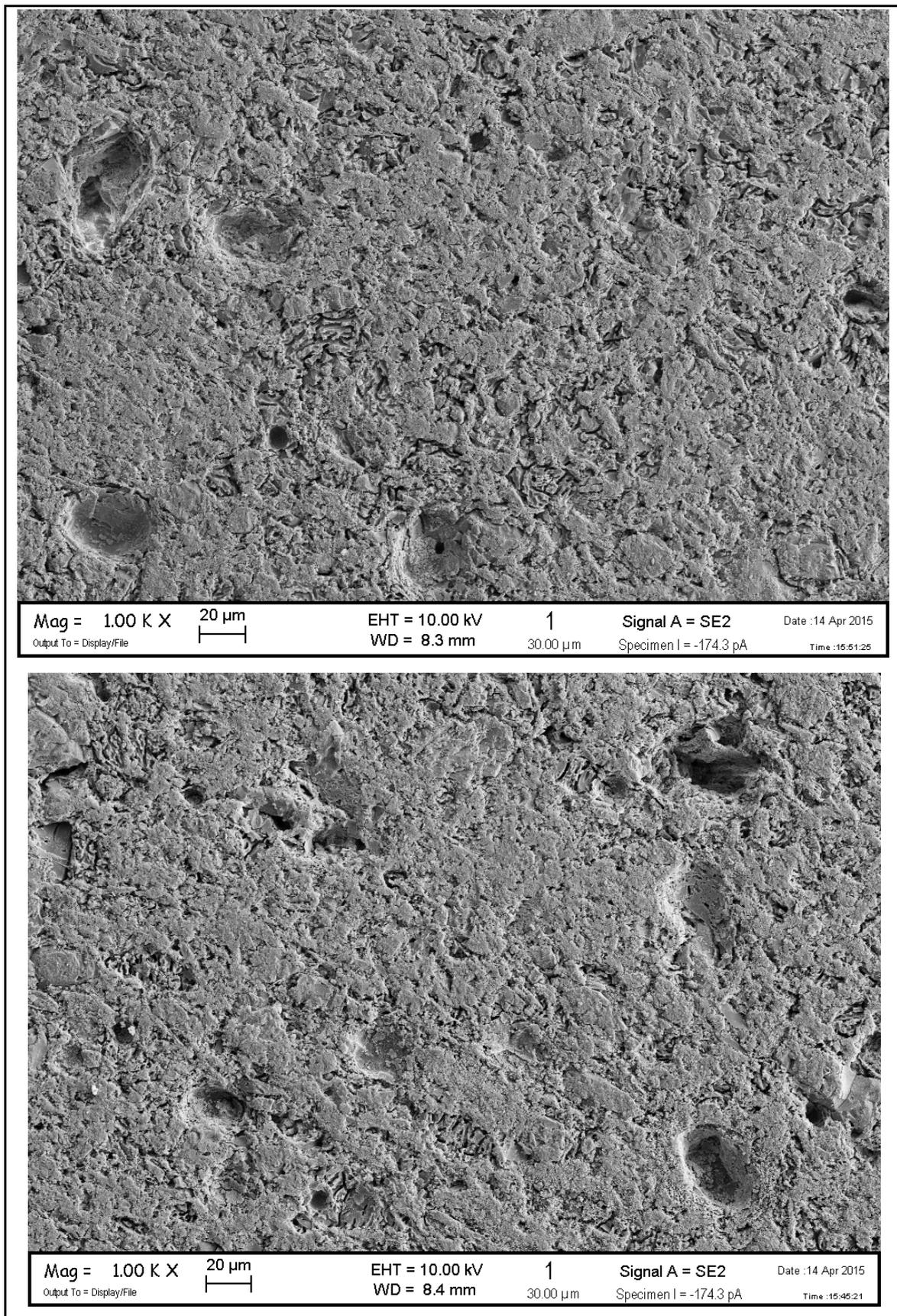


Figura 4.35 Microestruturas da amostra **KM – VU** observada no MEV.

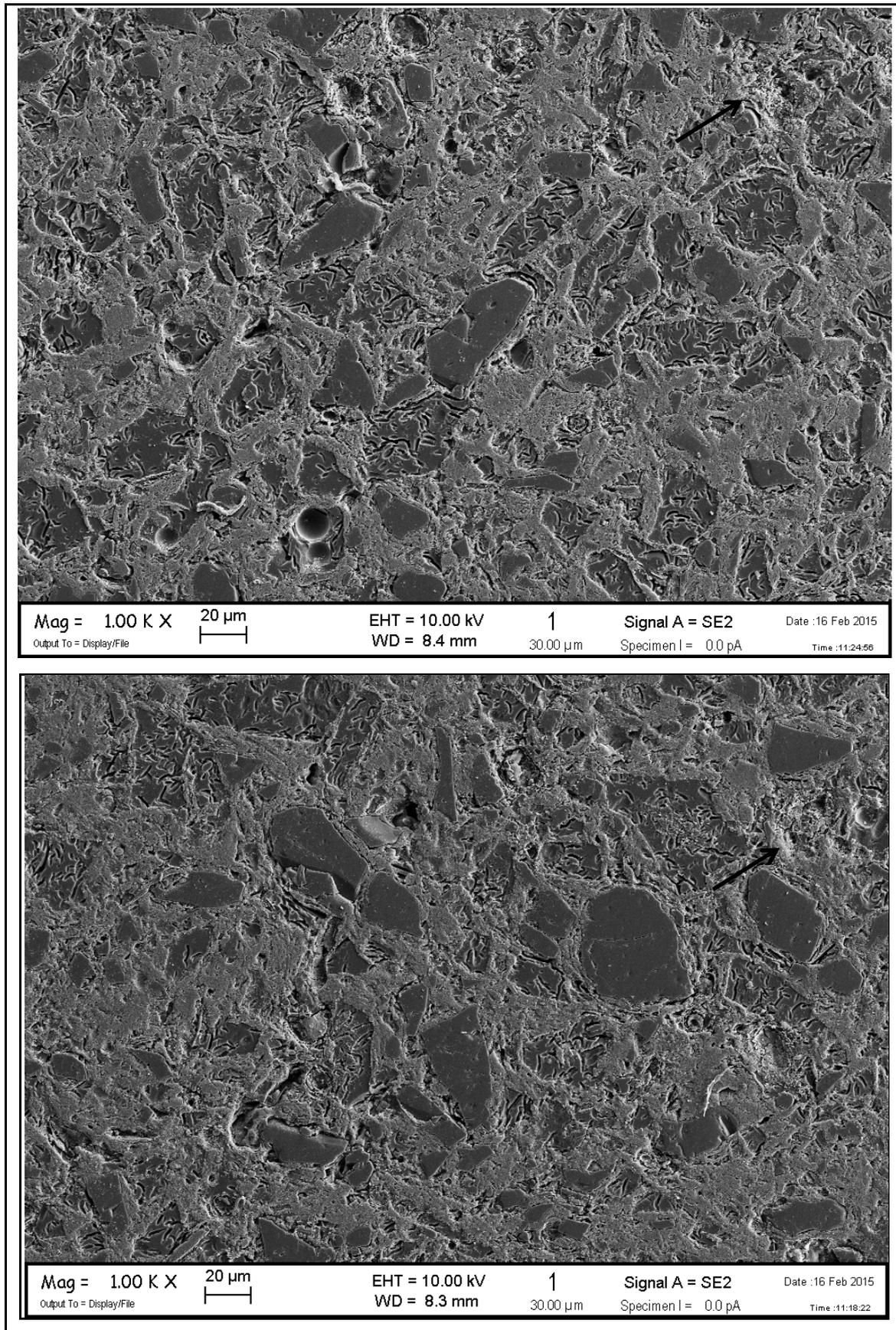


Figura 4.36 Microestruturas da amostra **KM – VS** observada no MEV.

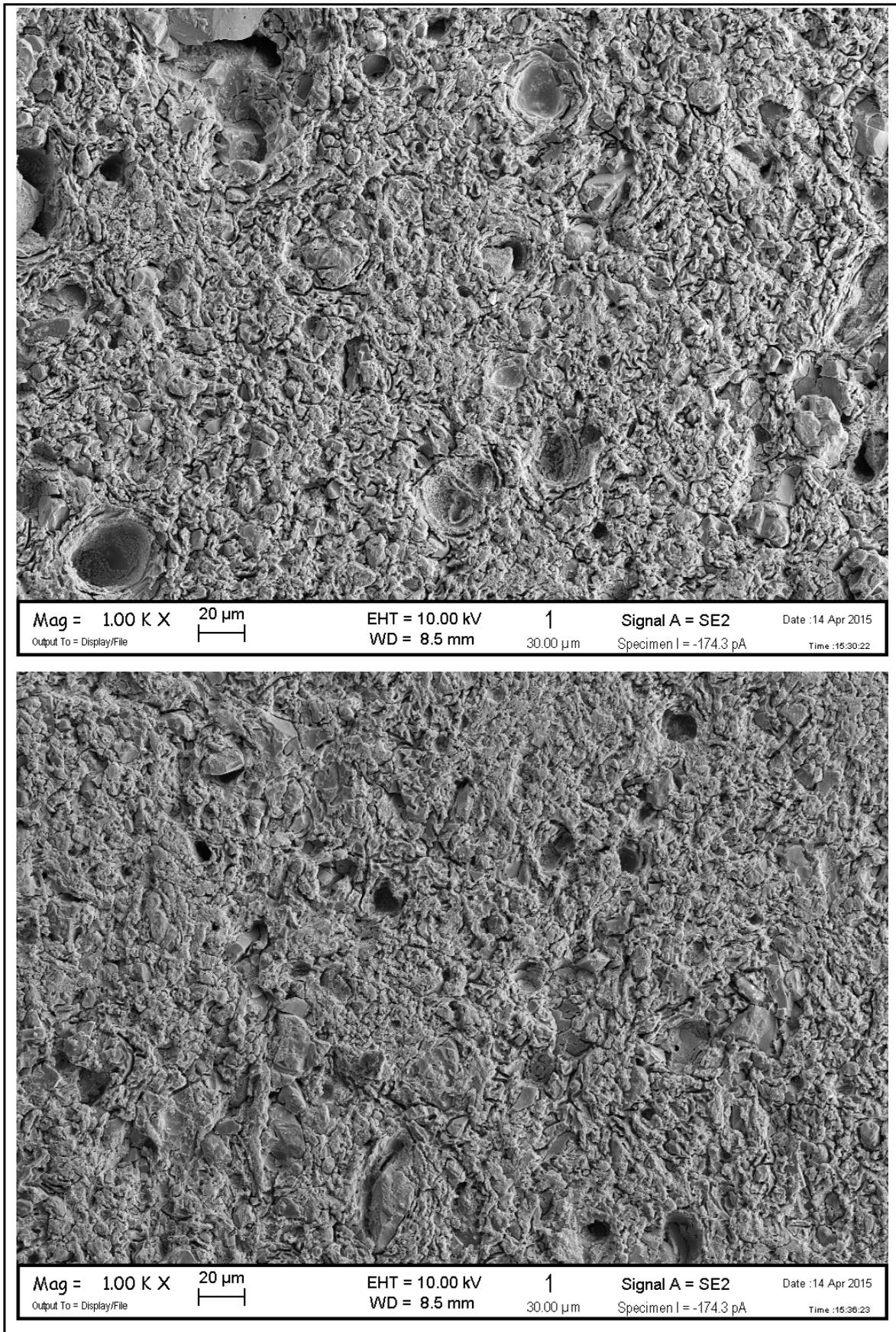


Figura 4.37 Microestruturas da amostra **QFKM – VU** observada no MEV.

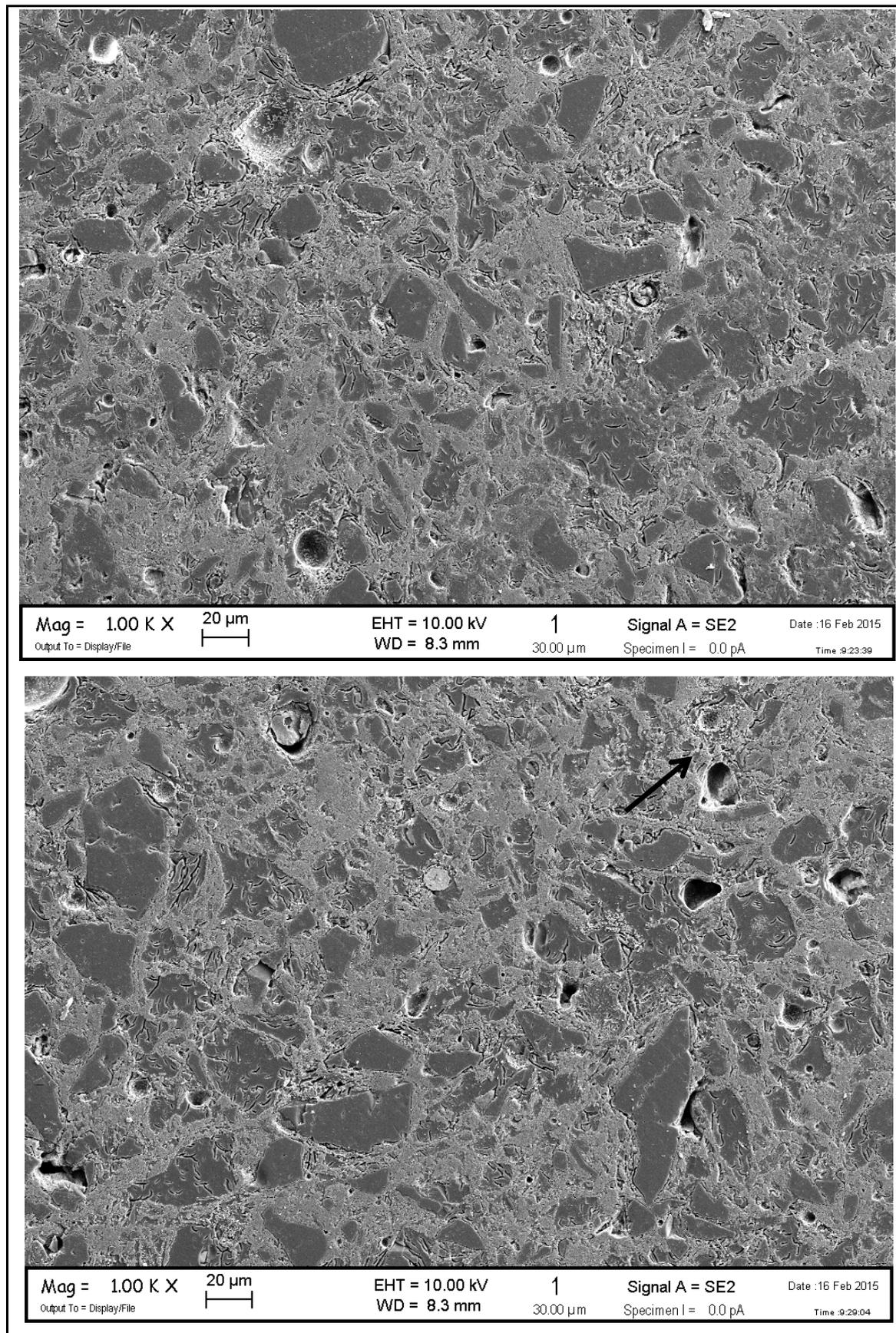


Figura 4.38 Microestruturas da amostra **QFKM – VS** observada no MEV.

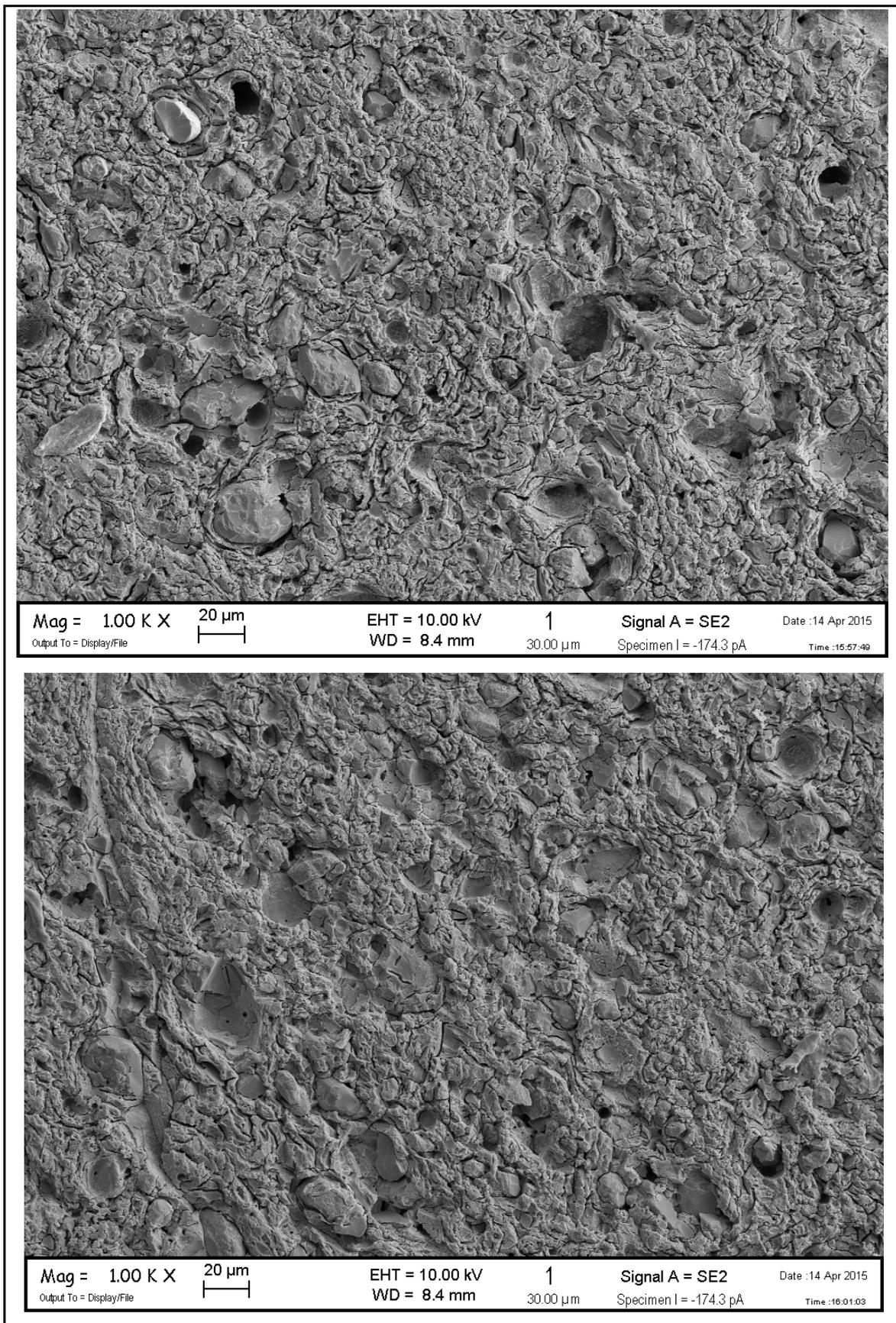


Figura 4.39 Microestruturas da amostra **QMKM – VU** observada no MEV.

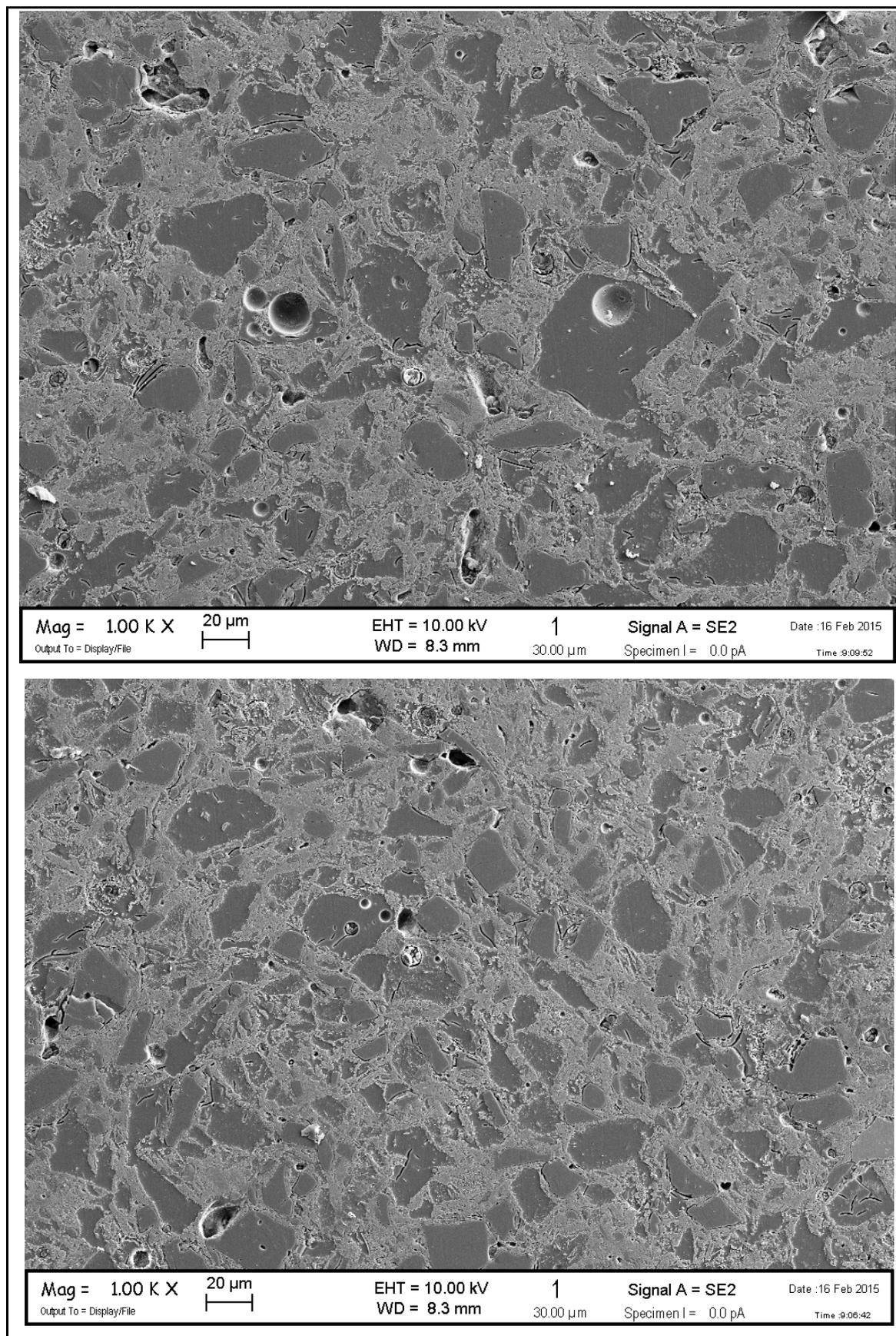


Figura 4.40 Microestruturas da amostra **QMKM – VS** observada no MEV.

Nas amostras de via seca, porém, a vitrificação parece prosseguir de duas formas: há regiões contendo "bolsas" isoladas (provavelmente oriundas dos grãos mais grosseiros de feldspatos) inteiramente constituídas por fase vítrea (indicadas pelas setas em diversas figuras), analogamente ao mecanismo descrito para a via úmida, e há regiões onde a fase líquida dissolveu / atacou parcialmente as partículas de quartzo, observado a partir de microtrincas no interior das próprias partículas. Esses aspectos da microestrutura dos corpos de prova processados por via seca implicam em baixa mobilidade da fase líquida durante a queima, com caminhos de reação diferenciados de zona para zona, resultando na heterogeneidade observada, não muito diferente de microestruturas de porcelanas [46, 82]. Uma possível explicação para esse fenômeno é a baixa porosidade e elevada rigidez dos grânulos microgranulados, que parece dificultar a fase líquida de transpor as paredes internas dos grânulos e permear os espaços vazios intergranulares.

As microestruturas também foram avaliadas a partir de software para tratamento de imagens para visualização dos "esqueletos" com partículas de tamanhos superiores a 5 μm . Alguns exemplos dos esqueletos obtidos podem ser visualizados na Figura 4.41. A partir da análise dessas imagens, foi possível apontar numericamente algumas características das peças, como esfericidade, distância entre as partículas e quantidade de partículas superiores a 5 μm . Estes dados estão expostos nas Tabelas 4.21 e 4.22.

Podemos usar a distância entre as partículas e a esfericidade (arredondamento) das mesmas como indicativo da efetividade da sinterização bem como da mobilidade da fase líquida. Durante a sinterização, a fase líquida vai incorporando as partículas presentes, de modo que partículas menores são primeiramente dissolvidas, enquanto as maiores são atacadas a partir de suas extremidades, provocando o arredondamento das mesmas. Assim, embora ocorra uma aproximação entre as partículas devido às forças de capilaridade no início da sinterização, a dissolução das mesmas durante esse processo resulta em diminuição da quantidade de partículas fazendo com que a distância entre elas seja maior. Espera-se assim um menor volume de partículas para maior distância entre elas, observados nas Figuras 4.42 a e b. Ao comparar as

duas rotas nota-se na via seca distâncias aproximadamente duas vezes menores do que na via úmida e, conseqüentemente, a ordem de grandeza do volume de partículas com tamanhos maiores que 5 μm é superior.

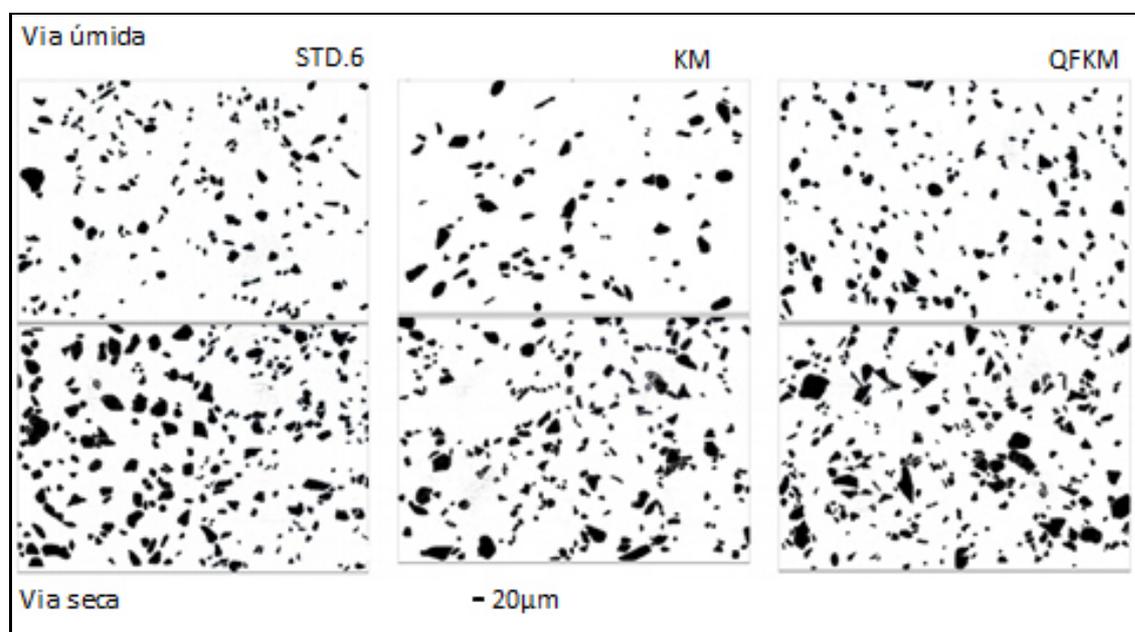


Figura 4.41 Alguns exemplos dos esqueletos obtidos por tratamento de imagens das micrografias.

Tabela 4.21 Características das massas produzidas por via úmida obtidas a partir da análise do esqueleto

Características dos grãos	STD.6	QF	QM	KM	QFKM	QMKM	d.p. (\pm)
> 5 μm (mm^{-2})	506	521	522	274	495	633	30
> 5 μm (% vol)	7,8	7,4	12,7	7,3	9,2	13,0	0,5
Comprimento (μm)	17,9	17,0	21,9	23,9	18,2	18,9	9
Diâmetro (μm)	12,9	12,5	15,6	16,9	13,7	14,8	6
Esfericidade (1)	0,67	0,20	0,29	0,59	0,43	0,14	0,4
Distância média (μm)	12,9	13,0	10,1	18,1	12,5	8,3	0,5

Tabela 4.22 Características das massas produzidas por via seca obtidas a partir da análise do esqueleto

Características dos grãos	STD.6	STD.9	KM	QFKM	QMKM	d.p. (±)
> 5 μm (mm^{-2})	726	790	746	746	911	30
> 5 μm (% vol)	19,9	16,9	13,5	18,3	17,6	0,5
Comprimento (μm)	23,2	20	18,8	21,4	18,9	9
Diâmetro (μm)	16,6	14,9	13,7	15	13,7	6
Esfericidade (1)	0,58	0,23	0,24	0,45	0,27	0,4
Distância média (μm)	5,3	5,9	7,7	6,5	5,9	0,5

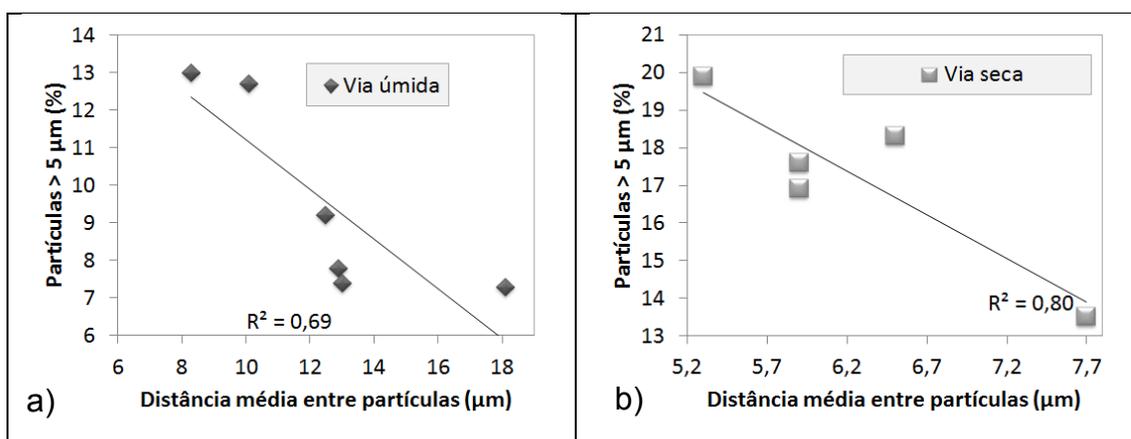


Figura 4.42 Distância média entre partículas avaliada em relação ao volume de partículas com tamanho superior a 5 μm na via úmida (a) e via seca (b).

A Figura 4.43 mostra graficamente como algumas características do esqueleto podem ser relacionadas com o IP. Desse modo, distâncias mais longas e partículas mais arredondadas indicam uma maior movimentação devido ao rearranjo das partículas e maior efetividade da sinterização, sendo esperado maior deformação para esses casos. Esse foi o resultado obtido na via úmida, visualizado a partir das imagens obtidas no MEV e análise do esqueleto (Figuras 4.43 a e b).

As microestruturas obtidas na via seca apresentaram maior volume de partículas de tamanho superior a 5 μm e, assim, menor distância entre elas. Esses valores não apresentaram correlação com o IP, tão pouco a variação foi

significativa, ficando entre aproximados 4 e 8 μm de distância. Como os valores de IP na via seca também são muito próximos perdeu-se a sensibilidade para fazer correlações, porém, vale notar a concordância com o esperado: menores distâncias refletem em menores IP's.

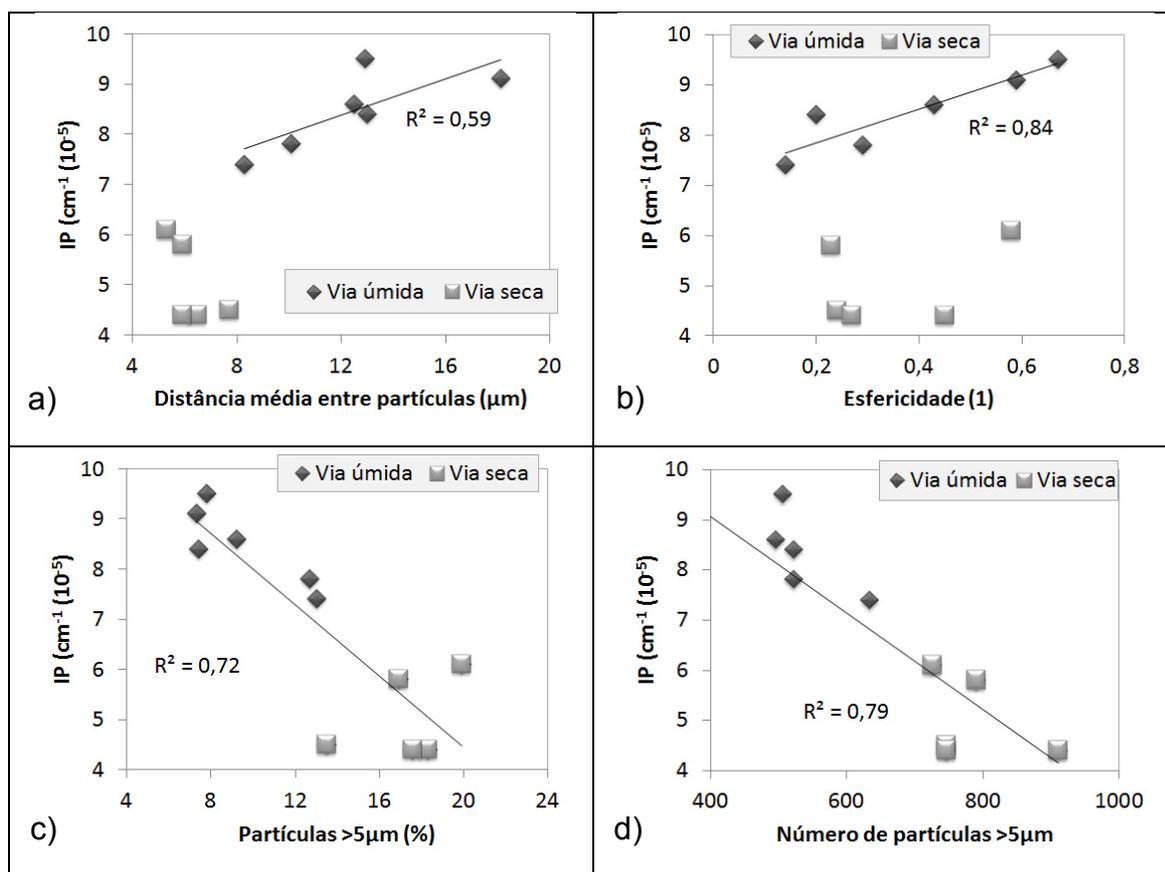


Figura 4.43 Características das microestruturas – a) distância entre partículas; b) esfericidade; c) % de partículas $> 5 \mu\text{m}$; d) n° de partículas $> 5 \mu\text{m}$ – de via úmida e via seca relacionadas com o IP.

A quantidade de partículas de tamanhos superiores a 5 μm , expressa em número e porcentagem, apresentou nítida correlação com o IP para ambas as rotas de processamento de acordo com o esperado, sendo inversamente proporcionais. Uma abordagem para esse efeito é a movimentação que a peça sofre devido à retração e rearranjo das partículas para preenchimento dos poros intragranulares. Como explicado anteriormente, embora a retração da peça aproxime as partículas, a dissolução das mesmas resulta em aumento da

distância entre elas, sendo esperada uma correlação diretamente proporcional entre retração linear de queima e distância entre as partículas, como está visível na Figura 4.44 a, lembrando ainda que na via seca os corpos de prova já entram no forno com uma porosidade inferior em relação às peças produzidas por via úmida. Não está inserido na Figura 4.43 a os dados da amostra KM de via úmida, pois esta apresentou distância entre partículas com valor muito diferente das demais, possivelmente devido ao feldspato micronizado que resultou em efeitos drásticos na sinterização, como discutido na seção 4.1.5.3.

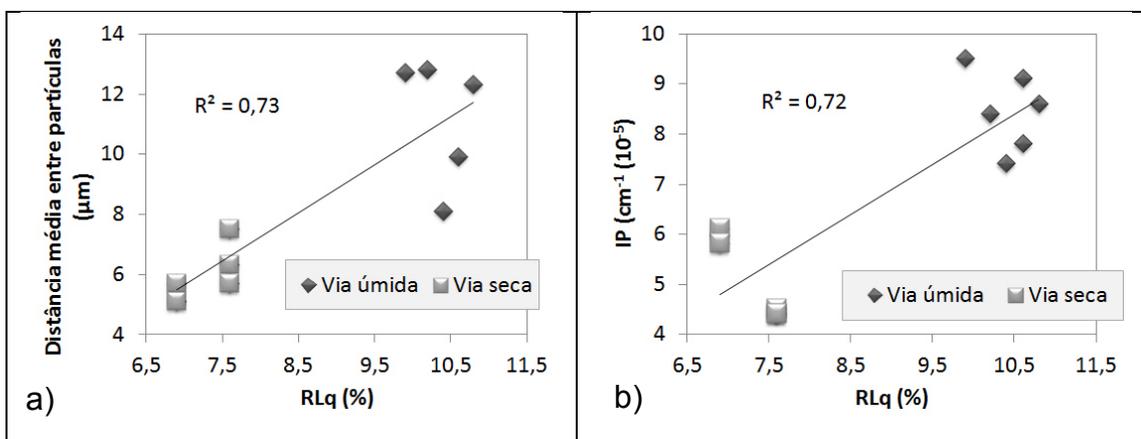


Figura 4.44 Retração das peças sinterizadas na T_{md} correlacionadas com a distância entre as partículas (a) e IP (b).

Pela literatura [56] temos que a maior parte da deformação ocorre na etapa de aquecimento, quando a fase líquida é formada e apresenta baixa viscosidade e muita mobilidade, pois a peça ainda não contraiu e, por isso, apresenta muitos espaços vazios entre os grânulos a serem preenchidos. Massas produzidas por via seca apresentam retração linear de queima reduzida em relação à via úmida e esse fator pode contribuir para limitar o movimento da fase líquida na microestrutura contribuindo para uma menor deformação piropiástica, como pode ser apreciado na Figura 4.44 b.

As análises das micrografias permitiram obter curvas granulométricas, Figura 4.45, mostrando nas peças de via seca uma distribuição com muitos grãos acima de $40 \mu\text{m}$, enquanto na via úmida são praticamente inexistentes.

Esses resultados constata uma maior heterogeneidade da microestrutura obtida por processamento via seca, devido à granulometria ligeiramente mais grosseira. Assim, os grãos acima de 40 μm são retidos após a queima, sendo pouco afetados pela dissolução da fase líquida, reforçando a estrutura do esqueleto resultando nos IP's reduzidos.

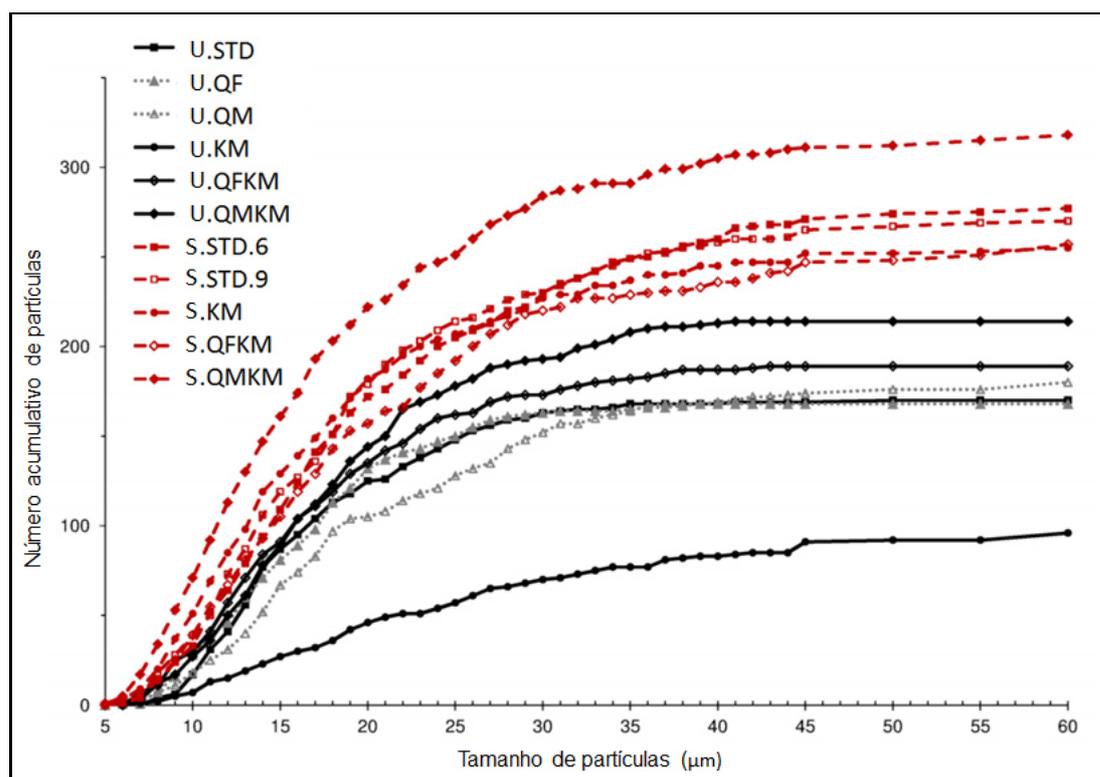


Figura 4.45 Distribuição por tamanho de partículas das massas.

4.2.6 Conclusões parciais

Os índices de piroplasticidade das massas preparadas por via seca variaram entre $4,4$ a $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, valores estes expressivamente menores em relação às formulações preparadas por via úmida e com menor variação entre elas, indicando que algum fator se sobrepõe às alterações de matérias-primas e granulometrias efetuadas.

O maior índice de piroplasticidade dentre as massas preparadas por via seca foi observado na massa padrão granulada com 6,5% de água devido à

maior dificuldade de deformação dos grânulos e, conseqüentemente, maior dificuldade de densificação durante a queima.

Com relação às características das fases líquidas observou-se que o volume da mesma não apresentou correlação com o IP e que o comportamento de deformação é mais dependente da natureza da fase líquida, como viscosidade e ponto de escoamento.

As diferenças microestruturais são marcantes para ambas as rotas de processamento e fundamental para explicar as diferenças de deformabilidade durante a queima. Massas preparadas por via seca apresentam grande heterogeneidade na microestrutura, resultado da maior compacidade a verde e dos grânulos mais densos e duros, o que dificultaria a fase líquida de transpor as paredes desses grânulos, além da redução da mobilidade da fase líquida devido à menor necessidade de contração. A retenção de partículas mais grosseiras após a queima reforça a estrutura do esqueleto sendo pouco afetado pela dissolução da fase líquida e contribuindo para a redução do índice de piroplasticidade de massas preparadas por via seca.

5 CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível apontar as seguintes conclusões:

- A deformação piropoplástica em porcelanatos é principalmente afetada pelas características da fase líquida independente da rota de processamento;
- De um modo geral, viscosidades e pontos de escoamento elevados contribuem no sentido de diminuição da deformação piropoplástica, o que era esperado, entretanto, não havia sido experimentalmente determinado para porcelanatos produzidos nas condições mais próximas às atuais;
- A quantidade de fase líquida formada durante a queima não apresentou correlação com o IP independente da rota de processamento;
- Não é possível avaliar a deformação piropoplástica a partir de parâmetros isolados, pois embora o volume de fase líquida não tenha apresentado correlação com o IP, pode ser fator decisivo para casos específicos, como foi o caso da massa KM preparada por via úmida;
- Massas preparadas por via seca são menos propensas a deformar piropoplásticamente durante a queima devido à maior heterogeneidade da microestrutura, sendo que vários fatores contribuem para esse comportamento:
 - Maior compacidade resulta em menor contração e menor rearranjo entre as partículas é necessário para a densificação;
 - Os grânulos mais densos e rígidos dificultam a mobilidade da fase líquida de transpor as paredes dos grânulos;
 - Em consequência desses aspectos, partículas mais grosseiras permanecem na microestrutura sendo pouco

afetadas pela fase líquida reforçando o esqueleto e contribuindo com a diminuição da deformação piropástica;

- Em termos de matérias-primas, a diminuição da granulometria (por micronização ou aporte natural) dos componentes não plásticos que, durante a queima, aumentam a viscosidade das fases líquidas ao se dissolver nas mesmas, contribui para a redução do índice de piroplasticidade;
- O processamento por via seca não constitui barreira tecnológica no que diz respeito à deformação piropástica, ao contrário, contribui no sentido de diminuir o problema.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considera-se que os temas apontados a seguir possam contribuir com desenvolvimentos posteriores relacionados ao estudo apresentado:

- Avaliação de matérias-primas que são encontradas na natureza apresentando partículas finas, como por exemplo alguns caulins, como alternativa para a utilização de matérias-primas micronizadas;
- Estudo da possibilidade de utilização de fundentes enérgicos contendo boro (ulexita, hidroboracita, colemanita), os quais não são utilizados na via úmida por dificultarem o comportamento reológico das suspensões, e que poderiam ser utilizados na via seca, avaliando a deformação piropiástica e demais comportamentos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CABRAL JR, M.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; et al. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 3, p. 7–18, 2010.
- [2] ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e congêneres. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 31/1/2015.
- [3] MELCHIADES, F. G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanato**, 2011. São Carlos, SP: UFSCar.
- [4] OLIVEIRA, A. P. N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 34–41, 1998.
- [5] GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. **Cerâmica para revestimentos**. Rio de Janeiro - RJ: BNDES, 252 p., 1999.
- [6] ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BRITO, H. B.; BOSCHI, A. O. Análise do Consumo de Energia Térmica no Setor Brasileiro de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 4., v. 15, p. 7–13, 2010.
- [7] HENKES, V. E.; ONODA, G. Y.; CARTY, W. M. **Science of whitewares**. Ohio, EUA: American Ceramic Society, 1996, 439p.
- [8] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2^o ed. Nova Iorque, EUA: Wiley, 1995, 340p.
- [9] BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2^a ed. Castellón, España: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002, 291p.
- [10] SANTOS, P. DE S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo, SP: Editora E. Blücher, 1975, 340 p.
- [11] WORRALL, W. E. **Clays: their nature, origin and general properties**. Londres, Inglaterra: Maclaren, 1968, 128 p.
- [12] ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**. Vol. 2. São Paulo, SP, Editora E. Blucher, 1973, 754 p.

- [13] CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações: fundamentos**. Vol. 1, 6ª Ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1988, 232p.
- [14] SANTOS, L. R.; MELCHIADES, F. G.; BISCARO, E.; FERRARI, A.; BOSCHI, A. O. Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I. Caracterização Físico - Química. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 5, p. 19–24, 2010.
- [15] NORTON, F. H. **Cerâmica fina: tecnología y aplicaciones**. 2º ed. Barcelona, Espanha: Omega, 1983, 505 p.
- [16] PAVLOV, V. F.; MESHCHERYAKOVA, I. V. Reducing the coloring effects of iron oxides in porcelain bodies. **Glass and Ceramics**, v. 40, n. 3, p. 150–152, 1983.
- [17] KLEIN, C.; HULBURT, C. S.; DWIGHT, J. **Manual of mineralogy**. 21º ed. New York: Wiley, 1993, 456p.
- [18] BORBA, C. D. G.; RODRIGUES NETO, J. B.; OLIVEIRA, A. P. N.; ECHUDE, E. C. F.; ALARCÓN, O. E. Estudo de matérias-primas fundentes. **Cerâmica Industrial**, v. 1, p. 34–39, mar. 1996.
- [19] RIELLA, H. G.; FRANJNDLICH, E. U. C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33–36, jun. 2002.
- [20] CONCEIÇÃO, E. DE S. **Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos**, 2011. Dissertação de Mestrado, São Paulo: Universidade de São Paulo.
- [21] MOTTA, J. F. M.; CABRAL JR, M.; TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4–6, p. 30–38, jul. 1998.
- [22] ALVES, H. J. **Efeito da porosidade sobre o manchamento de porcelanato polido**, 2009. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.
- [23] STATHIS, G.; EKONOMAKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; FTIKOS, C. Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 2357–2366, 2004.

- [24] DE NONI JUNIOR, A.; HOTZA, D.; SOLER, V. C.; VILCHES, E. S. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 1039–1046, 2009.
- [25] BIFFI, G. **Il Gres Porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego**. Faenza Editrice, Faenza, Italy, 1997, 221p.
- [26] RIBEIRO, M. J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. A Atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 34–40, Setembro / Outubro 2001.
- [27] BARSOUM, M. W.; BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2003, 668p.
- [28] BERTRAND, G.; ROY, P.; FILIATRE, C.; CODDET, C. Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 1, p. 95–102, 2005.
- [29] AMORÓS, J. L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como a causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 45, p. 6–13, Agosto / Dezembro 1996.
- [30] BORASCHI, E.; CUNHA, L. J. V.; VIVONA, D. Engobes: Características e aplicações. Parte I: um método simples para avaliar a variação do grau de impermeabilização de engobes com a temperatura de queima. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 1, p. 31–33, mar. 1996.
- [31] BERTO, A. M. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I: esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, p. 11–18, Setembro / Outubro 2000.
- [32] Autori Vari. **Glazing and Decoration of Ceramic Tiles**. Editore S.A.L.A. 1ª Edizione, Modena, Italia 2002, 358 p.
- [33] DONDI, M.; BLOSI, M.; GARDINI, D.; ZANELLI, C.; ZANNINI, P. Tecnologia jato de tinta para decoração digital de plas cerâmicas: visão geral. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 2, p. 7–13, mar. 2014.
- [34] SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; SANZ, V.; MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831–845, 2010.

- [35] HUTCHINGS, I. M.; ADACHI, K.; XU, Y.; et al. Analysis and laboratory simulation of an industrial polishing process for porcelain ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 13, p. 3151–3156, 2005.
- [36] BERNARDES, L. Via seca com normas. **Mundo Cerâmico**, n. 6, p. 32–34, 1993.
- [37] BERNARDES, L. et al. Revestimentos cerâmicos produzidos por via seca. Estudo comparativo de microgranulação por via seca. **Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. p.250–255, 1994. Blumenau, SC.
- [38] QUINTEIRO, E. **Efeito das características de pós atomizados sobre as características e qualidade de revestimentos cerâmicos**, 1996. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.
- [39] WATANO, S.; IMADA, Y.; HAMADA, K.; et al. Microgranulation of fine powders by a novel rotating fluidized bed granulator. **Powder Technology**, v. 131, n. 2–3, p. 250–255, 2003.
- [40] SAMPAIO, V. G.; PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Dry granulation of a ceramic paste for porcelain stoneware tile. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 295–299, 2007.
- [41] BIFFI, G. **Porcelain stoneware. Production manual and method of use**. Faenza (Gruppo Editoriale), 1999, 304p.
- [42] SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCIA-TEN, J.; CANTAVELLA, V. Porcelain tile composition: effect on phase formation and end products. **American Ceramic Society bulletin**, v. 80, n. 6, p. 43–49, 2001.
- [43] BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 314–318, 1959.
- [44] CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 1, p. 3–20, 1998.
- [45] OKADA, K.; ÔTSUKA, N.; OSSAKA, J. Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 10, p. C-251–C-253, 1986.

- [46] IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3121–3127, 2000.
- [47] LEE, W. E.; SOUZA, G. P.; MCCONVILLE, C. J.; TARVORNPANICH, T.; IQBAL, Y. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 465–471, 2008.
- [48] SCHNEIDER, H.; RAGER, H. Iron incorporation in mullite. **Ceramics International**, v. 12, n. 3, p. 117–125, 1986.
- [49] CHAUDHURI, S. P. Crystallization of glass of the system $K_2O(Na_2O)Al_2O_3SiO_2$. **Ceramics International**, v. 8, n. 1, p. 27–33, 1982.
- [50] SCHNEIDER, H.; KOMARNENI, S. **Mullite**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2006, 509 p.
- [51] MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1599–1607, 2010.
- [52] ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1647–1652, 2006.
- [53] ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; GUARINI, G.; DONDI, M. The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16–17, p. 3251–3260, 2011.
- [54] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, 2007, 716 p.
- [55] BERNARDIN, A. M.; DE MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering: A**, v. 427, n. 1–2, p. 316–319, 2006.
- [56] AIREY, A. C.; BIRTLES, J. F. Pyroplastic deformation of whiteware bodies. **Science of whitewares**. p.225–234, 1996. England: American Ceramic Society.
- [60] BUCHTEL, A. M.; CARTY, W. M.; NOIROT, M. D. Pyroplastic Deformation Revisited. In: W. M. Carty (Org.); **Whitewares and Materials: Ceramic**

Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc. 2004 p.25–42.

[61] SUVACI, E.; TAMSU, N. The role of viscosity on microstructure development and stain resistance in porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 15, p. 3071–3077, 2010.

[62] TAMSU, N.; VEDAT BAYRAK, A.; OZDEMIR, H. Effects of Na₂O/K₂O Ratio on the Deformation Behaviour of the Floor Tile Bodies. **Acta Physica Polonica, A**, v. 123, n. 2, p. 283–284, 2013.

[63] RAMBALDI, E.; CARTY, W. M.; TUCCI, A.; ESPOSITO, L. Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 727–733, 2007.

[64] PONRAJ, R.; IYER, S. R.; RADHAKRISHNAN, V. M. Creep of porcelain-containing silica and alumina. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 16, p. 4385–4392, 1994.

[65] RESTREPO, J.; DINGER, D. R. Controle da deformação piropiástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Cerâmica Industrial**, 4, v. 8, p. 37–48, 2003.

[66] MCCANN, J. D. **Effects of mixing on pyroplastic deformation**, maio 2004. Alfred, New York: Alfred University.

[67] LOSZYNSKI, M. **Pyroplastic deformation**, 2003. Alfred, New York: Alfred University.

[68] NAVARRO, J. E. E.; MEDALL, F. N.; FUENTES, A. B.; PORCAR, V. B. **Controles de Fabricación: Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. AICE ed. Valencia, España, 1989, 235p.

[69] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

[70] GUALTIERI, A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 2, p. 267–278, 2000.

[71] APPEN, A. A. **Chemistry of glass**. Leningrad: Khimiya Publishing House, 1974, 449p.

- [72] LAKATOS, T.; JOHANSSON, L. G.; SIMMINGSKÖLD, B. The effect of some glass components on the viscosity of glass. **Glastechnisk Tidskrift**, v. 27, n. 2, p. 25–28, 1972.
- [73] FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. **Glass Technology**, v. 48, n. 1, p. 13–30, 2007.
- [74] GIORDANO, D., RUSSEL, J. K., DINGWELL, D. B., Viscosity of magmatic liquids: a model. **Earth and Planetary Science Letters**, 2008, 271p.
- [75] GUALTIERI, A. F., RIVA, V., BRESCIANI, A., MARETTI, S., TAMBURINI, M., VIANI, A., Accuracy in quantitative phase analysis of mixtures with large amorphous contents. The case of stoneware ceramics and bricks, **Journal of Applied Crystallography**, 835-846, 2014.
- [76] LEE, S.-H.; MESSING, G. L.; GREEN, D. J. Bending Creep Test to Measure the Viscosity of Porous Materials during Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 6, p. 877–882, 2003.
- [77] PRIVEN, A. I. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. **Glass Technology**, v. 45, n. 6, p. 244–254, 2004.
- [78] ALVES, H. J.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Effect of feldspar particle size on the porous microstructure and stain resistance of polished porcelain tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2095–2102, 2012.
- [79] NINOS, N. Effect of Particle Size on Pyroplastic Deformation. In: W. M. Carty (Org.); **Whitewares and Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings**. p.230–238, 2003. John Wiley & Sons, Inc.
- [80] BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.; HÜBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3761–3768, 2006.
- [81] AMORÓS, J. L.; FELIU, C.; GINÉS, F.; AGRAMUNT, J. V. Resistencia mecánica y microestructura de soportes cerámicos en crudo. p.153–172, **Qualicer** 1996. Castellón, España.
- [82] IQBAL, Y.; LEE, W. E. Fired Porcelain Microstructures Revisited. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3584–3590, 1999.