

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

**ESTUDO DE MASSAS DE PORCELANATO ESMALTADO CONTENDO  
FILITO COMO FUNDENTE**

Camila Tavares Brasileiro

São Carlos-SP  
2020



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

**ESTUDO DE MASSAS DE PORCELANATO ESMALTADO CONTENDO  
FILITO COMO FUNDENTE**

Camila Tavares Brasileiro

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Coorientador: Ms. Michele Dondi

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 142554/2018-9

São Carlos-SP

2020



## DEDICATÓRIA

Dedicada às pessoas que sempre me fizeram acreditar que eu podia ir além de onde eu já estava.

*Heber Sivini e Anselmo Boschi*, a quem devo todos os voos mais altos que alcancei, pois através de todos os trabalhos juntos me mostraram que nenhum sonho é inalcançável e que o caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.

Ao meu pai, *Luciano Brasileiro*, meu exemplo e referência profissional, grande incentivador da realização desta tese.

## VITAE

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba  
(2018).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba  
(2016)



*“Ninguém escapa ao sonho de voar, de ultrapassar os limites do espaço onde nasceu, de ver novos lugares e novas gentes. Mas saber ver em cada coisa, em cada pessoa, aquele algo que a define como especial, um objeto singular, um amigo – é fundamental. Navegar é preciso, reconhecer o valor das coisas e das pessoas, é mais preciso ainda!”*

***Antoine de Saint-Exupéry***





## 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

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Camila Tavares Brasileiro, realizada em 17/12/2020.

#### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula Margarido Menegazzo (CCB)

Prof. Dr. Fábio Gomes Melchiades (CRC)

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira (UFPB)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## AGRADECIMENTOS

Encerrar esse ciclo me faz perceber o aprendizado que me eleva como pessoa. Sair do conforto e da minha segurança para alcançar meus objetivos é a frase que mais define a minha trajetória no doutorado. A vontade de crescer era muito grande. Me fez cruzar os oceanos, desbravar a Itália, aprender o significado da palavra superação. Valeu a pena o desafio da dupla adaptação, do reinventar-se, desdobrar-se. Primeiro em São Carlos na universidade mais conceituada em Engenharia de Materiais da América Latina, depois em Faenza no *Istituto de Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici*, referência mundial nesse tema. Sou muito grata pelas experiências, mas, acima de tudo, pelas pessoas que eu conheci ao longo desses 33 meses.

**Anselmo Boschi**, orientador e amigo, a quem devo mais do que ele possa imaginar. Mudou os planos de aposentadoria para me aceitar como última orientanda, acreditando que com essa defesa encerra sua carreira com chave de ouro. Ele me ensinou a comprar todos os “bilhetes” e com isso várias portas se abriram, sempre certificando de que para que algo de valor seja produzido, deve-se ter algo de valor em si, pois qualquer trabalho é a extensão da vida do autor;

**Michele Dondi**, que mesmo dominando bem o português, fez questão de que eu falasse italiano. Agradeço por todo tempo cedido não só para ensinar e discutir resultados, mas para garantir que a estadia na Itália fosse proveitosa;

**Sonia Conte e Chiara Zanelli** pelo conhecimento transmitido nas novas técnicas de caracterização e análise de resultados. Certamente toda contribuição do *ISTEC* trouxe um brilhantismo a esta tese;

**Fábio Melchades**, pelas portas que abriu ao longo do caminho, o prazer em compartilhar conhecimento, pelas críticas, contribuições, mas especialmente por ser quem é: competente e humano;

**LaRC**, laboratório o qual fui praticamente a única habitante por muito tempo, mas muitas pessoas contribuíram para mantê-lo em funcionamento. Em especial, **Flavia Contartesi**, que me ajudou nos primeiros experimentos e discussões;

**CRC**, por todo auxílio laboratorial e técnico. Empresa a qual admiro muito. Em especial, **Patrícia Aguiar, Suellen Zenatti e Gabriela Romão**;

Aos novos amigos e os de longa data, que tornaram a distância João Pessoa – São Carlos / Itália – Brasil, bem mais curta do que de fato é. Especialmente, à **Geovana Lira**, que dividiu casa, angústias, alegrias e muitas discussões acerca de filito e feldspato. **Laércio Cerqueira** que é um grande parceiro da vida. **Gracinha Calado** que acompanhou o início da construção desta tese e até hoje não mede esforços para estar presente em todas as etapas. **Eliel e Rutiléia** pela verdadeira amizade quando eu mais precisei e **Ariani Di Felippo** que com muito carinho contribuiu nas correções ortográficas, estruturais e emocionais;

**Ivair Carlos**, *il miglior insegnante d'italiano*;

**Luciano, Flávia e Flavinho**, meus pais e irmão, por me mostrarem na prática que minha casa é onde meu coração está;

**Nino**, em nome dos **Tavares**, agradeço ao meu primo que abriu a porta dos doutores da família e minha estadia em São Carlos nos tornou ainda mais próximos;

**Nanox Tecnologia S/A**, por acreditar no meu potencial e me permitir atuar frente a novos desafios, colocando em prática tudo que aprendi ao longo dos anos na academia;

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos, processo 142554/2018-9;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001;

Este trabalho é de co-autoria de todos vocês, afinal ninguém vence sozinho!

## RESUMO

A produção de revestimentos cerâmicos é crescente no mundo, sendo o Brasil o terceiro maior produtor mundial. Os porcelanatos representam uma fração significativa dessa produção, havendo uma tendência de crescimento expressivo de seu mercado nas próximas décadas. Esse cenário é marcado por uma crescente demanda por matérias-primas, porém, o esgotamento progressivo dos principais depósitos de feldspato leva a indústria cerâmica a procurar substitutos para esse fundente. Considerável parte da indústria brasileira já substitui, por vários motivos, o tradicional fundente feldspato por filito, constituído basicamente de quartzo, caulinita e sericita. Isso dá à indústria brasileira, a única a utilizar filito nas massas de porcelanato esmaltado, uma importante vantagem competitiva nesse segmento. Entretanto, como os demais produtores utilizam feldspato, praticamente não existem estudos sobre os efeitos da substituição do feldspato pela sericita em massas de porcelanato esmaltado. Estudos anteriores mostraram diferenças significativas no comportamento das massas de porcelanato esmaltado contendo o mesmo teor de feldspato e filito durante a queima. Assim, avaliou-se nesta tese o efeito da substituição entre eles, contendo o mesmo teor de minerais fundentes. Para tanto, formulou-se uma inédita massa feldspática com o mesmo teor de fundente que o filito e com a mesma composição química e avaliaram-se as implicações disso. A busca de explicações para as diferenças observadas foi baseada principalmente no volume e características da fase líquida desenvolvida a temperaturas elevadas. Os principais resultados mostraram que 1) as fases líquidas produzidas pela fusão da sericita e do feldspato desempenham papel central para explicar as diferenças de comportamento durante o aquecimento, 2) a origem das diferenças está principalmente na temperatura de início de formação da fase líquida, que na massa com filito é cerca de 230°C menor do que na massa feldspática, e 3) as diferenças nas temperaturas relativamente baixas também podem ser explicadas pela granulometria.

**Palavras chaves:** Porcelanato; minerais fundentes; sericita; fluxo viscoso; gresificação.



**ABSTRACT**  
**STUDY OF GLAZED PORCELAIN TILES BODIES CONTAINING PHYLLITE**  
**AS FLUX**

The production of ceramic tiles is growing worldwide and Brazil is the third-largest producer in the world. Porcelain tiles represent a significant fraction of this production and the trend is for significant growth in the market for this type of product in the coming decades. This scenario is marked by the increasing demand for raw materials. However, the progressive depletion of the main deposits of feldspar leads the ceramic industry to look for substitutes for this flux. A considerable part of the Brazilian industry, for several reasons, has already replaced feldspar, traditionally used as a fluxing agent, with phyllite, consisting basically of quartz, kaolinite, and sericite. Brazil is the only country that uses phyllite in the glazed porcelain masses. This gives the Brazilian industry an important competitive advantage in this segment. However, as other producers use feldspar, there are practically no studies on the effects of replacing feldspar with sericite in glazed porcelain tiles compositions. Initial studies showed very significant differences in the behavior of glazed porcelain masses containing the same content of feldspar and phyllite during firing. Based on this, the objective of this thesis was to identify how the mineral through which the fluxing ions are introduced into the porcelain composition affects its behavior during firing. In an unprecedented way, this work formulates a feldspar composition with the same flux content as the phyllite (synthetic phyllite with feldspar) with the same chemical composition and assesses its implications. The search for explanations for the observed differences was based mainly on the volume and characteristics of the liquid phase developed at high temperatures. The results showed that 1) the liquid phases produced by the fusion of sericite and feldspar play a central role in explaining the differences in behavior during heating, 2) the origin of the differences is mainly in the transformations that occur between 950 and 1150 °C, e) differences at relatively low temperatures are also explained by the effect of granulometry.

**Keywords:** porcelain tile; fluxing minerals; sericite; viscous flow; vitrification.



## PUBLICAÇÕES

BRASILEIRO, C. T.; CONTE, S.; CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F. G.; ZANELLI, C.; DONDI, M.; BOSCHI, A. O. Effect of Strong Mineral Fluxes on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles, **Journal of the European Ceramic Society**, 2021.

BRASILEIRO, C. T.; FILHO, H. D. A.; SANTANA, G. L., LOT, A. V., CONTE, S.; ZANELLI, C.; DONDI, M.; BOSCHI, A. O. Substituting Feldspar for Sericite in Porcelain Stoneware: Effect on Sintering and Phase Evolution, **Journal of Applied Ceramic Technology**, 2021.

LOT, A. V.; MENEGAZZO, A. P. M.; BRASILEIRO, C. T.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Correlations Between the Slip Resistance and Surface Roughness of Ceramic Floor Tiles, **Research, Society and Development**, 2021

BRASILEIRO, C. T. Impacto e Perspectivas do Uso do Filito em Massas de Porcelanato Esmaltado, **Mundo Cerâmico**, 2021.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE QUADROS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Contexto e justificativa .....	1
1.2 Objetivo geral.....	3
1.3 Hipóteses.....	3
1.4 Justificativa e originalidade .....	4
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Conceitos Fundamentais .....	7
2.1.1 Porcelanatos.....	7
2.1.2 Fundentes.....	10
2.1.3 O filito como fundente em porcelanatos .....	13
2.1.4 O efeito da temperatura sobre o porcelanato .....	15
2.1.5 Sinterização por fluxo viscoso .....	17
2.2 Trabalhos Relacionados .....	20
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
3.1 Materiais .....	23
3.2 Estratégia.....	25
3.2.1 Etapa 1 (Brasil): Natureza e Teor .....	27
3.2.2 Etapa 2 (Itália): Caracterizações .....	28
3.3 Métodos.....	30
3.1.1 Preparação dos corpos de prova.....	30
3.1.2 Curvas de Gresificação .....	32
3.2.1 Análise de tamanho de partícula (Sedigraph).....	32

3.2.2	Microscopia de Aquecimento / Dilatômetro Óptico .....	33
3.2.3	Difração de Raios X / Quantificação Rietveld .....	34
3.2.4	Picnometria a Hélio.....	35
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1	Distribuição de tamanho de partículas (DTP) .....	39
4.2	Comportamento das massas durante a queima .....	40
4.3	Composição de fases .....	47
4.2.1	Conclusões parciais.....	54
4.4	Composição da fase líquida/vítrea .....	55
4.4.1	Conclusão parcial .....	60
4.5	Viscosidade e tensão superficial da fase líquida.....	61
4.5.1	Conclusão parcial .....	67
4.6	Sinterização .....	68
4.6.1	Comportamento da sinterização – Dilatometria Ótica/Microscopia de Aquecimento .....	68
4.6.2	Energia aparente de ativação.....	77
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	79
4.7.1	Conclusão parcial .....	84
5	CONCLUSÕES .....	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	89
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
	APÊNDICE A – Resumo dos modelos <i>Frenkel</i> e <i>Mackenzie</i> .....	103
	APÊNDICE B – <i>Solver</i> do ajuste da composição química .....	105
	APÊNDICE C – Diferenças entre o comportamento durante a queima das massas STDi, STD, MFF e MFF2.....	107

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos porcelanatos de acordo com a norma ABNT NBR 15463:2013 [6]. .....	8
Tabela 2.2 - Composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros [19]. .....	10
Tabela 3.1 - Composição química das matérias-primas. ....	23
Tabela 3.2 - Análise racional do filito e feldspato puros. ....	24
Tabela 3.3 - Nomenclatura e formulação das massas de estudo.....	24
Tabela 4.1 - Ajuste da composição química das massas STD e MFF2. ....	42
Tabela 4.2 - Propriedades tecnológicas absorção de água e retração linear de queima .....	44
Tabela 4.3 - Composição mineralógica da massa contendo sericita (STD) .....	47
Tabela 4.4 - Composição mineralógica da massa contendo sericita (MFF2) ...	47
Tabela 4.5 - Composição química estimada da fase vítrea da massa com sericita (STD).....	55
Tabela 4.6 - Composição química estimada da fase vítrea da massa com feldspato (MFF2).....	55
Tabela 4.7 - Estimativa da viscosidade e tensão superficial da fase líquida presente nas massas contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2) como fundentes, a várias temperaturas.....	62
Tabela 4.8 - Parâmetros relativos ao comportamento na sinterização de corpos de provas da massa STD a diferentes temperaturas. ....	72
Tabela 4.9 - Parâmetros relativos ao comportamento na sinterização de corpos de provas da massa MFF2 a diferentes temperaturas. ....	73
Tabela 4.10 - Energia aparente de ativação das amostras STD e MFF2.....	78



## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1 - Nomenclatura das massas de estudo .....	30
Quadro 4.2 - Parâmetros utilizados para expressar as características da fase líquida.....	56



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos em 2019. [1] .....	1
Figura 1.2 - Tipologias de produtos fabricados no Brasil, em milhões de m <sup>2</sup> , em 2019 [1]. .....	1
Figura 1.3 - Crescimento da produção de porcelanato no Brasil, em milhões de m <sup>2</sup> , entre 2014 e 2018 [1]. .....	2
Figura 2.1 - Triaxial cerâmico (porcelanato argila-quartzo-feldspato) [29]. .....	9
Figura 2.2 - Classificação de feldspatos [22]. .....	11
Figura 2.3 - Depósitos e minas de filito [20] .....	12
Figura 2.4 - Perspectivas e oportunidades em relação aos filitos como matéria-prima para a fabricação de porcelanatos no Brasil [19] .....	12
Figura 2.5 - Variação da absorção de água de massas de porcelanato esmaltado contendo 50% de feldspato e filito, com a temperatura [3]. .....	14
Figura 2.6 - Variação da absorção da retração linear de queima de massas de porcelanato esmaltado contendo 50% de feldspato e filito, com a temperatura [3]. .....	14
Figura 2.7 - Evolução das fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana de ciclo lento, Norton [61], pág 263. ....	15
Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das massas STD e MFF2. ....	39
Figura 4.2 - Curvas de gresificação das massas STDi e MFF (mesmo volume de fase líquida). .....	40
Figura 4.3 - Curva de gresificação da massa STD e MFF (mesma composição química). .....	43
Figura 4.4 - Variação do teor de fase vítrea das massas STD e MFF em função da temperatura de queima. ....	49
Figura 4.5 - Variação dos teores de muscovita/sericita e de K-Feldspato com a temperatura de queima nas massas STD e MFF2. ....	49
Figura 4.6 - Variação do teor de quartzo das massas STD e MFF2 em função da temperatura de queima. ....	51
Figura 4.7 - Variação do teor de mulita das massas STD e MFF em função da temperatura de queima. ....	52

Figura 4.8 - Variação do teor de fase vítrea em função do teor de quartzo para as massas STD e MFF2.....	53
Figura 4.9 - Variação do teor de formadores de rede (GNF) em função da temperatura para as massas STD e MFF2. ....	57
Figura 4.10 -Variação do teor de modificadores de rede (GNM) em função da temperatura para as massas STD e MFF2. ....	58
Figura 4.11 - Variação do teor de estabilizadores de carga (CCAT) em função da temperatura para as massas STD e MFF2. ....	59
Figura 4.12 - Variação do grau de polimerização (NBO/T) em função da .....	60
Figura 4.13 - Variação da viscosidade estimada da fase líquida presente nas duas massas, STD e MFF2, em função da temperatura.....	62
Figura 4.14 - Variação da tensão superficial estimada da fase líquida presente .....	64
Figura 4.15 - Variação da viscosidade estimada da fase líquida em função ....	65
Figura 4.16 - Variação da relação entre tensão superficial e viscosidade para a massa STD e MFF com o aumento da temperatura de queima.....	65
Figura 4.17 - Retração linear em condição isotérmica em função do tempo para a amostra STD. ....	71
Figura 4.18 - Retração linear em condição isotérmica em função do tempo para a amostra MFF2. ....	71
Figura 4.19 (a) e (b): Taxa de sinterização das amostras STD e MFF2, respectivamente.....	74
Figura 4.20 - Taxa de sinterização linear das amostras STD e MFF2. ....	75
Figura 4.21 - Grau de sinterização das massas STD e MFF2.....	77
Figura 4.22 - Micrografias da amostra STD e MFF2 à 1210°C. ....	79
Figura 4.23 - Micrografias da amostra STD e MFF2 à 1225°C. ....	80
Figura 4.24 - Micrografia e EDS da amostra STD à 1210°C .....	81
Figura 4.25 - Micrografia e EDS da amostra STD à 1225°C. ....	82
Figura 4.26 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C. ....	82
Figura 4.27 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C. ....	83
Figura 4.28 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C.....	83

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Contexto e justificativa

As Figuras 1.1, 1.2 e 1.3 apresentam dados publicados pela Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica (ANFACER) e ilustram parte do cenário mundial no que diz respeito ao setor de revestimentos cerâmicos e como o Brasil está inserido neste contexto.

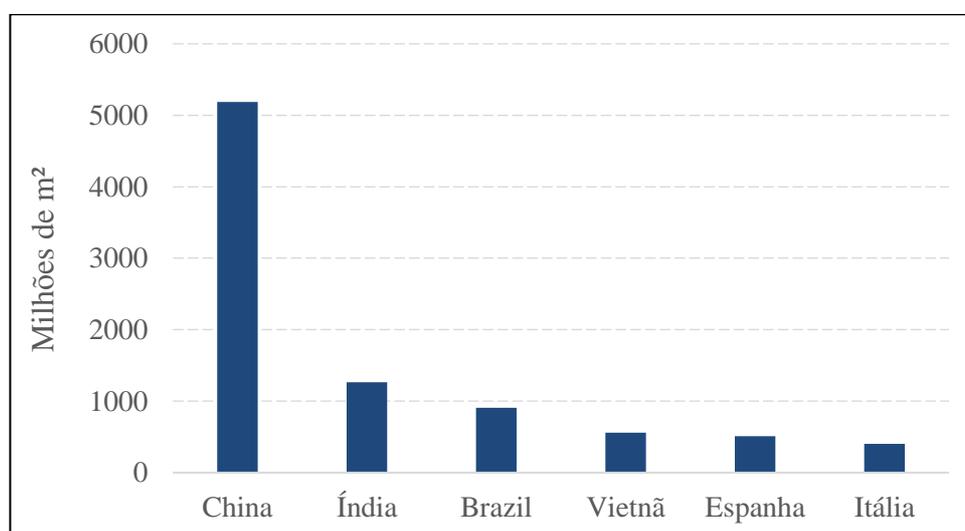


Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos em 2019. [1]

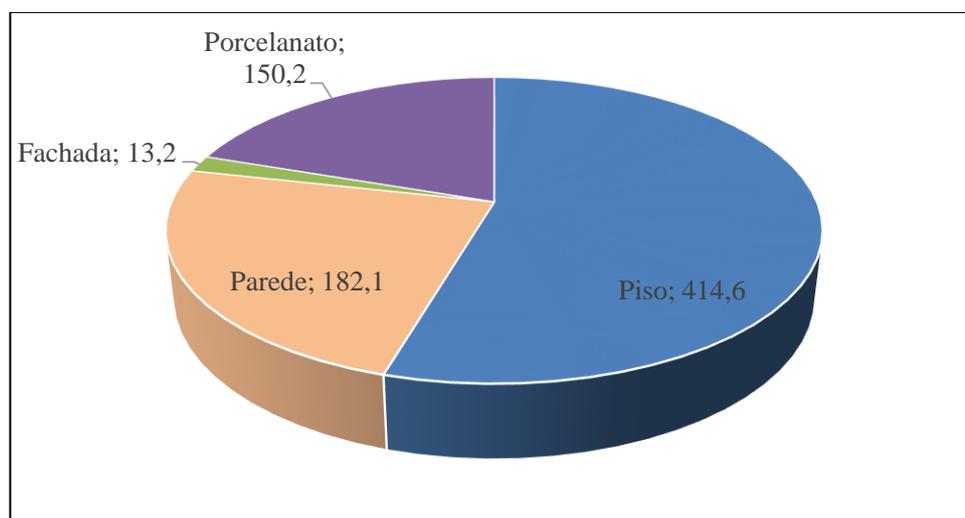


Figura 1.2 - Tipologias de produtos fabricados no Brasil, em milhões de m², em 2019 [1].

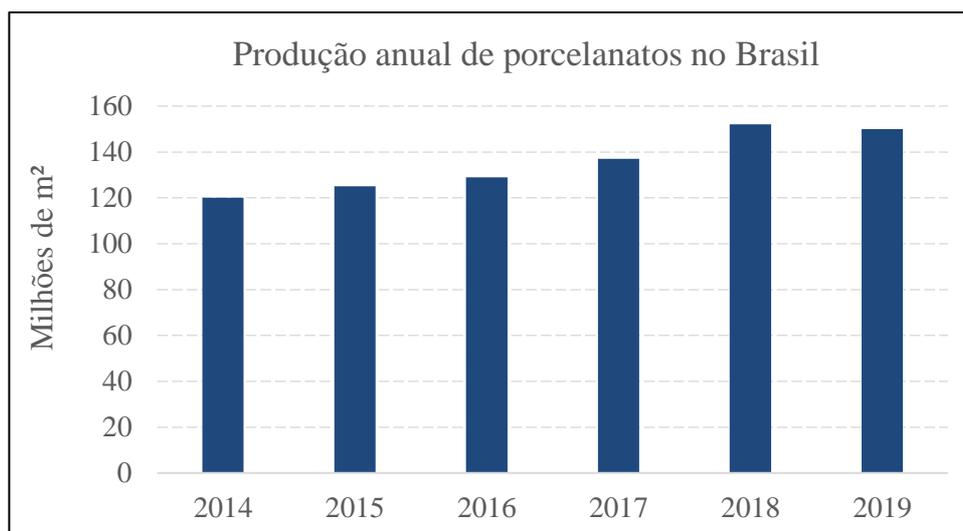


Figura 1.3 - Crescimento da produção de porcelanato no Brasil, em milhões de m<sup>2</sup>, entre 2014 e 2018 [1].

Como pode ser observado na Figura 1.1, o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de revestimentos cerâmicos, de acordo com os dados de 2019. Como mostra a Figura 1.2, a produção de porcelanatos no Brasil representava em 2018 17,43% do total produzido. Ou seja, o Brasil é um grande produtor de revestimentos cerâmicos e os porcelanatos representam uma fração significativa dessa produção. Além disso, cabe destacar que, como mostra a Figura 1.3, a produção de porcelanatos no Brasil, tem aumentado significativa e rapidamente nos últimos anos.

O crescimento do mercado de porcelanatos se deve principalmente à combinação de excelentes características técnicas e estéticas.

No que se refere às características técnicas, a mais utilizada para classificar os revestimentos cerâmicos como porcelanato é sua porosidade extremamente baixa. Para conseguir essa característica as composições geralmente utilizam quantidades significativas de fluxos minerais, que se fundem durante a queima e eliminam os poros presentes no compacto que entra no forno. No mundo todo o mineral fundente utilizado na fabricação dos porcelanatos é o feldspato. Entretanto, no Brasil por vários motivos (disponibilidade, logística, preço, etc.) a indústria cerâmica buscou substitutos para o feldspato. Com o advento dos porcelanatos, produzidos no Brasil pela primeira vez em 1996, os ceramistas buscaram alternativas para o feldspato e encontraram no filito (também conhecido como leuco-filito e leucofilito) uma

excelente opção para as massas utilizadas na fabricação de porcelanatos esmaltados. Assim sendo, atualmente, no Brasil, considerável parte dos fabricantes de porcelanatos esmaltados utiliza filito em suas massas ao invés do tradicional feldspato. Cabe destacar que não se tem notícia de nenhum outro país que utilize matéria-prima similar nas massas de porcelanatos esmaltados.

É importante mencionar que sem a utilização do filito o custo da produção dos porcelanatos esmaltados no Brasil seria consideravelmente mais elevado, o que reduziria a competitividade dos produtos brasileiros em relação aos demais produtores que utilizam o feldspato e limitaria o acesso das classes economicamente menos favorecidas da população brasileira a essa tipologia de produto.

Muito embora considerável parte dos fabricantes brasileiros de porcelanatos esmaltados utilizem filitos em suas massas, não se tem notícia de nenhum estudo sistemático sobre os efeitos da substituição do feldspato pelo filito no processo de fabricação e nas características do produto final. Isso quer dizer que a substituição do feldspato pelo filito foi feita empiricamente, pelo método de tentativa-e-erro. Esse método, como largamente mencionado na literatura, além de demorado e caro, não permite a maximização dos benefícios da utilização dessa matéria-prima.

## **1.2 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da substituição do feldspato, tradicionalmente utilizado como fundente nas massas de porcelana e porcelanato, pelo filito, majoritariamente utilizado no Brasil como fundente nas massas de porcelanato esmaltado, no comportamento durante a queima, de forma a contribuir para a maximização da utilização do filito nas indústrias cerâmicas brasileira.

## **1.3 Hipóteses**

1. A composição química é a responsável pelas diferenças no comportamento durante a queima;

2. Independente da composição química, a sericita e o feldspato têm cinéticas de vitrificação distintas.
3. A diferença de tamanho de partícula é a causa das diferenças de comportamento observado nas curvas de gresificação durante a queima.

Para testar as hipóteses levantadas e alcançar o objetivo traçado, o desenvolvimento experimental deste trabalho foi dividido em três partes. A primeira envolveu a formulação das massas, a confecção dos corpos de prova e a consequente construção das curvas de gresificação. Todas essas etapas foram realizadas no Laboratório de Revestimento Cerâmico (LaRC – DEMA/UFSCar) em parceria com a empresa Centro de Revestimento Cerâmico (CRC). A segunda parte do trabalho consistiu nos ensaios de caracterização necessários para compreender as causas/o que causou as diferenças observadas nas curvas de gresificação. Esses ensaios foram realizados em um período de cinco meses de estágio sanduíche na Itália, especificamente no *Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici* (ISTEC – CNR). A terceira etapa foi realizada após o estágio sanduíche e consistiu no desenvolvimento de uma metodologia para reproduzir curvas similares de distribuição de tamanho de partícula. Esses ensaios foram realizados no Centro de Revestimento Cerâmico.

Todas essas etapas estão minuciosamente descritas no Capítulo 3.

#### **1.4 Justificativa e originalidade**

Tradicionalmente as massas de porcelana e porcelanato utilizam feldspato como fundente e há um número bastante considerável de publicações que detalham exaustivamente todos os aspectos do chamado triaxial cerâmico, constituído por argila, quartzo e feldspato [10, 11, 12]. No Brasil, principalmente devido à escassez desse mineral e os custos relativamente elevados, os fabricantes de produtos cerâmicos buscaram alternativas e encontraram o filito que passaram a utilizar em larga escala desde 1960. Assim sendo, os fabricantes brasileiros de porcelanato esmaltado viram como natural a utilização do filito em substituição ao feldspato em suas massas e atualmente muitos já utilizam essa matéria-prima, especialmente da região Sudeste. Entretanto, como praticamente

todos os estudos sobre porcelanas e porcelanatos foram realizados em países que utilizam o feldspato, não se tem notícia de trabalhos que estudaram sistematicamente os efeitos da substituição do feldspato pelo filito nas massas de porcelanato esmaltado. Nesse contexto é de se esperar que um entendimento mais aprofundado dos efeitos da substituição do feldspato pelo filito no comportamento das massas de porcelanato esmaltado durante a queima contribua para o aprimoramento da qualidade dos produtos e processos de fabricação e, conseqüentemente, a competitividade da indústria cerâmica brasileira.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Conceitos Fundamentais**

#### **2.1.1 Porcelanatos**

No Brasil, inicialmente o produto era conhecido como “grês porcelanato” [5, 6, 7] e a primeira empresa a fabricar esse tipo de produto foi a Eliane Revestimentos Cerâmicos, localizada em Criciúma, a partir de 1996 [8], hoje é conhecido apenas como porcelanato.

De maneira geral, os porcelanatos são placas cerâmicas para pavimento e revestimento cuja aplicação inicial foi nos ambientes industriais, onde os pisos estavam sujeitos a elevadas solicitações mecânicas. Posteriormente, o porcelanato foi transformado em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de novas técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significância para o setor cerâmico, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que geralmente apresentam resistência à abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos tradicionais. Atualmente, o produto se destaca pelas seguintes características:

- Alta resistência à abrasão;
- Resistencia a ácidos e álcalis;
- Resistencia ao gelo;
- Uniformidade de cores;
- Impermeabilidade;
- Facilidade de manutenção;
- Amplas possibilidades de composições.

Dentro desta categoria, os porcelanatos podem ainda receber uma camada de esmalte, o que os caracteriza como esmaltados. Se eliminar a etapa de esmaltação e seguir diretamente para a queima após a secagem, seguida por uma etapa extra ao final, de polimento, são conhecidos como polidos. O polimento tem o objetivo de aumentar o brilho do produto, o que lhes confere boas características estéticas. Além disso, podem ser retificados ou não

retificados, a fim de ajustar o tamanho exato das placas para uma melhor simetria no assentamento, o que também contribui muito para valores estéticos.

Os dados da associação nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimentos (ANFACER) apontam que o Brasil possui 92 empresas de revestimentos cerâmicos, distribuídas em 18 estados, com maior concentração nas regiões Sudeste e Sul e em expansão no Nordeste. Segmento produtivo de capital essencialmente nacional, é também um grande gerador de empregos, com cerca de 27 mil postos de trabalhos diretos e em torno de 200 mil indiretos, ao longo de sua cadeia produtiva.

De acordo com a Associação Paulista de Cerâmicas de Revestimento (ASPACER), dentre a produção brasileira, o Estado de São Paulo se destaca como o principal produtor e consumidor de cerâmica de revestimento, o que representa 70% da produção nacional. Aliás, 85% da produção do estado se localiza no polo de Santa Gertrudes (formado pelos municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeiropolis, Iracemópolis, Limeira, Piracicaba e Ipeúna) e gera uma produção de cerca de 600 milhões de m<sup>2</sup>/ano.

A norma ABNT NBR 15463:2013 [9] classifica os porcelanatos com relação à absorção de água e módulo de resistência a flexão. Como pode ser visto na Tabela 2.1, a norma é bastante rígida e exigente para esses produtos e, para que um revestimento possa ser considerado como porcelanato, alguns requisitos são exigidos, dentre eles, baixíssima absorção de água e elevado módulo de resistência à flexão.

Tabela 2.1 - Classificação dos porcelanatos de acordo com a norma ABNT NBR 15463:2013 [6].

<b>NBR 15463</b>	<b>Absorção de Água (%)</b>	<b>Módulo de resistência à flexão [MPa]</b>
Porcelanato técnico	≤ 0,1	≥ 45
Porcelanato esmaltado	≤ 0,5	≥ 37

Fonte: Elaboração própria.

Portanto, são materiais de massas extremamente compactas, constituídas de uma ou mais fases cristalinas imersas em uma matriz vítrea. No que diz respeito as matérias-primas, deve existir uma grande quantidade de fases líquidas durante a queima, as quais aliadas a ciclos de queima adequados

devem promover e permitir a eliminação quase total da porosidade presente na peça. Assim, são exigidas temperaturas de queima relativamente altas.

Quimicamente, os porcelanatos são formados, em geral, por uma mistura tri-axial de argilominerais (caulim e argilas), quartzo e feldspatos [10, 11, 12, 13, 14], o que favorece a formação de fases vítreas, como pode ser visto na Figura 2.1.

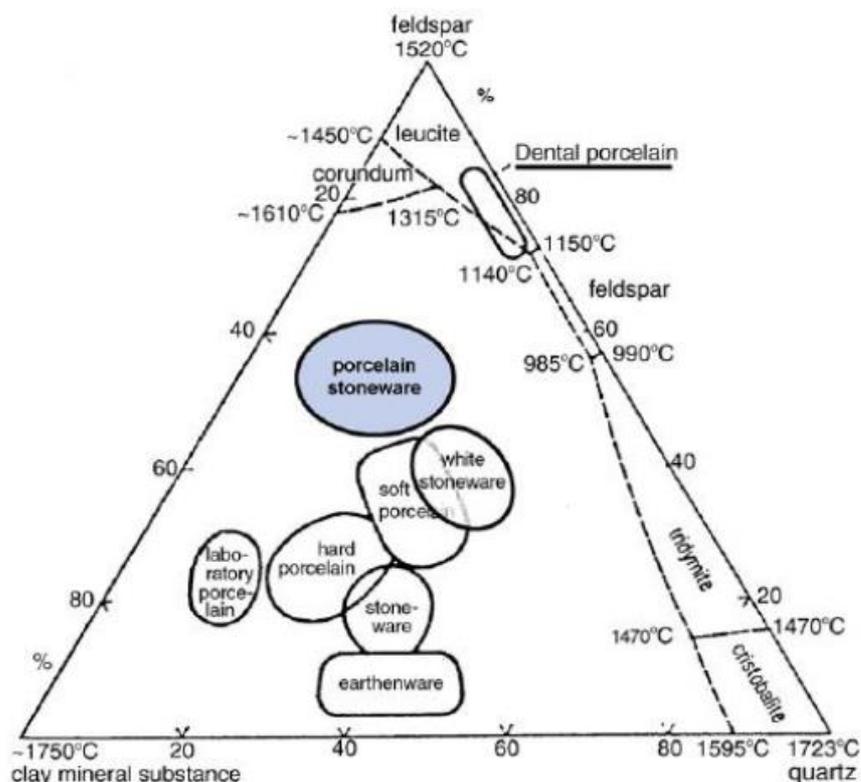


Figura 2.1 - Triaxial cerâmico (porcelanato argila-quartzo-feldspato) [29].

Os feldspatos alcalinos (sódicos, potássicos ou sódico-potássico) são os mais utilizados na indústria cerâmica de revestimentos e na fabricação de porcelanato no mundo todo [13, 14]. Alguns outros estudos já mostram a substituição total ou parcial do feldspato por fundentes alternativos, por exemplo, granito [15] ou sienito nefelínico [16] na composição de porcelanas e porcelanatos [17]. Durante a queima, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos fundentes reagem, facilitando assim, a sinterização com presença de fase líquida e a densificação da massa [18, 19].

A Tabela 2.2 apresenta uma classificação das composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros.

Tabela 2.2 - Composições típicas de revestimentos cerâmicos brasileiros [19].

Matérias-primas (%)	Porcelanato técnico	Porcelanato esmaltado	Via úmida Semi-grês Semi-Poroso	Via seca Semi Poroso	Monoporosa
Argilas claras cauliniticas	10 – 20	20 – 40	15 – 40	–	20 – 40
Argilas vermelhas Fundentes	–	0 – 5	0 – 30	100	–
Caulins	20 – 30	0 – 10	0 – 10	–	0 – 15
Filito	–	20 – 50	30 – 50	–	15 – 30
Feldspato	35 – 55	0 – 50	–	–	–
Carbonato/Talco	0 – 3	3 – 8	0 – 5	–	8 – 15
Bentonita	2 – 5	0 – 2	–	–	–
Zirconita	0 – 5	–	–	–	–

Nesse mesmo estudo, Cabral Júnior (2018) reporta que no estado de São Paulo a fabricação de porcelanato esmaltado possui maior conteúdo de filito e menor de feldspato, contrariamente dos estados da região Nordeste, que possuem maior conteúdo de feldspato e menor de filito [20, 21].

## 2.1.2 Fundentes

As matérias-primas fundentes são aquelas que garantem a formação de fases líquidas durante a queima dos produtos cerâmicos. No processo de fabricação por via úmida, as matérias-primas utilizadas, e dentre elas os fundentes, devem apresentar bom comportamento reológico para boa eficiência da etapa de moagem.

### 2.1.2.1 Feldspato

O feldspato, uma das matérias primas mais utilizadas como fundentes nas formulações de porcelanatos, são aluminossilicatos de elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos que podem formar tipos de soluções sólidas diferentes e diversos graus de ordenamento. Dentre eles estão: albita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ),

anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), ortoclásio ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e uma série de decomposições intermediárias [12].

Os feldspatos sódicos e potássicos são os fundentes de maior importância para a indústria cerâmica, por possuírem temperatura de fusão relativamente baixa, sendo empregados como geradores de “massa vítrea” nas massas cerâmicas ou nos vidrados [22]. No entanto, dificilmente são encontrados puros, em geral, se apresentam em mistura ou associado a outras impurezas. O elevado teor de álcalis que contém os feldspatos determina a facilidade de fundir e reagir com outros componentes.

Do ponto de vista estrutural, os feldspatos responsáveis pelas fases vítreas são constituídos por grupos tetraédricos  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , compartilhando todos os vértices e formando anéis de quatro membros. No ortoclásio e na albita, cada anel está constituído por um tetraedro de  $\text{AlO}_4$  e três de  $\text{SiO}_4$ , sendo requerida um mol de cátion monovalente para cada mol de  $\text{Al}^{3+}$  para garantir a estrutura eletricamente neutra [23].

Uma classificação apresenta-se na Figura 2.2.

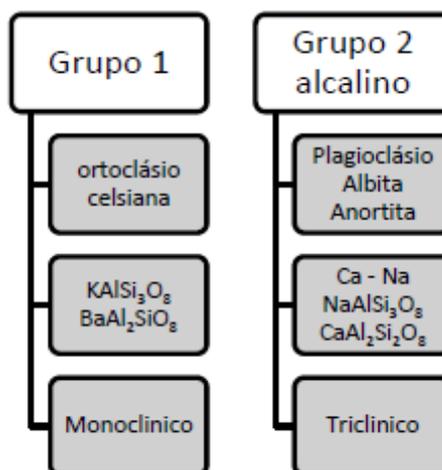


Figura 2.2 - Classificação de feldspatos [22].

Apesar dos feldspatos serem o grupo mineralógico mais abundante no mundo, no Brasil, os filitos ganharam um grande espaço como fundente alternativo em massas de porcelanato, devido principalmente, a abundância dessa matéria prima nas regiões centro-sul brasileira [24].

### 2.1.2.2 Filito

Os ceramistas brasileiros dão o nome de filito cerâmico a uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura natural em proporções variáveis de quartzo, caulinita e mica muscovita finamente dividida ou sericita (componente responsável pelo elevado teor de potássio). Os depósitos e minas de filito no Brasil são apresentadas na Figura 2.3.



Figura 2.3 - Depósitos e minas de filito [20]

### Filito: Perspectivas & Oportunidades

#### Situação

- ✓ Fundamentais e carentes no mercado brasileiro, especialmente para SP

#### Potencial

- Região NE e região de Arcos (MG) – dotação com condições de aumentar a produção

#### Perspectivas

- ✓ Escassez de reservas e possibilidade de declínio da produção da região de Itapeva – SP
- ✓ Aumento da participação dos filitos da região de Arcos – MG
- ✓ Soluções localizadas para abastecimento – matérias-primas substitutivas

Figura 2.4 - Perspectivas e oportunidades em relação aos filitos como matéria-prima para a fabricação de porcelanatos no Brasil [19]

A Figura 2.4 apresenta as perspectivas e oportunidades em relação ao filito como matéria-prima para a fabricação de porcelanatos no Brasil, como apresentado em um dos trabalhos mais recentes sobre o assunto [20]. As conclusões dessa análise reforçam a necessidade de se otimizar o emprego dos filitos em massas de porcelanato esmaltado, objetivo do presente projeto.

A natureza química e mineralógica do filito, confere propriedades tanto dos materiais plásticos como dos não-plásticos, podendo ser utilizado em até 50% na composição de muitas massas cerâmicas [25]. Filitos cerâmicos podem ser definidos como argilas claras, de cor branca, rósea ou cinza-clara com teores variáveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que quando queimadas a  $1250^\circ\text{C}$ , vitrificam totalmente, adquirindo cores claras, geralmente tonalidades de cinza [26]. O filito explorado na região de Itapeva-SP é conhecido no mercado como filito branco, leucofilito ou filito Itapeva [25, 27, 28].

Os filitos cerâmicos são uma contribuição original brasileira no campo da cerâmica, podendo ser utilizado como substituto parcial ou total do feldspato nas massas para cerâmica branca, especialmente na fabricação de sanitários e pastilhas de revestimento [22].

Os filitos podem ser encontrados em diversas regiões brasileiras, entretanto, as características variam de região para região. No nordeste brasileiro, encontram-se algumas ocorrências de filito, Martinópolis, Cruzeta, Salgueiro, Santana de Garrotes e Lagarto e as características são bem distintas dos filitos encontrados em depósitos similares no Sul e Sudeste do país, sendo que estes últimos, possuem granulação fina, elevado teor de  $\text{K}_2\text{O}$  e baixo teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [25].

### **2.1.3 O filito como fundente em porcelanatos**

A caracterização do comportamento de massas cerâmicas durante a queima é usualmente feita através das curvas de gresificação, que representam a variação da absorção de água, uma medida da porosidade aberta, e da retração linear com a temperatura. Como fruto de trabalhos anteriores [2, 3, 4], as Figuras 2.5 e 2.6 apresentam essas características para duas massas de porcelanato esmaltado contendo 50% de feldspato e filito. Pode-se notar que as

duas massas apresentam comportamentos bastante diferentes. Entretanto, o trabalho que gerou esses resultados não tinha por objetivo explicar as diferenças. É nesse contexto que o objetivo desta tese é complementar esses resultados buscando explicações para essas diferenças. Esse conhecimento é de grande valia para a otimização da utilização do filito em massas de porcelanato esmaltado.

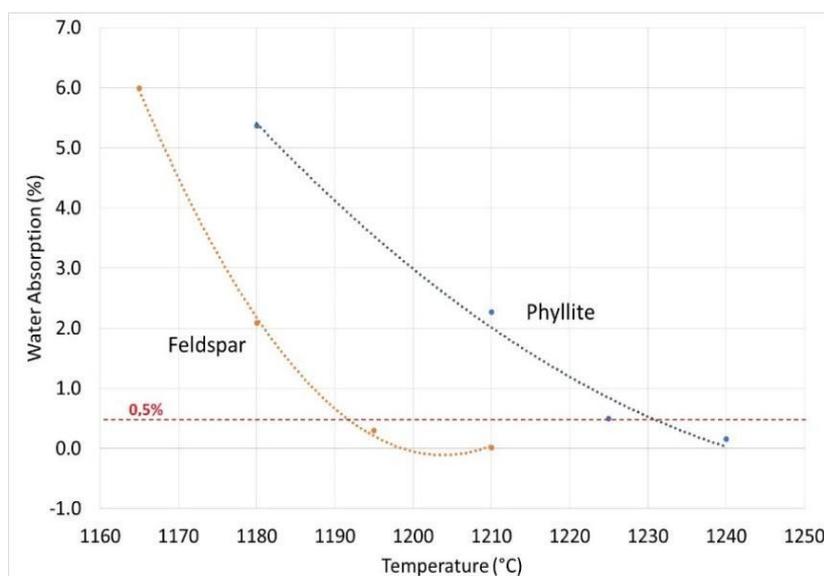


Figura 2.5 - Variação da absorção de água de massas de porcelanato esmaltado contendo 50% de feldspato e filito, com a temperatura [3].

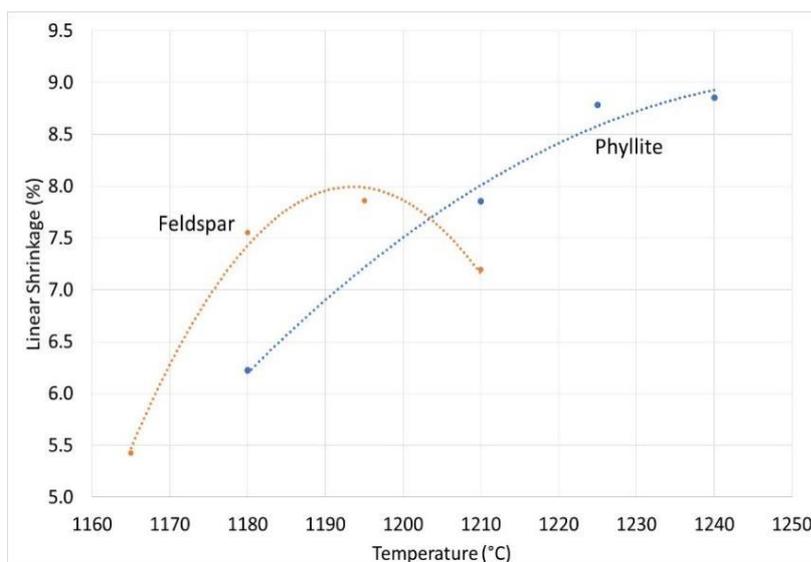


Figura 2.6 - Variação da absorção da retração linear de queima de massas de porcelanato esmaltado contendo 50% de feldspato e filito, com a temperatura [3].

### 2.1.4 O efeito da temperatura sobre o porcelanato

A literatura, de maneira geral, já reporta diversos trabalhos sobre a influência da temperatura na formação de fase líquida nas massas de porcelanato utilizando feldspato em sua composição [8, 27, 28, 29]. Entretanto, é perceptível a falta de estudos explícitos que descrevam o que acontece quando se substitui o feldspato pelo filito na sua formulação. Além disso, a maioria desses estudos se referem apenas a queimas de ciclos lentos (tempo de queima superior a 10 horas).

O diagrama apresentado na Figura 2.7 para massas de porcelana queimadas em ciclos lentos, não difere das transformações sofridas durante a queima pelas massas de porcelanato atualmente fabricadas, por ciclos mais rápidos de queima [30].

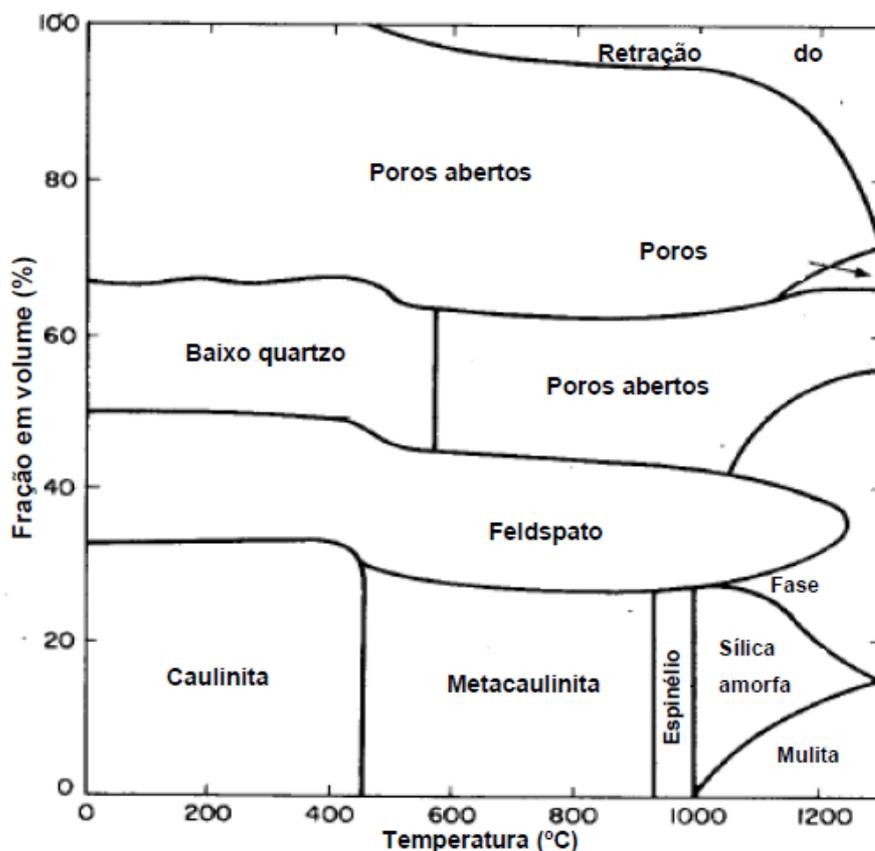


Figura 2.7 - Evolução das fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana de ciclo lento, Norton [61], pág 263.

Nos estágios finais da sinterização, temperaturas superiores a 1175°C, a velocidade de densificação é reduzida e o volume ocupado pelos poros fechados aumenta. Já, na etapa final de sinterização, a redução da viscosidade das fases vítreas tem um papel mais significativo; Martin-Márquez [31], afirma que para massas com 50% de caulinita, 40% feldspato e 10% quartzo, os poros fechados começam a aumentar de volume antes que a porosidade aberta fosse completamente eliminada. O que se confirma a direta relação com as propriedades mecânicas e a microestrutura formada [11].

A densificação do porcelanato ocorre por meio de um mecanismo de sinterização com presença de fases líquidas. Ao aumentar a temperatura de queima, a porosidade diminui e ocorre o crescimento do tamanho dos poros pelo efeito da eliminação dos poros menores; em temperaturas altas (>1100°C), a proporção de fase líquida aumenta enquanto a viscosidade diminui, impossibilitando a remoção dos poros maiores. Apesar de ser um produto de baixa absorção de água e baixa porosidade aparente, o porcelanato apresenta um certo volume (5 a 12%) de poros isolados no interior do corpo, que constituem a chamada porosidade fechada [36].

Com o avanço da sinterização, o sistema de poros inicialmente comunicante perde conexão, e a porosidade fechada começa a se formar. O grau de vitrificação depende da composição, da temperatura de queima e o tempo de sinterização. Como é o caso do porcelanato, produtos prensados apresentam inicialmente dois tipos de poros, os intragranulares e os intergranulares. Ou seja, a estrutura porosa da microestrutura a verde obtida na prensagem constitui o ponto de partida das transformações que acontecem durante o aquecimento. Os poros intragranulares encontram-se situados entre o arranjo das partículas primárias que constituem os grânulos, aqui é onde a fase líquida formada pela fusão de parte dos constituintes da massa escoava entre os espaços vazios, diminuindo a porosidade e promovendo a interação de atração devida às forças de capilaridade entre os grânulos, o que se relaciona com a densificação do corpo. Os poros intergranulares encontram-se situados entre o arranjo dos grânulos, inicialmente aprisionam o ar, que logo depois do aquecimento vira um reservatório, onde acumulam-se os gases das reações

sofridas pelos componentes das massas, estes gases têm tendência de se expandir, expressando-se no aumento da porosidade fechada.

### **2.1.5 Sinterização por fluxo viscoso**

A sinterização dos porcelanatos, assim como em outros produtos vitrificados, se dá pelo conhecido fluxo viscoso [33]. Esse processo é caracterizado pela grande quantidade de fase líquida ( $\geq 50\%$  líquido). Produto da fusão de alguns dos compostos iniciais ou da reação entre eles. A fase líquida preenche os espaços entre as partículas não fundidas e ocorre uma primeira consolidação (retração) pela permeação e o fluxo do líquido viscoso pelos interstícios e ação das forças de capilaridade, logo então, a solidificação acontece durante o resfriamento, permitindo a cristalização de fases ou a formação de uma fase vítrea amorfa [34]. Em geral, este tipo de sinterização ocorre nas cerâmicas a base de silicatos, como a porcelana. Porém, a quantidade de fase líquida não deve ser excessiva, e a sua viscosidade não deve ser muito baixa, pois causará a deformação do corpo sob a sua própria carga (peso/deformação piropelástica elevada), a resistência à fluência se reduz a temperaturas altas.

O estágio inicial trata do rearranjo das partículas, pois, o começo da densificação, consequência da acomodação das partículas pela formação de líquido, produz mudanças microestruturais significativas e inclui sinterização via fase sólida, coalescência, espalhamento do líquido, atração capilar, escorregamento de partículas, difusão (difusividade solubilidade) e desintegração-fragmentação de partículas. A formação do líquido associada com as forças de pressão capilar causa rearranjos e agrupamentos na microestrutura, isto ocorre entre as partículas e entre os agrupamentos das partículas, separadamente e como um todo [35].

O estágio intermediário trata do fim do rearranjo da sinterização da fase líquida e a ação dominante do processo solução-precipitação, esta última, requer da solubilidade do sólido no líquido, que é uma característica do crescimento dos grãos, dissolução de grãos menores, arredondamento dos grãos, densificação e

formação da estrutura esquelética do sólido. A eliminação da porosidade residual juntamente com o “*coarsening*” na microestrutura.

A taxa de densificação predominante depende da taxa de transferência de massa através do líquido. A competição entre as mudanças microestruturais, conjuntamente com o engrossamento dos grãos por “*coarsening*” e o rearranjo diminui a energia total do sistema pela eliminação da área superficial, ou seja, a contração dos poros enquanto os grãos crescem.

O estágio final corresponde ao período no qual o crescimento de grão continua sem uma densificação significativa enquanto o engrossamento dos grãos por “*coarsening*” continua. A máxima densidade do compacto alcançado depende fortemente das características dos poros e os gases neles retidos, podendo variar pela expansão dos poros.

Nas últimas etapas da sinterização, próximo à temperatura de máxima densificação, as interconexões entre os poros são fechadas, os poros pequenos (<5  $\mu\text{m}$ ) praticamente desaparecem e dão lugar a uma superfície porosa constituída principalmente de poros isolados relativamente grandes (>30 $\mu\text{m}$ ) [36].

Durante o crescimento dos grãos há mudanças simultâneas entre a distribuição de tamanho dos grãos, o tamanho e a forma dos poros, o tamanho dos pescoços intragranulares, a área interfacial grãos-matriz, o número de grãos sólidos e a separação média entre os grãos. A microestrutura alcança a configuração de mínima energia sólido-líquido. Os grãos e a forma do líquido dependeram da energia superficial e a fração volumétrica de líquido. As mudanças na microestrutura no estágio final afetam as propriedades de resistência ao desgaste, resistência a flexão, dureza, entre outras.

As massas cerâmicas de porcelanato formam uma fase líquida durante a sinterização, os elementos introduzidos pelas MP se combinam, a composição cerâmica favorece a formação de eutéticos, mesmo quando alguns dos componentes apresentam menores pontos de fusão.

A sinterização por fluxo viscoso envolve os conceitos de solubilidade do líquido no sólido e solubilidade do sólido no líquido [37]. Uma elevada solubilidade do líquido no sólido conduz a uma fase líquida transiente,

considerável sensibilidade ao processamento e expansão do compacto durante o aquecimento.

Gilbertoni [38], afirma que o mecanismo de sinterização que ocorre durante a queima de porcelanato é o fluxo viscoso, fase líquida viscosa ou vitrificação. Logo, a seleção da matéria-prima fundente passa a ser importante. Como se explicou anteriormente, com temperaturas elevadas ocorrem a formação de uma fase líquida viscosa (baixa ou alta), que permite reduzir as forças de tensão superficial criadas pelo fluxo do líquido através dos poros finos do corpo prensado e que cercam os grânulos compactados, conjuntamente a retração aumenta, e, a porosidade aberta diminui.

A velocidade de vitrificação é controlada pela quantidade de fase líquida formada, o aumento da temperatura, e, principalmente pela alta ou baixa viscosidade da fase do líquido formado, a velocidade é acelerada conforme a viscosidade diminui (baixos valores de viscosidade, maior fluidez do líquido), e reduzida (desacelerada) conforme a viscosidade aumenta (altos valores de viscosidade, menor fluidez do líquido). A formação do líquido aumenta a taxa de sinterização, conseqüentemente, a densificação devida as forças de capilaridade do líquido sob as partículas sólidas retraem os grãos conforme o sólido se dissolve no líquido, assim, os grãos sólidos se reorganizam e empacotam na configuração de maior densidade e menor energia superficial.

Em resumo, as fases líquidas formadas, motivadas pelas forças de capilaridade, são responsáveis pela redução da porosidade aparente (ou absorção de água como medida indireta) e pelo aumento da retração linear de queima do produto. A variação dessas características durante o aquecimento é usualmente representada no mesmo gráfico, usualmente denominado “curvas de gresificação”, utilizadas para caracterizar o comportamento durante a queima [39, 40].

Entretanto a cinética de sinterização é predominantemente influenciada pela viscosidade e tensão superficial do líquido [33, 41] e o controle destes é o fator de maior importância para se atingir a densidade, ou porosidade, desejada.

## 2.2 Trabalhos Relacionados

Conforme foi visto nos conceitos fundamentais, na seção 2.1, existe uma vasta literatura a respeito de sinterização por fluxo viscoso, que é o mecanismo de sinterização dos porcelanatos. Entretanto, praticamente não existe literatura específica sobre o uso de filitos em massas de porcelanatos esmaltados, porque, como mencionado desde o início deste trabalho, toda fundamentação teórica conhecida se baseia em massas de porcelanato contendo feldspato como fundente. Os primeiros trabalhos científicos publicados estudando a influência de substituir um fundente pelo outro são do nosso grupo de pesquisa [2, 3, 4].

Alguns autores já avaliaram a substituição total ou parcial do feldspato por outros tipos de fundentes. Por exemplo, Baucia Jr, Koshimizu e Morelli (2011) estudaram fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. Dentre as alternativas, estavam a nefelina sienito, pertencente à família dos feldspatóides e um fundente sintético, denominado fluxo. Os principais resultados mostraram que é possível a combinação das duas matérias primas como material alternativo ao feldspato, pois elas proporcionaram a gresificação em temperaturas mais baixas [51].

Entretanto, a literatura específica não menciona estudos envolvendo a sericita como fundente. Neste sentido, esse estado da arte aborda os trabalhos prévios contendo filito como fundente, necessários para entender a continuação desse estudo, que é objeto principal desta tese, bem como as novas variáveis inseridas na análise comparativa durante a queima.

Melchiades (2011) em sua tese fez um comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanato esmaltado e neste trabalho afirmou que com o advento da produção de porcelanatos no Brasil e a proximidade das reservas dos centros produtores, os filitos se tornaram importantes alternativas como matérias-primas fundentes para massas de porcelanato. Complementarmente, cita que o uso de filitos nas massas cerâmicas é uma particularidade da indústria cerâmica brasileira, pois existem ocorrências desta matéria-prima em abundância nas regiões centro-sul do país, sendo que a mesma não é encontrada com a mesma facilidade em outras regiões do mundo [24].

Em sua tese, Sánchez (2018) buscou explicações para as diferenças de comportamento durante a queima decorrentes da substituição de 50% de feldspato pelo filito nas massas empregadas na fabricação de porcelanatos esmaltados. Neste trabalho, foram avaliadas as matérias-primas sozinhas, feldspatos e filitos, assim como massas contendo o mesmo teor das mesmas. As principais conclusões reportadas estão atreladas ao fato de que o comportamento dos fundentes durante a queima varia consideravelmente, além disso, diferentes filitos apresentam comportamentos significativamente distintos durante a queima e as diferenças de comportamento entre os filitos é majoritariamente decorrente da variação do teor de sericita. Como última conclusão, a variação do volume da fase líquida durante a queima parece ser uma das principais variáveis responsáveis pelas diferenças observadas [52].

Mais adiante, Sánchez *et. al.* (2019) avaliaram comparativamente o efeito da substituição do feldspato por filito em massas de porcelanato esmaltado sobre a deformação piropiástica. Os resultados obtidos indicaram que a substituição do feldspato pelo filito reduz significativamente a deformação piropiástica da massa. E essa diminuição se deve principalmente ao fato de que a viscosidade da fase líquida formada pela fusão do feldspato é consideravelmente menor do que a resultante da fusão da mica muscovita, que o volume de líquido formado na máxima temperatura também é significativamente maior na massa contendo feldspato e que a fusão do feldspato se dá a uma temperatura inferior à da mica muscovita.

Zanelli *et. al.* (2020) avaliaram a substituição do feldspato pelo filito em um lote de porcelanato típico do Brasil, a substituição foi de 50% em peso e o comportamento durante a queima foi comparado por dilatométrica óptica. Os resultados mostraram que a substituição do feldspato pela sericita tem repercussões importantes no comportamento tecnológico, com algumas vantagens e desvantagens. A principal desvantagem do filito é a temperatura de queima mais alta (+30°C) necessária para atingir absorção de água abaixo de 0,5%, entretanto, o uso do filito facilita a moagem e menor deformação piropiástica.

É importante destacar que nos estudos mencionados acima, Sánchez *et. al.* (2019) e Zanelli *et. al.* (2020), muito embora os teores de feldspato e filito

fossem iguais, o teor de mica muscovita (sericita), que é o mineral responsável pela fundência do filito, era consideravelmente menor do que o de feldspato. Este fato, relatado nos estudos, comprometeu a comparabilidade dos comportamentos das massas durante a queima.

As hipóteses deste trabalho e a metodologia descrita no próximo capítulo foram baseadas nos trabalhos específicos com o filito citados neste estado da arte, buscando aprofundar os estudos da substituição do feldspato pelo filito e complementar os resultados anteriormente comentados, de forma a contribuir para a maximização da utilização desta matéria prima nas indústrias brasileiras.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas neste estudo são regularmente utilizadas pelos fabricantes de porcelanato esmaltado e foram fornecidas por diferentes mineradoras que atuam nesse setor e localizadas em diferentes regiões. Para a confecção das massas, as formulações foram baseadas nas proporções dessas matérias-primas comumente utilizadas na fabricação de porcelanatos esmaltados (mistura de argilas, talco, calcário e fundente). As massas foram classificadas de acordo com a matéria-prima fundente contida na formulação. A Tabela 3.1 apresenta a composição química das matérias primas de estudo e a Tabela 3.2 a análise racional do filito e feldspato puros.

Tabela 3.1 - Composição química das matérias-primas.

Elementos	Argila <sub>1</sub>	Argila 2	Argila 3	Argila 4	Argila 5	Talco	Calcário	Filito	Feldspato	Quartzo	Caulim
<b>SiO<sub>2</sub></b>	63,08	61,33	74,14	69,74	65,32	65,29	0,48	74,2	73,2	99	46
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23,07	25,97	14,61	15,79	10,72	0,9	0,11	16,2	14,9		39,01
<b>FeO<sub>3</sub></b>	2,01	1,07	2,1	2,83	2,9	0,42	0,07	0,98	0,18		0,55
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,64	1,22	0,61	0,87	0,42	0,07	0,01	0,76	0,02		0,22
<b>CaO</b>	0,04	0,04	0,41	0,15	5,13	0,19	54,87	0,03	0,19		
<b>MgO</b>	0,46	0,02	1,46	1,76	2,15	28,12	0,31	1,01			0,02
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,87	0,52	1,63	2,9	6,75	0,07	0,03	3,31	7,78		0,05
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,03	0,02			0,65		0,04	0,18	2,97		0,02
<b>MnO</b>						0,02		0,01	0,01		
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02	0,02	0,07	0,1	0,13	0,02	0,09	0,05	0,17		
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,04	0,05									
<b>BaO</b>	0,03	0,01									
<b>SrO</b>							0,26				

Tabela 3.2 - Análise racional do filito e feldspato puros.

RESULTADOS	FILITO PURO	FELDSPATO
Análise mineralógica	%	%
<b>Caulinita</b>	<b>13,7</b>	0,0
<b>Quartzo</b>	<b>55,1</b>	<b>24,0</b>
<b>Ilita / Muscovita</b>	<b>28,1</b>	<b>5,9</b>
<b>Microclínio</b>	0,0	<b>41,3</b>
<b>Albita</b>	0,0	<b>28,1</b>
Calcita	0,0	0,0
Montmorilonita	0,0	0,0
Hematita	1,0	0,0
Rutilo/Anatásio	0,0	0,0
Talco	0,0	0,0
Gibsita	0,0	0,0
Outros	2,1	0,8
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

A partir da análise racional do filito e feldspato puros, foi formulada a massa STD e MFF, apresentada na Tabela 3.3, que também contém a formulação da MFF2, após ajuste da composição química.

Tabela 3.3 - Nomenclatura e formulação das massas de estudo.

Matérias-primas	STD	MFF	MFF2
Argila 1	11	11	10,1
Argila 2	5	5	12,1
Argila 3	14	14	11,6
Argila 4	4	4	8,2
Argila 5	8	8	0,5
Talco	6	6	8,2
Calcário	2	2	2,6
Filito	50	0	0,0
Feldspato	0	20,24	20,2
Quartzo	0	22,7	16,3
Caulim	0	6,85	10,0

### 3.2 Estratégia

Segundo a literatura especializada o comportamento de peças cerâmicas durante a queima depende fundamentalmente:

- no que se refere à massa: das composições química e mineralógica e das características físicas, principalmente do tamanho das partículas; e
- no que se refere às peças: às características físicas, principalmente da densidade aparente.

Em vista do objetivo deste estudo e do apresentado acima, idealmente o comportamento durante a queima de corpos de provas, com a mesma densidade aparente, produzidos com duas massas, uma contendo filito e outra na qual a mica muscovita tivesse sido integralmente substituída por feldspato, que fossem idênticas em todos os aspectos mencionados acima, fossem avaliados comparativamente. Entretanto, a produção das massas e corpos de provas com as características mencionadas é impraticável. Nesse cenário, como detalhado posteriormente, optou-se pelo desenvolvimento de uma massa padrão, similar às tipicamente utilizadas no Brasil, contendo filito (STD) e várias massas teste similares à STD em uma das características mencionadas acima e fossem diferentes em outros aspectos.

Espera-se que a análise do conjunto de resultados contribua para aprofundar a compreensão das implicações da substituição do feldspato pelo filito, ou posto de outra forma, a substituição do fundente feldspato pela sericita, nas massas de porcelanato esmaltado.

#### **Filito feldspático (FF) e ajuste da composição química**

No que se refere aos porcelanatos esmaltados produzidos no Brasil, diferentemente dos produzidos na Europa e demais produtores, a matéria-prima utilizada como fundente por alguns produtores é o filito. O filito é fundamentalmente uma mistura de três minerais, caulinita, quartzo e mica muscovita (sericita), sendo que este último, é que confere a fundência aos filitos. Assim sendo, para que se possa avaliar comparativamente os efeitos da substituição do feldspato, tradicionalmente utilizado como fundente nos demais países produtores de porcelanato esmaltado, e a mica muscovita contida nos

filitos, é preciso formular massas que contenham teores próximos de feldspato e mica muscovita. Para isso utilizou-se uma mistura de matérias-primas similares às encontradas no filito, substituindo o teor em peso da mica muscovita por feldspato. Essa mistura foi denominada “filito feldspático” - FF.

Resumidamente, a estratégia para reproduzir essa massa foi igualar o teor de sericita com o de minerais feldspáticos. No entanto, isso resulta em massas de composições químicas diferentes. Assim, realizou-se uma reformulação de massa com os mesmos teores de sericita e minerais feldspáticos, ajustando-se agora as proporções das demais matérias-primas para que as composições químicas das duas massas fossem as mais próximas possíveis. Essa etapa foi realizada por meio do software *Microsoft Excel*, com a restrição “soma de Na + K” igual nas duas massas. Com essa restrição, foi possível igualar os teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e MgO das duas massas em estudo. Entretanto, a solução mais próxima possível deixa o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma diferença de 0,4 entre as massas. A planilha com a programação linear da reformulação é o Apêndice B.

Assim sendo, para atingir o objetivo do trabalho, três massas diferentes foram preparadas:

STD: massa similar às tipicamente utilizada na fabricação de porcelanatos esmaltados no Brasil, contendo 50w% de filito.

MFF: massa similar à STD em que o teor em peso de filito foi substituído por filito feldspático (FF) – composição mineral similar à STD.

MFF2: massa formulada de modo que tivesse composição química similar à STD.

Cabe mencionar que o desenvolvimento das massas MFF2 não levou em consideração a composição mineralógica das mesmas. Assim sendo a composição mineralógica dessas massas pode ser diferente da STD. O mesmo vale em relação à distribuição de tamanho das partículas das massas MFF e MFF2 que podem ser diferentes da STD. Outro aspecto digno de nota é o fato de que a granulometria é um fator particularmente importante, pois a mica muscovita presente no filito geralmente apresenta granulometria muito fina

(sericita) e esta característica afeta significativamente a atuação dos fundentes durante a queima.

Todos esses aspectos serão levados em consideração na interpretação dos resultados.

### 3.2.1 Etapa 1 (Brasil): Natureza e Teor

**Preâmbulo/Justificativa:** Nos trabalhos anteriores o feldspato foi integralmente substituído pelo filito. Entretanto, além de serem minerais diferentes, os teores de fundentes contidos nas duas matérias-primas, feldspato e filito, era consideravelmente diferente, o que impossibilitou a identificação das reais causas das diferenças observadas, pois tanto o tipo de fundente como os teores dos mesmos haviam variado.

**Objetivo parcial:** Avaliar os efeitos da substituição do fundente feldspato pela mica, em uma massa típica de porcelanato esmaltado, durante a queima.

**Estratégia:** Considerando que os principais minerais encontrados no filito são o caulim, o quartzo e a mica muscovita, e que esta última é que atua como fundente, desenvolveu-se o conceito do “filito feldspático”, uma mistura de minerais que busca reproduzir a composição mineralógica do filito substituindo a mica pelo mesmo teor de feldspato. É importante salientar que a mica contida no filito apresenta uma granulometria extremamente fina (sericita) e o feldspato mesmo após intensa moagem talvez não apresente uma granulometria tão fina. Essa possível diferença será levada em consideração na análise dos resultados.

A seguir, descreve-se o procedimento experimental realizado na Etapa 1.

1. Uma massa similar às utilizadas na fabricação de porcelanatos esmaltados, contendo 50w% de filito, foi formulada. Essa será a massa de referência (**STD**).
2. Baseado na análise racional da STD uma outra massa, **MFF**, na qual os 50% de filito foram substituídos pelo filito feldspático, foi formulada. Cabe salientar que a composição química das duas massas, STD e MFF,

podem ser diferentes. Esse aspecto foi levado em consideração na análise dos resultados.

3. As massas STD e MFF foram preparadas em laboratório em condições padronizadas.
4. Corpos de provas das massas STD e MFF foram preparados em condições padronizadas.
5. Corpos de provas confeccionados com as massas STD e MFF, preparados em condições padronizadas, foram queimados em condições pré-estabelecidas. As características desses corpos de provas, absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq), foram utilizados para a confecção das curvas de gresificação.
6. Uma massa de porcelanato esmaltado (**MFF2**), na qual o filito foi substituído pelo filito feldspático, com composição química similar à da massa STD, foi formulada e preparada em condições padronizadas.

Todo detalhamento a respeito do procedimento experimental está descrito na seção 3.3.

### 3.2.2 Etapa 2 (Itália): Caracterizações

**Prêambulo/Justificativa:** As diferenças no comportamento durante a queima das massas previamente formuladas no Brasil foram estudadas detalhadamente e caracterizadas do ponto de vista químico e também de sua cinética de sinterização. Esse estudo contou com a contribuição direta do grupo de pesquisa do *Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici*.

Observação: Apenas duas massas formuladas no Brasil foram caracterizadas e estudadas detalhadamente na Itália. Nessa etapa do trabalho ainda não tinha sido realizado o ajuste para igualar distribuição de tamanho de partícula e, portanto, as massa STD e MFF2 foram o objeto de estudo durante o estágio no ISTECC.

**Objetivo parcial:** Avaliar comparativamente as massas de porcelanato que contém feldspato e filito com a mesma composição química, de forma a

identificar como a forma mineral através da qual os íons fundentes são introduzidos na massa afetam o comportamento durante a queima.

**Estratégia:** Como mencionado anteriormente, as massas em estudo apresentavam similaridade de algumas características e diferenças em outros aspectos, a análise desse conjunto de resultados foi avaliada, principalmente com o dilatômetro óptico através da sua cinética de sinterização por meio de modelos e assim analisada comparativamente, de forma a buscar responder o objetivo geral deste trabalho.

As massas foram caracterizadas do ponto de vista químico e sua cinética de sinterização, onde foram determinadas em condições isotérmicas por análise termo-dilatométrica ótica (TA ODP868). Com este equipamento foram realizados, ensaios do tipo.

1. Ciclos isotérmicos para estudar a cinética de sinterização com uma taxa de aquecimento de 80°/min até temperatura de gresificação ( $T_{gr}$ ) 1150°C, 1180°C, 1195°C, 1210°C e 1225°C e 30 minutos de tempo de permanência.

Em seguida, a composição da fase foi avaliada quantitativamente por difração de raios X em pó na faixa de 10-100° 2 $\theta$ , com um tempo equivalente no detector de ponto de 16s por etapa de varredura de 0,02°2 $\theta$  (detector unidimensional LynxEye; Bruker). Uma modelagem de perfil completo pelo refinamento de Rietveld foi realizada com o pacote de software GSAS-EXPGUI [53, 54]. Seguindo a equação de Okada [55], a estequiometria da mulita foi determinada com base no comprimento do eixo a da célula unitária, que escala linearmente com a quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram misturadas com alumina (20% em peso) como padrão interno para estimar a fase vítrea por diferença, ou seja, 100% menos a soma das fases cristalinas [56]. Com base na composição química quantitativa e da fase do corpo queimado, a composição química da fase vítrea foi obtida subtraindo a contribuição de cada fase mineralógica, considerando sua fórmula estequiométrica, a partir da química a granel (os valores resultantes foram normalizados para 100%). As propriedades físicas em alta temperatura foram estimadas por modelos preditivos baseados na composição química da fase líquida. A viscosidade dinâmica foi calculada por

Giordano *et al.* [57], enquanto a tensão superficial foi estimada pelos métodos de Appen [58] e Dietzel [59].

Na seção 3.3 estão descritos os detalhamentos de todas as técnicas de caracterização utilizadas nesta segunda etapa do trabalho.

O Quadro 3.1, sumariza, as siglas utilizadas neste estudo, para facilitar a compreensão.

Quadro 3.1 - Nomenclatura das massas de estudo

<b>SIGLAS</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
<b>STD</b>	<u>Massa padrão</u> – porcelanato esmaltado contendo sericita como fundente
<b>MFF</b>	Massa de porcelanato esmaltado contendo feldspato como fundente ( <u>mesmo teor de mineral fundente que STD</u> )
<b>MFF2</b>	Massa de porcelanato esmaltado contendo feldspato como fundente ( <u>mesma composição química que a STD</u> )

### 3.3 Métodos

#### 3.1.1 Preparação dos corpos de prova

##### a) Moagem a úmido, granulação e envelhecimento

A moagem a úmido das matérias primas foi feita com uma razão massa seca/água de 52% e 0,75% de silicato de sódio como defloculante e foi realizada em um moinho do tipo “periquito”. O tempo de moagem foi ajustado para que o resíduo ficasse entre 3% e 6% em peneira Tyler 250 (ABNT #230, abertura de 63 µm). Para o cálculo do resíduo será utilizada a seguinte equação:

$$\%Resíduo = 100 * \frac{Ms}{Msól.susp} \quad (3.1)$$

Após atingir o resíduo desejado, o moinho foi descarregado e em seguida, foi medida a viscosidade da suspensão a 30 rpm no viscosímetro *Brookfield* e o grau de fluidez (plasticidade) no corpo Ford #4. Na sequência, a barbotina foi seca em estufa a 110°C durante 24h e posteriormente desagregada em um almofariz.

b) Conformação: granulação e prensagem, secagem, densidade à verde, medidas dimensionais e seleção

Os pós obtidos foram umedecidos até alcançarem 7% de umidade. Os pós umedecidos foram granulados em peneira, e descansaram por no mínimo 24 horas em um recipiente fechado, a fim de garantir umectação homogênea. Em seguida, os corpos de prova (60mm x 20mm) foram obtidos por prensagem uniaxial em uma prensa automática NANNETTI PRESS EA, sob pressão aproximada de 400 kgf/cm<sup>2</sup>. Em alguns casos foi necessário a variação de pressão, pois para avaliação comparativa do comportamento durante a queima através das curvas de gresificação é necessário que a variação da densidade aparente seja a menor possível.

A densidade aparente após a queima dos compactos (Dap), onde a massa foi determinada em balança analítica e o volume aparente com paquímetro digital de precisão 0,01mm. Baseado nesses resultados, os compactos com densidades similares foram selecionados e os demais descartados.

c) Queima

Foram selecionados cinco corpos de prova de cada uma das massas prensadas e secas para serem queimados em 4 temperaturas distintas em um ciclo de queima rápida (taxa de aquecimento de 50°C/min e tempo médio de 45 min de frio à frio, com 5 min na temperatura máxima, seguido por resfriamento controlado) para se construir as curvas de gresificação no forno MAITEC/INTI – FQR 1300/60.

### 3.1.2 Curvas de Gresificação

O comportamento dos compactos durante a queima foi avaliado através de curvas de gresificação. Para tanto, a porcentagem de absorção de água (%AA) foi realizado de acordo com o procedimento descrito na norma ABNT NBR 13818, onde se quantifica a massa de água retida pelo corpo de prova após um período de duas horas de imersão em água fervendo, através da Equação 3.2:

$$\%AA = 100 * (Mqu - Mq) / Mq \quad (3.2)$$

Onde:

%AA: porcentagem de absorção de água

Mqu: massa queimada úmida (g);

Mq: representa a massa queimada seca (g).

A retração linear de queima (RLq) foi determinada geometricamente. As medidas dimensionais dos corpos sinterizados foram feitas com o paquímetro digital para cada uma das distintas temperaturas por meio das diferenças dimensionais de comprimento, calculado através da equação 3.3:

$$Rlq = 100 * (Cs - Cq) / Cq \quad (3.3)$$

Onde:

Rlq: porcentagem de retração linear de queima

Cs: comprimento do corpo a verde seco (mm);

Cq: comprimento do corpo de prova queimado seco (mm)

Após obtidos esses resultados, as curvas de gresificação foram plotadas a fim de se avaliar o comportamento durante a queima das massas.

### 3.2.1 Análise de tamanho de partícula (Sedigraph)

A análise granulométrica é uma ferramenta básica no processo de caracterização de materiais particulados que possui diversos métodos distintos.

Os dados de tamanho de partícula são essenciais para a tecnologia do pó, mas o conhecimento do diâmetro equivalente médio por si só não é suficiente

como uma única informação para a caracterização física do material particulado. Portanto, é necessário obter informações relacionadas à distribuição granulométrica desse material ou à sua distribuição granulométrica. Esses dados são extremamente importantes porque, embora dois materiais distintos tenham o mesmo diâmetro médio equivalente para suas partículas, a distribuição do tamanho de partícula dessas partículas pode diferir.

O método do sedígrafo permite a determinação da curva de tamanho de partícula <300  $\mu\text{m}$ . Em resumo, o *sedigraph* consiste em bombas fechadas e peristálticas que permitem a homogeneização e transporte da suspensão de partículas, mesmo uma célula de sedimentação. A lei de Stokes é adotada o tempo todo para estimar o diâmetro máximo das partículas presentes em uma determinada profundidade de sedimentação celular.

Do *sedigraph*, se obtém uma curva com resíduo (%) x dimensão ( $\mu\text{m}$ ). A distribuição do tamanho de partícula das duas amostras deve ser analisada. Importante porque a diferença de comportamento entre a sericita e o feldspato pode ser dada pelo tamanho das partículas, porque existe uma questão física entre os dois fundentes. Essa técnica é baseada na lei de Stokes e o que é realmente medido é um diâmetro hidrodinâmico. No caso do porcelanato, o tamanho varia entre 5 e 8  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.2 Microscopia de Aquecimento / Dilatômetro Óptico**

A dilatométrica é a técnica mais apropriada para o monitoramento contínuo da variação dimensional de amostras de cerâmica durante a queima. Esta informação é muito útil para identificar os mecanismos de sinterização responsáveis pelas variações observadas. Nos dilatômetros convencionais, para garantir que o contato entre o mecanismo de medição de mudança dimensional e a amostra seja mantido enquanto a amostra se retrai durante o aquecimento, se usa uma mola cuja pressão na amostra pode ser ajustada. No entanto, a pressão exercida pela mola afeta os resultados. Nesse contexto, o dilatômetro óptico é preferido porque os resultados são mais representativos do que acontece durante o aquecimento em um forno industrial. Consequentemente, as

informações produzidas pelo dilatômetro óptico são mais apropriadas para identificar os processos responsáveis pelas variações observadas.

O princípio de medição sem contato simplifica bastante o processo de preparação de amostras. Reduz a necessidade de paralelismo preciso entre as duas extremidades da amostra. A forma da amostra não é tão crítica quanto na dilatométrica de haste, porque o software alinha automaticamente os caminhos ópticos das extremidades da amostra.

O microscópio de aquecimento foi utilizado para realizar um ciclo isotérmico para estudar a cinética de sinterização, a uma taxa de 80°C/min com 30 min de patamar nas amostras STD e MFF2.

### **3.2.3 Difração de Raios X / Quantificação Rietveld**

A difração de raios X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina e a composição mineralógica. Essa técnica é baseada na interação do vetor do campo elétrico dos raios X com os elétrons da matéria pela qual a radiação passa, causando dispersão. Quando os raios X são espalhados pela estrutura cristalina, ocorre interferência entre os raios dispersos (construtivos e destrutivos), uma vez que as distâncias entre os centros de dispersão são da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda da radiação. O resultado desse fenômeno é a difração que obedece à lei de Bragg. De acordo com a lei de Bragg, as condições para interferência construtiva do feixe de raios X no ângulo  $\theta$  devem satisfazer a equação  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Aplicando a difração de raios X, as fases presentes nas amostras à temperatura de aquecimento serão determinadas e quantificadas com o método RIR-Rietveld, que analisa a intensidade do pico mais intenso de cada fase, relacionando-o ao pico de uma fase de referência, neste caso, alumina. As fases mais comuns nos produtos de referência e nos revestimentos cerâmicos são alumina, quartzo, mulita, albita e ortoclásio, com os respectivos ângulos de difração  $2\theta$  de 43,5, 26,5, 16,4, 28,1 e 27, 5. Além destes, este método também é capaz de determinar a quantidade de fase não cristalina presente na amostra.

O conhecimento da composição da fase é crucial para a estimativa correta da viscosidade e da tensão superficial, apenas os resultados derivados da análise quantitativa da fase são realizados com métodos de padrões inteiros (ou métodos de Rietveld), que usam uma quantidade fixa do padrão, escolhido adequadamente para a quantificação da fase vítrea. A composição química da fase vítrea é normalmente obtida subtraindo a contribuição química de cada fase mineralógica, considerando sua fórmula estequiométrica, da química total dos corpos cerâmicos.

No caso deste estudo, primeiro foi feita uma análise qualitativa, com o objetivo de identificar as fases e depois quantitativa através do refinamento de Rietveld, pois as duas principais informações a serem alcançadas são: composição química e composição de fases.

A composição química da fase vítrea foi obtida subtraindo a contribuição química de cada fase mineralógica, considerando sua fórmula estequiométrica, da química total dos corpos cerâmicos. Os valores assim obtidos foram normalizados para 100%. E a composição da fase foi crucial para a estimativa correta da viscosidade e tensão superficial.

#### **3.2.4 Picnometria a Hélio**

A densidade absoluta das amostras (STD e MFF2) foi determinada por picnometria a gás hélio.

É uma técnica muito importante para a caracterização de porcelanato e permite a determinação do volume ocupado por uma determinada quantidade de material, comparando a variação da pressão do hélio na câmara de amostra e a de uma câmara do volume calibrado. O hélio é comumente usado porque, além de inerte, penetra facilmente nos poros das amostras, permitindo assim que o volume do sólido seja determinado com mais precisão.

Porosidade aparente ( $\epsilon_a$ ) de acordo com o princípio de Arquimedes; Porosidade total ( $\epsilon$ ) e porosidade fechada ( $\epsilon_f$ ) através das equações:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_F = \varepsilon - \varepsilon_A$$

Onde  $\rho_{CS}$  é a densidade aparente e  $\rho_{RS}$  a densidade absoluta do sólido obtido após a sinterização;

Grau de densificação ( $\phi$ ), definido como

$$\phi = \left( \frac{\rho_{CS}}{\rho_{RS}} \right) \quad (3.5)$$

Através da picnometria com hélio, foi obtido o peso específico da massa crua, conseqüentemente a porosidade compacta, através do gráfico do comprimento (L) x temperatura (T) x volume (V). Retração (% vol)  $\pm$  porosidade na massa crua.

Por outro lado, para massa queimada, foi obtido a gravidade específica cozida e a porosidade foi calculada através da equação:

$$PC = PT - PA, \quad (3.6)$$

onde:

PC = porosidade fechada

PT = porosidade total

PA = porosidade aparente

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a visualização da superfície de amostras volumosas. O MEV permite a aquisição de muitas informações, como orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos localizados [60]. O princípio, basicamente, consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro pequeno para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, a fim de

transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra resulta no sinal de imagem. O sinal é então recolhido pelo detector, e utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação [61]. As amostras preparadas para realização do MEV foram inicialmente dispersas em álcool isopropílico, e disposto sobre o suporte. As mesmas foram secas e metalizadas a uma corrente de 25 mA durante 3 minutos – com uma camada de ouro de aproximadamente 24 nm.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

A Figura 4.1 ilustra a distribuição de tamanho de partícula da massa STD e MFF2.

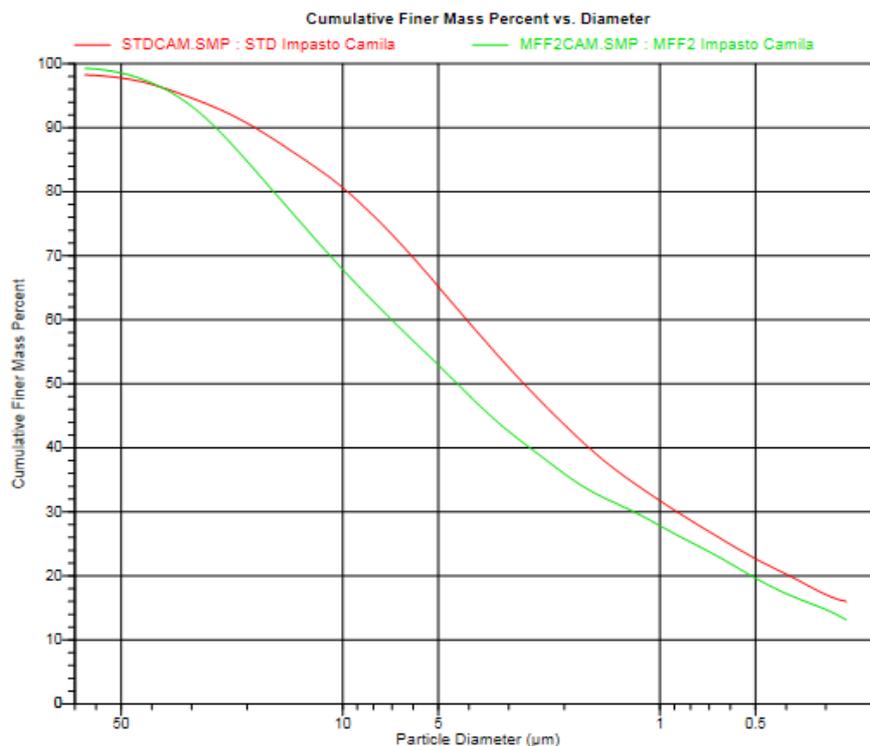


Figura 4.1 - Distribuição granulométrica das massas STD e MFF2.

A diferença entre o tamanho das partículas dos fundentes, sericita e feldspato, será utilizada para explicar alguns comportamentos. Como mostra a Figura 4.1 a granulometria da massa STD como um todo é mais fina do que a da MFF2. Isso sugere que a reatividade dos minerais presentes na STD deve ser maior do que na MFF2 e, portanto, as reações e transformações que ocorrem durante o aquecimento devem começar antes, a temperaturas mais baixas, e serem mais rápidas do que na MFF2, como deve ser observado mais adiante. Quando chega a um ponto com aproximadamente 60% de fase líquida, a granulometria parece não contribuir mais, porque já dissolveu uma parte dos grãos, mesmo restando uma parte de grãos de quartzo, etc. Essa diferença pode ser explicada por uma taxa de sinterização que é mais alta em STD comparada

com MFF2. Desta maneira, espera-se que a diferença entre as curvas de gresificação, Figura 4.2, se devem inicialmente à diferença da granulometria.

## 4.2 Comportamento das massas durante a queima

Em trabalhos anteriores, em que o filito foi integralmente substituído por feldspato [2, 3, 4, 52], o teor dos fundentes era consideravelmente diferente, pois o mineral responsável pela fundência do filito, a mica muscovita, era somente um dos componentes dessa matéria-prima (28%), ao passo que o teor dos minerais feldspáticos, albita e ortoclásio, na matéria-prima feldspato era 70,2%. Assim sendo, assumindo que o volume inicial de fase líquida formada durante a sinterização é proporcional ao teor do fundente responsável por sua formação, pelo menos parte das diferenças de comportamento observadas se devia às diferenças de volume das fases líquidas. Com o objetivo de permitir a avaliação comparativa dos efeitos da substituição da mica muscovita pelo feldspato com volumes similares de fase líquida durante a sinterização, como detalhadamente descrito no item 3.2, desenvolveu-se o filito feldspático, uma matéria-prima similar ao filito em que o teor de mica muscovita foi integralmente substituído por feldspato. A Figura 4.2 apresenta as curvas de gresificação das massas STDi e MFF.

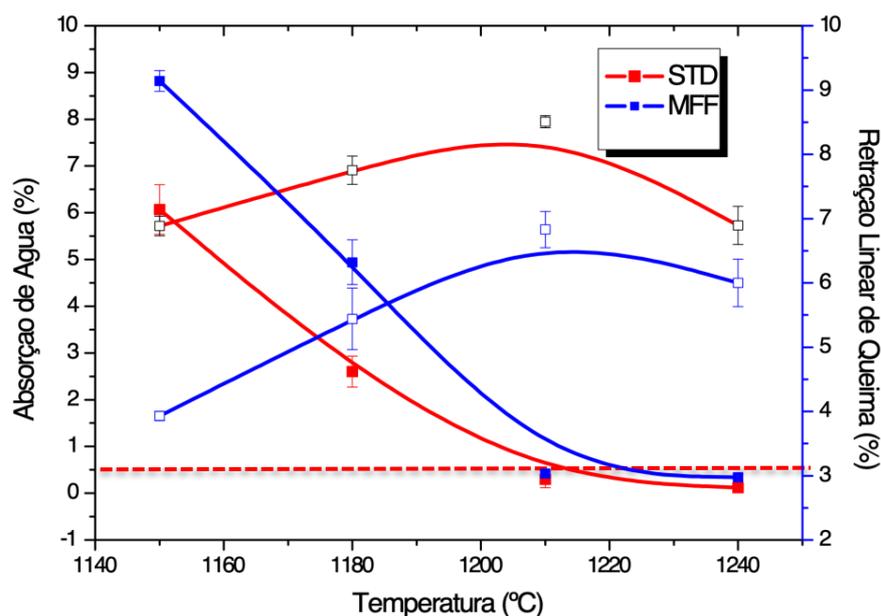


Figura 4.2 - Curvas de gresificação das massas STDi e MFF (mesmo volume de fase líquida).

Pode-se perceber que, muito embora a densidade a verde dos compactos das duas massas fosse similar, a 1150°C as absorções de água das duas massas eram consideravelmente diferentes (3%). Ou seja, até essa temperatura a porosidade aberta do compacto da massa STDi diminuiu consideravelmente mais do que o da MFF. A seguir, no que se refere à absorção de água, conforme a temperatura aumenta as curvas se aproximam e a partir de 1210°C elas praticamente coincidem. Como esperado, o mesmo se repete em relação à retração linear. A 1150°C a diferença entre as retrações é de 4%, sendo que a massa que apresentou menor absorção de água nessa temperatura, a STDi, apresenta a menor retração. Durante o aquecimento essa diferença diminui e é de 1% a 1240°C.

Com base nesses resultados, pode-se afirmar que, para volumes similares dos fundentes, inicialmente a massa STDi se mostrou mais fundente do que a MFF, ou seja, a mica muscovita se mostrou mais efetiva na redução da porosidade do que o feldspato, muito embora a temperaturas mais elevadas a redução da porosidade da massa contendo feldspato diminua a uma taxa mais elevada do que a contendo a mica muscovita o que permite que a partir de 1210°C as curvas coincidam.

Considerando que a temperatura de fusão teórica da mica muscovita é 1250°C e que a temperatura da linha liquidus no diagrama de equilíbrio da mistura de minerais presentes no feldspato utilizado neste estudo é 1130°C, não é de se esperar que as diferenças observadas na Figura 4.2 sejam decorrentes somente das diferenças entre as temperaturas de fusão dos fluxos presentes nas duas massas. Uma possível explicação para essas diferenças é a granulometria extremamente fina da mica presente no filito, a sericita, que pode ter reduzido a temperatura de fusão desse fundente. Esse resultado ainda é reforçado pela diferença de retração de queima na máxima temperatura de densificação. Massas mais finas apresentam RLq mais elevadas na máxima densificação.

Outro aspecto que tem de ser levado em consideração nessa análise é a diferença da composição química, e conseqüentemente, das características das fases líquidas formadas pelos fundentes utilizados, mica muscovita e feldspato. Este aspecto será considerado em mais detalhes posteriormente. Um detalhe

importante a se mencionar sobre esse período inicial do trabalho, era a incerteza sobre a disponibilidade em quantias suficientes de algumas matérias-primas para o desenvolvimento de todo o trabalho. Por isso algumas matérias-primas foram substituídas e formulou-se outra massa padrão, a STD, utilizada deste ponto em diante. Além disso, ainda na fase inicial do trabalho optou-se por construir curvas de gresificação com intervalos de 30°C, dada a natureza exploratória desta fase do trabalho. Após esse início exploratório, curvas de gresificação com intervalos de 15°C foram construídas, com o objetivo de se obter dados mais precisos.

Nessa etapa do trabalho entre formular massas padrão e teste que tivessem composições mineralógicas ou químicas similares, optou-se por esta última. Assim sendo, a seguir, foi formulada outra massa teste, a MFF2, com composição química muito similar à STD, como pode ser visto na Tabela 4.1 e Figura 4.3.

Tabela 4.1 - Ajuste da composição química das massas STD e MFF2.

<b>ENSAIOS</b>	<b>STD</b> (massa com filito)	<b>MFF</b> (filito feldspático)	<b>STD calculada</b> (massa com filito)	<b>MFF2</b> (filito feldspático com composição química ajustada)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69,08	74,02	69,43	69,43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,35	13,97	15,53	15,53
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,54	1,02	1,43	0,95
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,68	0,35	0,78	0,49
<b>CaO</b>	1,20	1,24	1,60	1,60
<b>MgO</b>	2,61	1,99	2,70	2,70
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<0,01	0,15	<b>2,67</b>	<b>2,20</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,45	2,43	<b>0,15</b>	<b>0,61</b>
<b>MnO</b>	<0,01	<0,01	0,01	0,00
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<0,01	0,02	0,06	0,06
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<0,01	<0,01	0,01	0,01
<b>BaO</b>	<0,01	<0,01	0,01	0,01

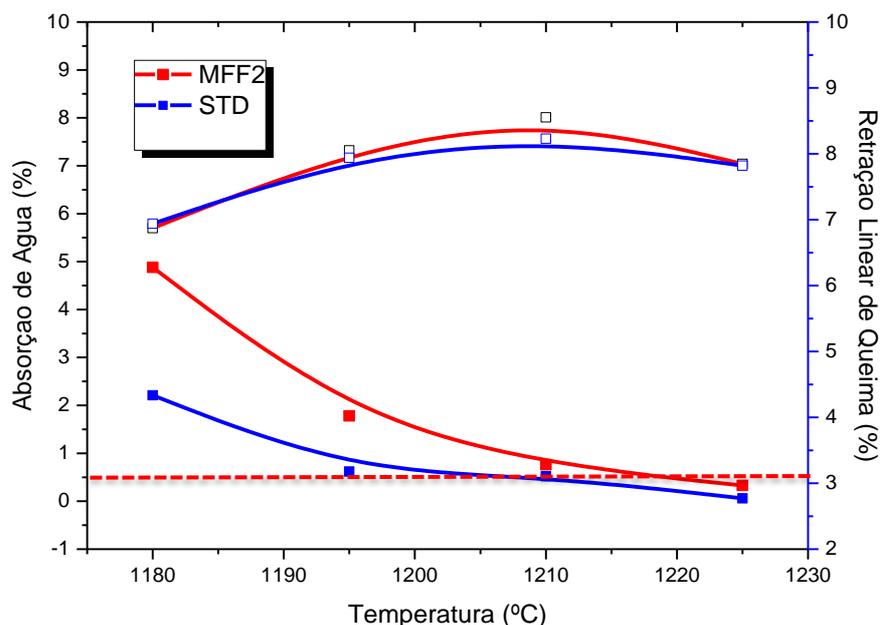


Figura 4.3 - Curva de gresificação da massa STD e MFF (mesma composição química).

A Figura 4.3 apresenta as curvas de gresificação das massas STD e MFF2, com composições químicas muito próximas. Pode-se perceber que, no que se refere à variação da absorção de água, como na Figura 4.2, inicialmente, a 1180°C, muito embora a densidade aparente dos compactos fosse a mesma, a diferença entre as duas massas também é de 3% e diminui rapidamente com o aumento da temperatura praticamente se igualando a 1210°C. Já no que se refere à retração linear de queima, houve uma diferença bastante considerável em relação aos resultados apresentados na Figura 4.2, com uma aproximação significativa das curvas das duas massas. Cabe destacar que ao reformular as massas para que tivessem composições químicas similares, os teores de fundentes, e conseqüentemente de fase líquida, das massas pode ter ficado diferentes. A Tabela 4.2 apresenta os dados numéricos dos valores de absorção de água e retração linear de queima utilizados nas Figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Propriedades tecnológicas absorção de água e retração linear de queima das massas STDi, STD, MFF e MFF2. Os valores de absorção de água assinalados correspondem aos que atendem à exigência da norma ABNT NBR 151463 a respeito desse parâmetro para porcelanatos esmaltados (0,5%).

VARIÁVEIS	Amostras	Temperatura	Absorção de água (%)	Retração linear de queima (%)
VOLUME DE FASE LÍQUIDA SIMILAR	STDi	1150°C	6,07	5,72
	STDi	1180°C	2,6	6,91
	STDi	1210°C	0,30	7,95
	STDi	1240°C	0,12	5,73
	MFF	1150°C	8,82	3,93
	MFF	1180°C	4,94	5,44
	MFF	1210°C	0,42	6,83
	MFF	1240 °C	0,34	6,00
COMPOSIÇÃO QUÍMICA SIMILAR	STD	1180°C	2,21	6,94
	STD	1195°C	0,62	7,94
	STD	1210°C	0,52	8,23
	STD	1225°C	0,06	7,82
	MFF2	1180°C	4,88	5,70
	MFF2	1195°C	1,78	7,32
	MFF2	1210°C	0,76	8,01
	MFF2	1225°C	0,33	7,04

As diferenças de comportamento durante a queima das massas em que as composições foram desenvolvidas com o objetivo de igualar o volume de fase líquida e a composição química podem ser vistos ao se comparar as Figuras 4.2 e 4.3. Um detalhamento dessas diferenças é apresentado no Apêndice C. Apesar das importantes diferenças observadas entre as quatro massas, STDi, STD, MFF e MFF2, e de ter ciência da contribuição de um estudo com todas as massas em questão, optou-se por prosseguir apenas com a STD e MFF2 e realizar um estudo comparativo em um trabalho futuro, porque trabalhar com as quatro massas aumentaria muito o número de variáveis envolvidas.

Analisando mais detalhadamente a Figura 4.3, pode-se notar que as temperaturas necessárias para que as amostras atinjam o valor de absorção de água exigido para essa tipologia de produto, porcelanato esmaltado, pela norma ABNT NBR 151463, 0,5%, são 1210 e 1225°C, para as massas STD e MFF2, respectivamente. Além disso, ainda em relação a variação da absorção de água, muito embora haja uma diferença considerável a 1180°C, a redução desse parâmetro na amostra da massa MFF2 se dá a uma taxa consideravelmente

maior do que na STD entre 1180 e 1210°C, fazendo com que as duas curvas se aproximem. Isoladamente essa diferença de comportamento sugere que a fusibilidade da massa STD a temperaturas relativamente baixas, inferiores a 1180°C até 1210°C, seja consideravelmente maior do que a da MFF2, sugerindo que, sob esse aspecto, a presença da mica muscovita é mais efetiva do que o feldspato, nessa faixa de temperatura.

No que se refere a retração linear, as duas curvas praticamente coincidem em todo o intervalo de temperatura e ambas apresentam indícios de sobrequeima para temperaturas superiores a 1210°C.

Analisando o comportamento apresentado na Figura 4.3 como um todo, cabe destacar que, muito embora haja uma diferença considerável entre os valores da absorção de água das amostras preparadas com as duas massas, a 1180°C, os valores correspondentes da retração linear na mesma temperatura são praticamente idênticos. Além disso, a temperaturas mais elevadas, apesar das diferenças entre os valores da absorção de água, as curvas correspondentes a retração linear praticamente coincida.

Assim sendo, considerando que:

1. inicialmente as densidades aparentes dos compactos verdes eram muito similares, o que significa que a porosidade inicial era praticamente a mesma;
2. a diminuição da absorção de água se deve à eliminação ou fechamento dos poros abertos;
3. só a eliminação dos poros resulta na retração;
4. a retração linear das duas massas em todo o intervalo de temperatura foi praticamente igual,

é de se esperar que entre 1180 e 1210°C o volume de poros fechados na amostra da massa STD seja consideravelmente maior do que na MFF2.

A temperaturas maiores do que 1180°C, a absorção de água da amostra da massa MFF2 diminui a uma taxa considerável até 1210°C, ao passo que o mesmo parâmetro varia relativamente menos na STD. Entretanto, essa variação acentuada da absorção de água da amostra da massa MFF2 não é

acompanhada de uma variação tão expressiva da retração linear. Também sugerindo que uma parte importante dos poros inicialmente abertos estão se fechando nessa faixa de temperatura. Ou seja, em vista do apresentado acima, é de se esperar que, na temperatura em que a absorção de água alcança o valor estabelecido pela norma NBR 151463, 0,5%, o volume de poros fechados presentes na amostra preparada com a massa STD seja consideravelmente maior do que na MFF2.

Em suma, com base nas informações contidas na Tabela 7 e Figura 4.3, em relação às diferenças resultantes no comportamento durante a queima de massas de porcelanato esmaltados em decorrência da substituição do filito por feldspato em massas com composições químicas similares, pode-se concluir que:

1. A substituição afetou consideravelmente a variação da absorção de água com o aumento da temperatura ao passo que praticamente não afetou a retração linear no mesmo intervalo de temperatura;
2. A decomposição da mica muscovita, e conseqüente formação da fase líquida, se dá a uma temperatura menor do que a do feldspato;
3. A maior taxa de redução da absorção de água da massa contendo o feldspato, MFF2, em relação a contendo a mica muscovita, entre 1180 e 1210°C, sugere que nessa faixa de temperatura a viscosidade da fase líquida proveniente da fusão do feldspato seja menor do que a proveniente da fusão da mica muscovita;
4. A proximidade das curvas relativas a variação da retração linear das massas contendo a mica muscovita e o feldspato como fundente, juntamente com as diferenças das curvas relativas a variação da absorção de água, no mesmo intervalo de temperatura, sugere a presença de um maior volume de poros fechados na microestrutura resultante da massa contendo a mica muscovita.

Nesse contexto, em busca de explicações para as diferenças observadas na Figuras 4.3, foram empregadas várias técnicas de caracterização e os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

### 4.3 Composição de fases

As Tabelas 8 e 9 apresentam a composição mineralógica das massas estudadas, nas temperaturas de queima para a curvas de gresificação. Algumas dessas fases são, segundo a literatura, particularmente importantes no que se refere ao comportamento das massas durante a queima. Entre essas, destacam-se a fase vítrea, a mulita e o quartzo. Com relação aos teores de fase das Tabelas 4.3 e 4.4, é importante mencionar que se trata de fato de fases amorfas e não necessariamente vítreas na acepção específica do termo.

Tabela 4.3 - Composição mineralógica da massa contendo sericita (STD) após queima em várias temperaturas.

FASE	STD 950	STD 1050	STD 1150	STD 1180	STD 1195	STD 1210	STD 1225
Quartzo	42,7	44,2	41,0	33,7	32,4	29,5	20,0
Mulita	0,0	0,0	1,0	6,9	6,3	6,9	6,9
Plagioclasi o	0,0	0,0	0,0	1,3	1,7	1,3	0,5
Sericita	9,5	0,5	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
K- Feldspato	2,7	2,8	2,5	2,3	1,0	0,0	0,0
Enstatita	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rutilo	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
Fase Vítrea	44,3	51,7	53,4	55,1	57,8	61,5	71,9
*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na mulita	-	-	59,1	63,1	63,9	62,4	62,6

Tabela 4.4 - Composição mineralógica da massa contendo sericita (MFF2) após queima em várias temperaturas.

FASE	MFF2 950	MFF2 1050	MFF2 1150	MFF2 1180	MFF2 1195	MFF2 1210	MFF2 1225
Quartzo	38,6	39,4	38,0	31,3	28,2	27,4	25,2
Mulita*	0,2	0,6	0,6	6,7	6,8	6,2	6,0
Plagioclasi o	5,1	1,5	1,6	1,8	1,9	1,7	1,1
Muscovita	4,5	3,4	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0

<b>K-Feldspato</b>	7,0	11,5	11,8	1,1	0,0	0,0	0,0
<b>Enstatita</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Rutilo</b>	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
<b>Fase Vítreo</b>	43,8	42,8	44,4	58,4	62,3	63,9	67,0
*Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na mulita	57,1	57,1	59,1	61,8	61,7	61,7	62,5

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 são representações gráficas dos dados das Tabelas 4.3 e 4.4.

Como mostra a Figura 14, o teor de fase líquida na massa STD aumenta entre 950°C e 1050°C, permanece estável entre 1050 e 1150°C e para temperaturas mais elevadas aumenta consideravelmente e a taxas elevadas. A variação do teor de fase líquida na massa MFF2 se dá de forma bastante diferente. Até 1150°C o teor de fase líquida permanece constante e a partir dessa temperatura aumenta consideravelmente e a taxas ainda mais elevadas do que na massa STD. A partir de 1180°C as curvas das duas massas são bastante próximas e na máxima temperatura a diferença é relativamente pequena.

As informações apresentadas na Figura 4.5 contribuem para esclarecer os comportamentos apresentados na Figura 4.4.

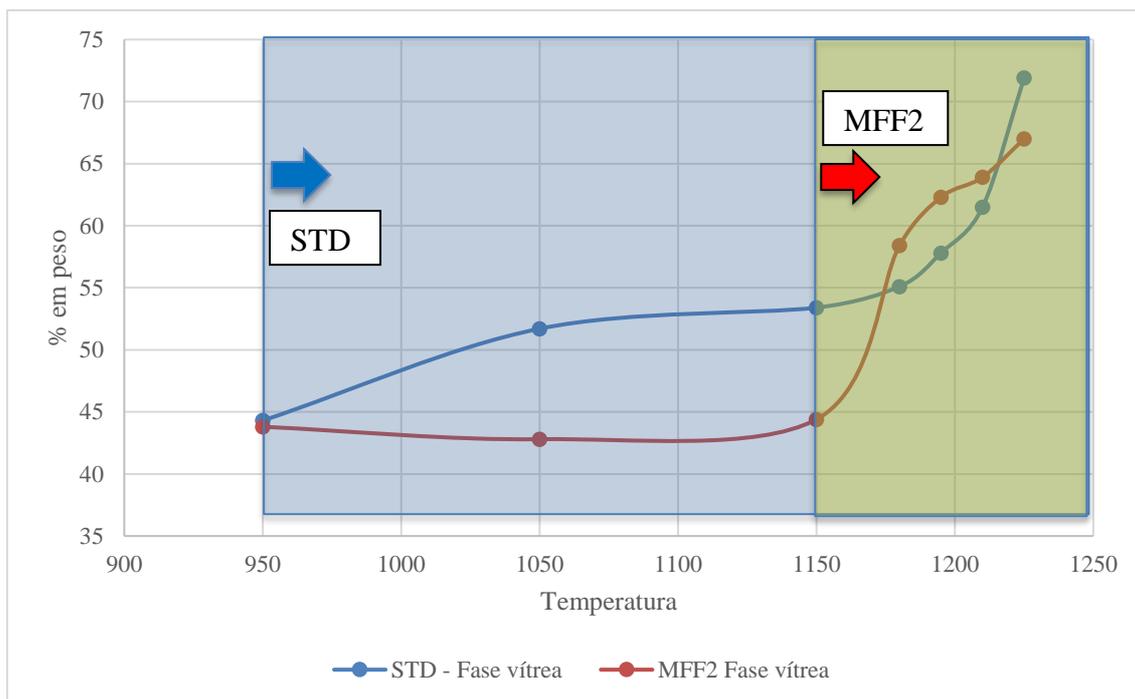


Figura 4.4 - Variação do teor de fase vítrea das massas STD e MFF em função da temperatura de queima.

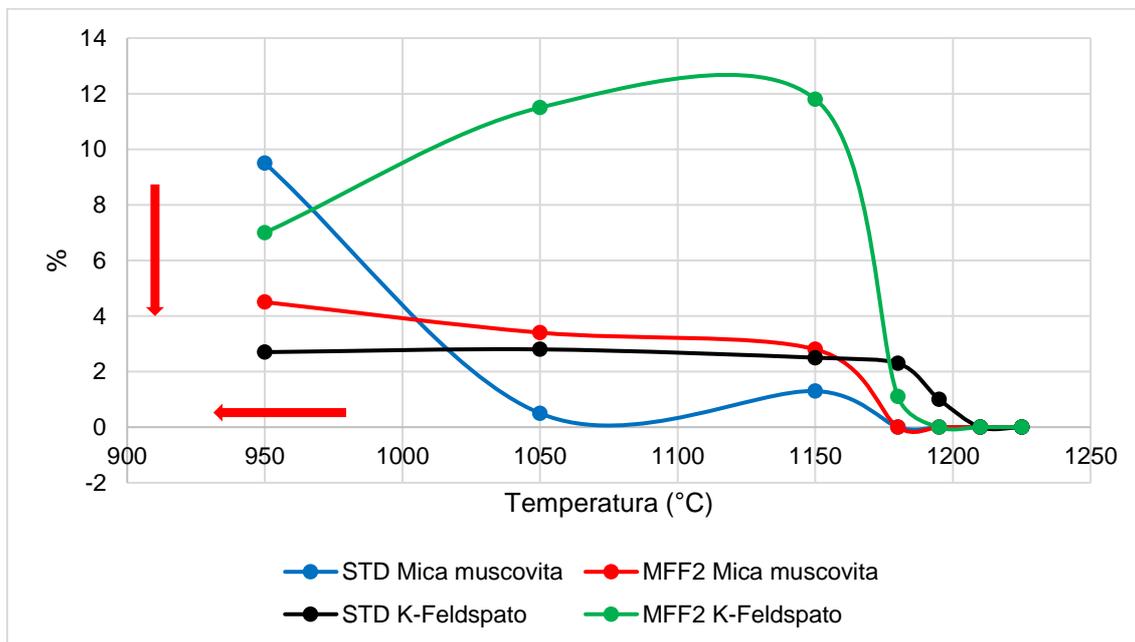


Figura 4.5 - Variação dos teores de mica muscovita/sericita e de K-Feldspato com a temperatura de queima nas massas STD e MFF2.

Pode-se observar que na STD o teor de mica muscovita é reduzido a praticamente zero a cerca de 1050°C ao passo que o teor de mica muscovita contida na MFF2 só atinge esse valor a cerca de 1180°C, o que comprova o

efeito do tamanho de partícula, que no caso da mica muscovita é muito menor na STD. Outro aspecto interessante que pode ser observado na Figura 4.5 é o aumento do teor de K-Feldspato e a redução do teor de mica muscovita com o aumento da temperatura na MFF2 até aproximadamente 1150°C. O que sugere que nessa massa a decomposição da muscovita dá origem à formação de mais feldspato K, que se funde rapidamente acima de 1180 °C. As informações contidas na Figura 4.5 confirmam a suspeita de que a formação de fase líquida nas massas feldspáticas se dá a temperaturas consideravelmente maiores do que nas que contém filito. Ou seja, a fase líquida de fato só passa a existir a temperaturas maiores do que 950°C, na massa STD, quando o teor de mica muscovita/sericita começa a diminuir rapidamente, e a 1150°C na MFF2, quando o teor de feldspato diminui bruscamente, indicando a fusão desse mineral. Portanto, muito embora as Tabela 9 e a Figura 4.4 informem um teor de cerca de 43% de fase vítrea a 950°C e 1050°C, se trata de fato de uma fase amorfa (não cristalina) e não necessariamente vítrea, pois o feldspato só se funde a 1150°C. Apesar disso, optou-se por manter esse trecho das curvas, entre 950 e 1150°C, relativas à massa MFF2, pois essa fase amorfa geralmente é mais reativa do que as cristalinas e pode mais facilmente vir a fazer parte da fase vítrea.

Outro aspecto interessante que pode ser visto na Figura 4.5, é o fato de que o teor de mica muscovita presente na massa MFF2 só diminui a uma temperatura consideravelmente maior do que a encontrada na STD, 1150°C e 950°C, respectivamente, confirmando o efeito do tamanho das partículas sobre a reatividade dos minerais. No caso, a mica muscovita presente no filito, STD, possui granulometria extremamente fina e é denominado sericita.

A Figura 4.5 também apresenta indícios de um aspecto curioso, praticamente não estudado na literatura, a cinéticas de decomposição desses minerais, mica muscovita e feldspato, em temperaturas relativamente baixas (950°C – 1050°C) onde os resultados obtidos sugerem a formação de fases feldspáticas transitórias. Muito embora estudos anteriores tenham observado a formação uma de fase desse tipo a temperaturas mais elevadas, existem indícios na literatura de formação de fases feldspáticas transitórias [69, 70]. Um estudo

mais detalhado seria necessário para verificar se se trata de uma peculiaridade desse sistema ou se é algo mais comum.

A Figura 4.6 apresenta a variação do teor de quartzo para as duas massas contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2) a várias temperaturas de queima.

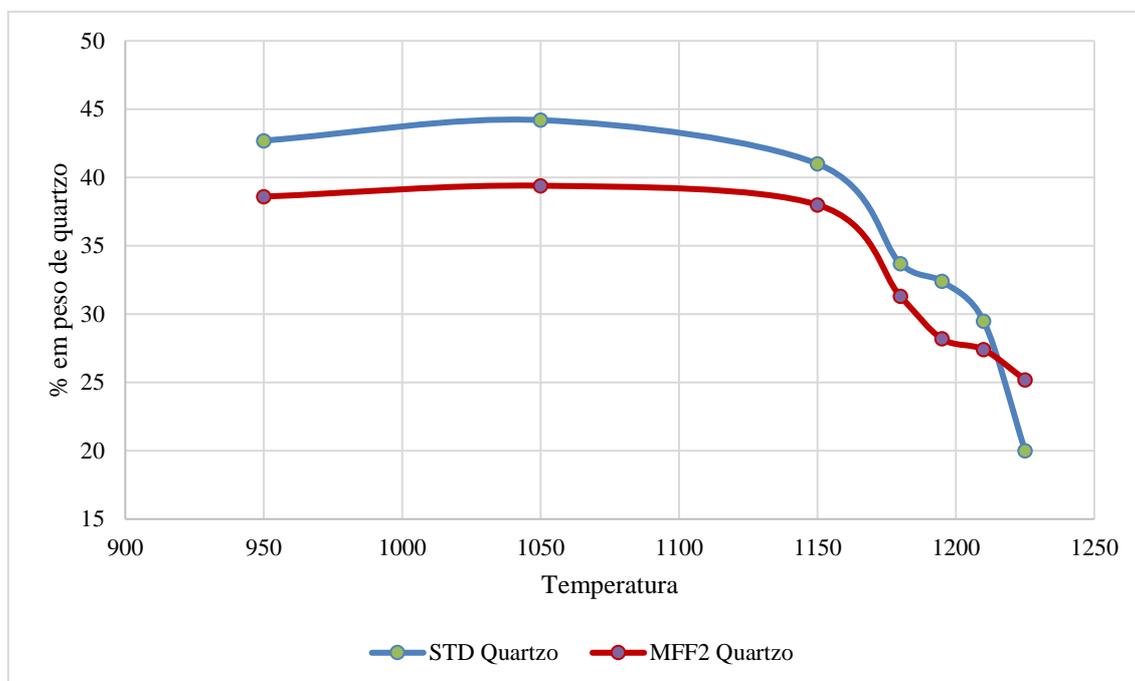


Figura 4.6 - Variação do teor de quartzo das massas STD e MFF2 em função da temperatura de queima.

Pode-se notar que, como esperado, para todas as massas o teor de quartzo diminui com o aumento da temperatura de queima. Entretanto, mesmo a temperaturas relativamente baixas, o teor de quartzo na massa feldspática (MFF2) é relativamente menor do que na massa com sericita (STD). Essa diferença inicial, a temperaturas relativamente baixas, provavelmente se deve ao fato de que o teor de quartzo nos filitos é consideravelmente maior do que no feldspato. Entretanto cabe destacar que a diferença da taxa de diminuição do teor de quartzo na massa feldspática (MFF2) é ligeiramente maior do que na que contém sericita (STD). Essa diferença sugere que a taxa de dissolução do quartzo pela fase líquida talvez seja maior na massa feldspática (MFF2) do que nas que contém mica muscovita (STD). Além disso, é válido ressaltar que a dissolução do quartzo na fase líquida, via-de-regra, para uma determinada

temperatura, aumenta a viscosidade da mesma reduzindo a taxa de densificação.

A Figura 4.7 apresenta a variação do teor de mulita em função da temperatura de queima para as massas STD e MFF2.

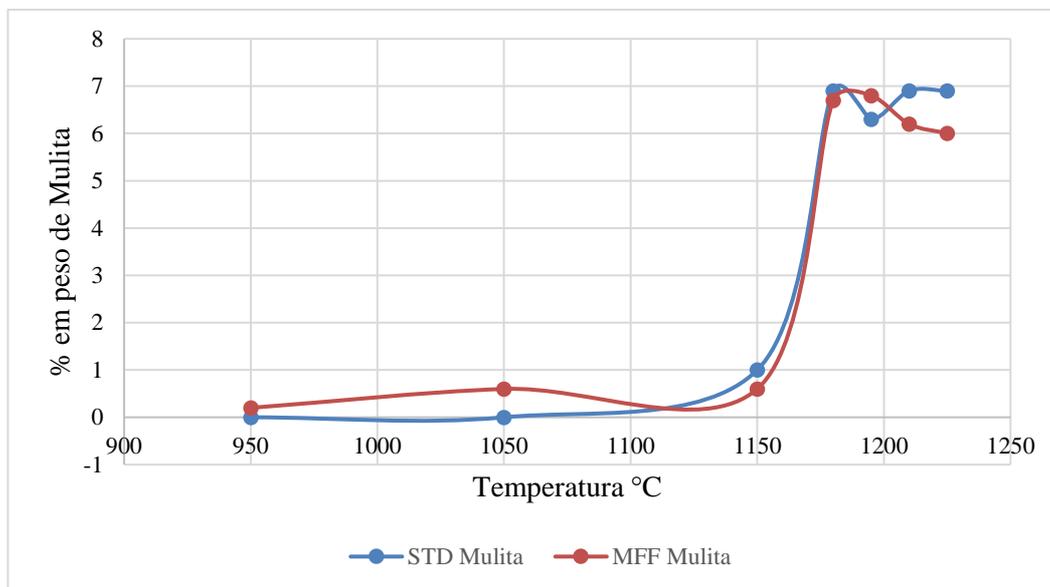


Figura 4.7 - Variação do teor de mulita das massas STD e MFF em função da temperatura de queima.

Pode-se notar na Figura 4.7 que nas duas massas, STD e MFF2, a variação do teor de mulita em função da temperatura, são muito similares. Os teores praticamente não variam entre 950 e 1050°C, e aumentam consideravelmente a partir de 1150°C, apresentando uma ligeira diferença na etapa final, acima de 1180°C, onde massa STD tem um teor de mulita ligeiramente maior.

A Figura 4.8 apresenta a variação do teor de fase vítrea em função do teor de quartzo para as mesmas massas.

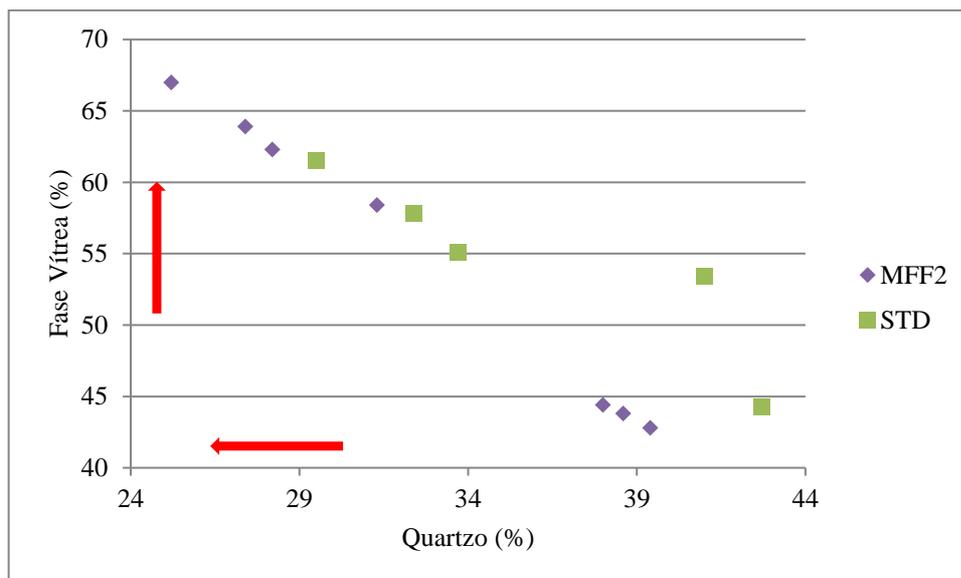


Figura 4.8 - Variação do teor de fase vítrea em função do teor de quartzo para as massas STD e MFF2

Como o quartzo e a fase vítrea são as fases majoritárias nos porcelanatos e exercem forte influência sobre as propriedades dos mesmos, é importante observar como os teores dos mesmos varia durante a queima para as duas massas de interesse STD e MFF2. De um modo geral, a fase líquida dissolve e incorpora parte do quartzo durante a queima. Considerando que a natureza da fase líquida nessas massas seja diferente, pois os minerais que dão origem a ela são diferentes, mica muscovita e feldspato, é particularmente interessante observar como essa diferença afetou a dissolução e incorporação do quartzo na fase líquida. Para isso a Figura 18 apresenta a variação dos teores de fase vítrea, resultante do resfriamento da fase líquida, em relação ao de quartzo.

De um modo geral a variação dos teores de quartzo e de fase vítrea são inversamente correlacionados. Isso acontece porque o quartzo, uma vez dissolvido, se incorpora diretamente na fase vítrea [62, 63, 64]. Deve-se mencionar que as amostras de porcelanato são caracterizadas por um teor sempre alto de fase vítrea (ou seja, até 77% em peso). É importante destacar que a fase líquida é o resultado da transformação de fase do quanto velocemente funde o feldspato, a muscovita e o quartzo [65, 66, 67, 68]. Pode-se observar na Figura 4.8 que para as duas massas a variação relativa das duas fases, quartzo e vítrea, durante a queima, se dá inicialmente de forma distinta, entretanto, durante a queima a diferença diminui e a partir de um determinado ponto são muito próximas. A diferença de comportamento observado na fase inicial, que

provavelmente se deve à diferença de granulometria do quartzo nas duas massas, praticamente desaparece por volta de 55% de fase vítrea. Outra hipótese provável é que a taxa de dissolução do quartzo é diferente por conta da velocidade de vitrificação e poder de corrosão das fases líquidas formadas.

Essa diferença de comportamento inicial, provavelmente se deve à diferença de granulometria do quartzo nas duas massas. Nesse sentido, é importante observar que quando o teor de quartzo da massa STD foi reduzido de cerca de 44% para 34%, e houve a solubilização desse montante na fase líquida, com a consequente redução de tamanho das partículas de quartzo, os comportamentos se aproximam e passam a apresentar comportamentos similares.

#### **4.2.1 Conclusões parciais**

Como mostra a curva de gresificação, Figura 4.3, a substituição do mineral responsável pela fusibilidade do filito, a mica muscovita, por feldspato, através do filito feldspático, produziu importantes alterações no comportamento da massa durante a queima. A quantificação da variação do teor das fases durante o aquecimento permitiu concluir que:

- A decomposição da mica muscovita contida no filito se dá a uma temperatura consideravelmente menor (100°C) do que o feldspato.
- O teor de fase vítrea da massa STD é consideravelmente maior do que o da MFF2 entre 950°C e 1180°C, quando as duas passam a apresentar teores similares dessa fase.
- Entre 950°C e 1150 °C a fase líquida presente na massa STD atua como tal na sinterização por fluxo viscoso enquanto que na MFF2 essa atuação só passa a ser mais efetiva a 1150°C.
- Nas duas massas, STD e MFF2, o teor das demais fases que poderiam ser responsáveis pelas diferenças observadas, são similares (Figuras 4.6 e 4.7).
- Há indícios de que o quartzo presente na massa STD seja mais grosseiro do que na MFF2, e, portanto, menos reativo.

Todas as conclusões listadas sugerem que as diferenças entre as fases líquidas produzidas pela fusão da mica muscovita e do feldspato desempenham papel central para explicar as diferenças de comportamento das duas massas, STD e MFF2, durante o aquecimento (Figuras 4.2 e 4.3). Assim sendo, a seguir as fases vítreas presentes nos corpos de provas das duas massas foram detalhadas e sistematicamente caracterizadas.

#### 4.4 Composição da fase líquida/vítrea

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam as composições químicas estimadas das fases vítreas das massas estudadas, STD e MFF2, a várias temperaturas.

Tabela 4.5 - Composição química estimada da fase vítrea da massa com sericita (STD).

Fase	STD 950	STD 1050	STD 1150	STD 1180	STD 1195	STD 1210	STD 1225
SiO <sub>2</sub>	55,73	53,01	56,46	65,24	65,83	67,69	71,87
TiO <sub>2</sub>	1,20	1,03	1,00	1,15	0,92	0,87	0,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,98	30,88	28,04	19,53	19,54	18,20	15,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,85	1,60	1,55	1,50	1,43	1,34	1,15
MgO	6,04	5,22	5,04	4,89	4,66	4,38	3,74
CaO	3,85	3,32	3,21	3,02	2,84	2,70	2,35
Na <sub>2</sub> O	0,36	0,31	0,30	0,07	0,00	0,06	0,16
K <sub>2</sub> O	2,84	4,50	4,27	4,49	4,66	4,65	3,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,12	0,12	0,12	0,11	0,10	0,09

Tabela 4.6 - Composição química estimada da fase vítrea da massa com feldspato (MFF2).

Fase	MFF2 950	MFF2 1050	MFF2 1150	MFF2 1180	MFF2 1195	MFF2 1210	MFF2 1225
SiO <sub>2</sub>	58,74	57,70	58,88	67,45	69,28	69,24	70,04
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,53	0,51	0,56	0,36	0,35	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,34	29,40	28,67	19,25	18,15	18,46	17,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,75	0,72	0,55	0,51	0,50	0,48
MgO	6,20	6,35	6,12	4,65	4,36	4,25	4,05
CaO	3,45	3,90	3,75	2,83	2,65	2,59	2,51
Na <sub>2</sub> O	0,41	1,21	1,15	0,84	0,77	0,78	0,83

<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,47	0,01	0,06	3,75	3,82	3,72	3,55
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,15	0,15	0,15	0,11	0,10	0,10	0,10

Cabe mencionar novamente que, no que se refere à massa MFF2 (Tabela 4.7), as fases presentes a temperaturas inferiores a 1150°C correspondem a fases amorfas e não necessariamente vítreas. Entretanto, como as mesmas geralmente apresentam maior reatividade que as fases cristalinas e podem vir a fazer parte da fase líquida, esses resultados constarão das figuras relativas a esses dados.

Durante a queima, além das diferenças resultantes do tipo de fluxos minerais presentes, a fase líquida interage com os outros minerais e essa interação faz com que a composição química da mesma se altere continuamente. Entretanto, essa alteração depende do tipo de interação que, por sua vez, depende da natureza da fase líquida [62, 63, 64]. Nesse contexto, é conhecido que a química da fase líquida determina o grau de polimerização e, conseqüentemente, as suas propriedades físicas, de maneira particular, a viscosidade [57, 71, 72].

Para facilitar a interpretação dos resultados apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, utilizou-se a seguinte classificação [70]:

Quadro 4.2 - Parâmetros utilizados para expressar as características da fase líquida

<b>Formadores</b> de rede do vidro ( <b>GNF</b> )	Da composição da fase líquida: $GNF$ (% em átomos) = Si + CCAT, correspondendo a $Al^{3+}$ carga compensada por álcali ou alcalino-terrosos
<b>Modificadores</b> de rede do vidro ( <b>GNM</b> )	Da composição da fase líquida: alcalinos e alcalino-terrosos excedendo CCAT: $GNM$ (% de átomo) = Na + K + Mg + Ca - CCAT
<b>Compensadores de carga</b> para o alumínio na coordenação tetraédrica ( <b>CCAT</b> )	Carga de $Al^{3+}$ compensada por álcalis e alcalino-terrosos: $CCAT$ (% de átomo) = Na + K + 2Ca + 2Mg (até o valor máximo = Al)
<b>Grau de polimerização</b> do fundido ( <b>NBO/T</b> )	Número de "Non-Bridging Oxygens" (NBO) por cátions coordenados tetraedricamente (Si, Al) em porcentagem atômica.

Além da classificação tradicionalmente utilizada na interpretação da composição química de vidros, em que os elementos são classificados como formadores (GNF), modificadores (GNM) e estabilizadores de rede, a tabela

acima contém mais duas classes. A classe CCAT é importante, pois os elementos classificados como estabilizadores, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dentre eles, não podem ser enquadrados plenamente como formadores nem modificadores de rede, e podem atuar em parte como formadores de rede. A atuação do  $\text{Al}^{3+}$  depende da presença e concentração de íons alcalinos. Assim sendo, principalmente em relação ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que está presente em teores elevados, é preciso verificar se ele atua, pelo menos parcialmente, como formador de rede.

A classe NBO/T é importante, pois representa o grau de polimerização da fase vítrea que exerce forte influência sobre a viscosidade da fase líquida, uma das principais variáveis da sinterização por fluxo viscoso, formada a temperaturas elevadas.

As Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 ilustram a variação dos parâmetros GNF, GNM, CCAT e NBO/T descritos no Quadro 2, em função da temperatura de queima.

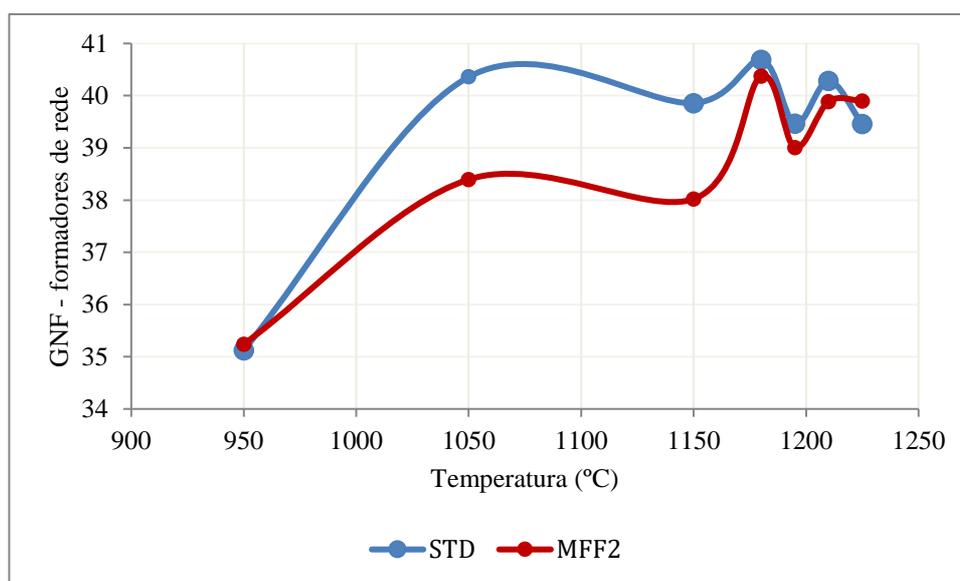


Figura 4.9 - Variação do teor de formadores de rede (GNF) em função da temperatura para as massas STD e MFF2.

Os formadores de rede (GNF) representam quanto de Si e  $\text{Al}^{3+}$  compensado existe na fase líquida. Isoladamente, quanto mais formadores de rede estiverem presentes, maior deve ser a viscosidade da fase líquida a uma determinada temperatura.

Como mostra a Figura 4.9, a curva correspondente à massa STD está consideravelmente acima da MFF2, e no trecho final as curvas estão muito próximas. Esses resultados são compatíveis com os apresentados na Figura 4.4, que mostram que o surgimento da fase líquida na massa STD tem início a uma temperatura cerca de 230°C menor do que na MFF2. De um modo geral os resultados apresentados na Figura 4.9 mostram que, durante o aquecimento, muito embora inicialmente o comportamento das duas massas, no que se refere à variação do teor de formadores de rede (GNF), seja diferente, acima de 1150°C, quando a fase líquida proveniente da fusão do feldspato presente na massa MFF2 se forma, o comportamento das duas massas é muito parecido.

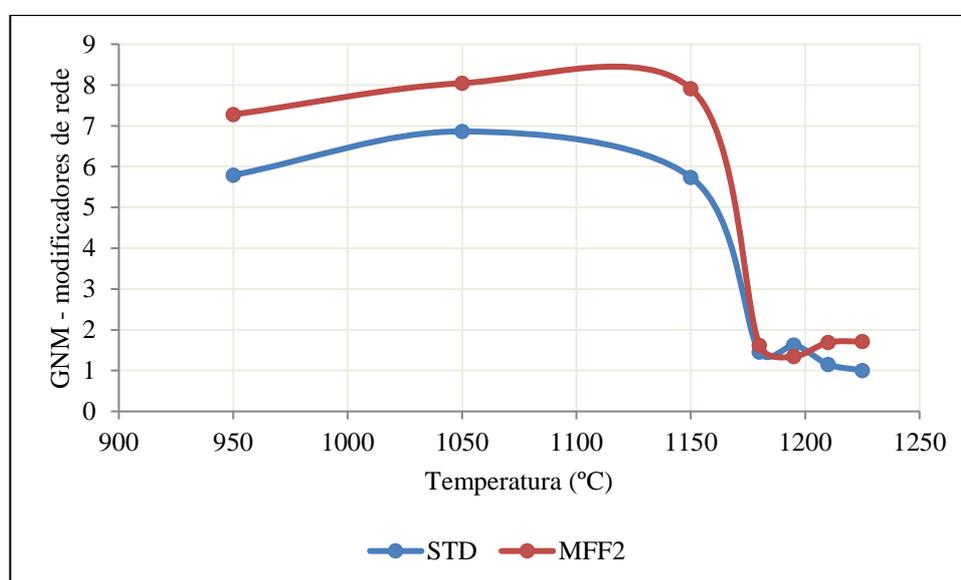


Figura 4.10 -Variação do teor de modificadores de rede (GNM) em função da temperatura para as massas STD e MFF2.

Os modificadores de rede alteram a estrutura do vidro e, é fato bem conhecido, que, mesmo em concentrações relativamente baixas, reduzem consideravelmente a viscosidade da fase líquida. Eles fazem isso rompendo uma ou mais das ligações rígidas Si-O-Si, alterando assim o número de coordenação do Si no silicato [87].

Considerando que os modificadores de rede só passam a atuar efetivamente como redutores da viscosidade quando a fase líquida se formar, que no caso da MFF2 significa acima de 1150°C, é importante notar que, como mostra a Figura 4.10, nessa temperatura o teor de formadores de rede na massa

MFF2 é consideravelmente maior do que na STD. Nesse sentido, é de se esperar que entre 1150 e 1180°C a viscosidade da fase líquida presente na massa MFF2 seja menor do que na STD. Entretanto, como mencionado anteriormente, apesar de possivelmente apresentar uma viscosidade mais elevada, a fase líquida da massa STD atua na sinterização por fluxo viscoso desde 950°C.

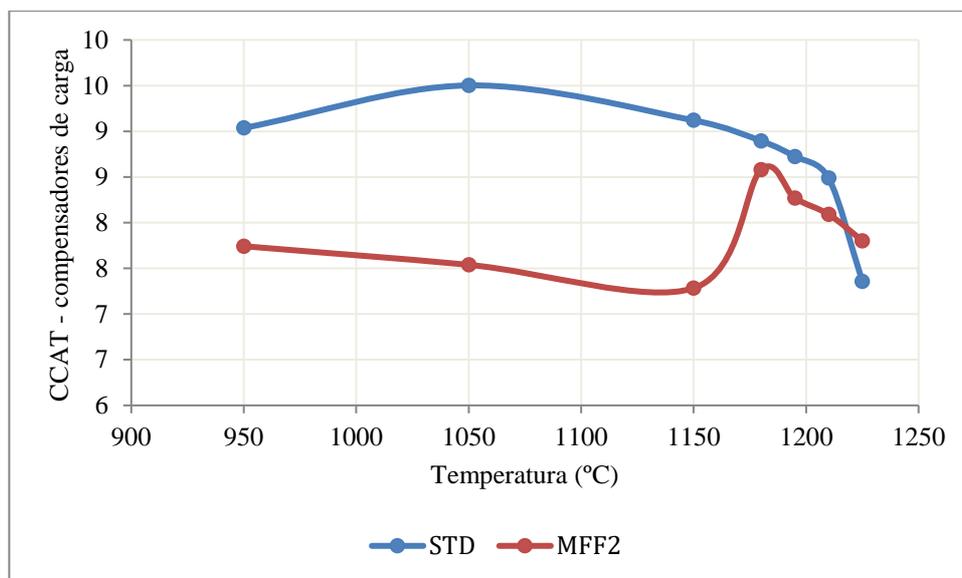


Figura 4.11 - Variação do teor de estabilizadores de carga (CCAT) em função da temperatura para as massas STD e MFF2.

Como pode-se ver na Figura 4.11, os compensadores de carga na massa STD são significativamente maiores do que na MFF2 entre 950°C e 1180°C e acima dessa temperatura são muito similares. Como no caso dos formadores de rede, esta diferença de comportamento está relacionada à diferença da temperatura na qual a fase líquida se forma nas duas massas (Figura 4.4). Nesse caso, na massa STD, pelo menos parte dos  $Al^{+3}$ , atua como formador de rede [70, 71, 74].

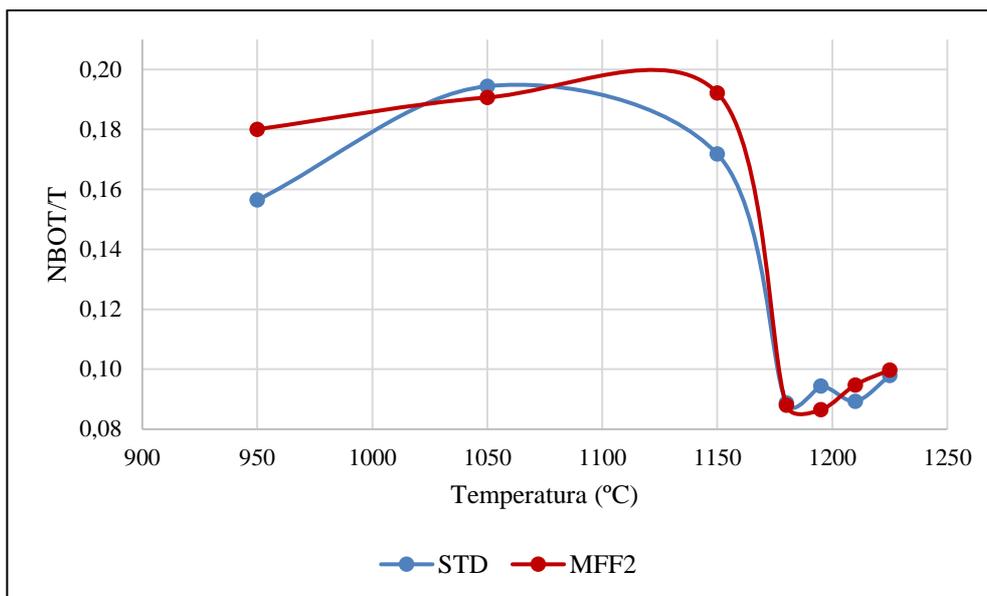


Figura 4.12 - Variação do grau de polimerização (NBO/T) em função da temperatura para as massas STD e MFF2.

A Figura 4.12 apresenta a variação do grau de polimerização (NBO/T) das massas contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2), com a temperatura. De um modo geral, os valores desse parâmetro, NBO/T, nesse intervalo de temperatura são bastante próximos e apresentam um aumento relativamente pequeno. Entretanto, para as duas massas, a 1150°C há uma queda brusca e bastante acentuada até cerca de 1180 °C, seguida de um trecho em que novamente a variação é relativamente pequena. Como mencionado anteriormente, este parâmetro está relacionado ao teor de modificadores de rede que ao romperem as ligações Si-O-Si reduzem o grau de polimerização [87]. Nesse contexto não causa surpresa que os comportamentos das curvas correspondentes às duas massas, STD e MFF2, nas Figuras 4.10 e 4.12 sejam similares.

#### 4.4.1 Conclusão parcial

- A variação do parâmetro GNF – formadores de rede, mostra que a massa STD tem consideravelmente mais GNF do que a massa MFF2 e esse resultado é compatível com a temperatura de formação de fase líquida proveniente da fusão do feldspato, que no caso da massa STD tem início a uma temperatura cerca de 230°C menor do que na MFF2;

- A variação do parâmetro GNM – modificador de rede é consideravelmente maior na massa MFF2 do que na STD, pois os modificadores de rede só passam a atuar como redutores da viscosidade quando a fase líquida se forma.
- Os compensadores de carga – CCAT na massa STD são significativamente maiores do que na MFF2 entre 950°C e 1180°C, entretanto, acima dessa temperatura o comportamento das duas massas é muito similar. Esse comportamento também está relacionado a temperatura na qual a fase líquida se forma nas duas massas
- Em relação ao grau de polimerização da fase líquida – NBOT, os valores correspondentes à massa STD e MFF2 são próximos e apresentam um aumento relativamente pequeno entre 950 e 1150°C.

De um modo geral, as conclusões parciais apresentadas acima sugerem que as diferenças observadas no comportamento das duas massas, contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2) como fundente, durante a queima, têm sua origem principalmente nas diferenças das temperaturas de formação da fase líquida nas duas massas.

Para completar este estudo, considerando que a sinterização nesse sistema se dá por fluxo viscoso, na qual a viscosidade e tensão superficial desempenham papel central, a seguir são apresentados os resultados relativos a esses parâmetros.

#### **4.5 Viscosidade e tensão superficial da fase líquida**

Como mencionado anteriormente, a viscosidade e a tensão superficial das fases líquidas presentes durante a sinterização por fluxo viscoso desempenham papel de grande relevância. Essas características são fortemente dependentes da composição química e da temperatura [71, 72, 75, 76].

A Tabela 4.7 apresenta as estimativas da viscosidade e tensão superficial das fases líquidas [57, 58, 59] formadas durante a queima das massas contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2) como fundentes e a Figura 23 ilustra a variação da viscosidade da fase líquida em função da temperatura.

Tabela 4.7 - Estimativa da viscosidade e tensão superficial da fase líquida presente nas massas contendo sericita (STD) e feldspato (MFF2) como fundentes, a várias temperaturas.

VISCOSIDADE														
	STD 950	STD 1050	STD 1150	STD 1180	STD 1195	STD 1210	STD 1225	MFF2 950	MFF2 1050	MFF2 1150	MFF2 1180	MFF2 1195	MFF2 1210	MFF2 1225
$\log_{10}(\eta)$ Pa.s	5,86	4,47	3,77	4,57	4,50	4,59	4,96	5,88	4,04	3,20	4,71	4,77	4,64	4,64
TENSÃO SUPERFICIAL														
$\gamma$ mN.m <sup>-1</sup>	426,4	410,3	387,5	361,3	357,7	351,2	342,0	430,4	421,2	401,9	359,8	353,7	352,0	348,2
RELAÇÃO TENSÃO SUPERFICIAL/VISCOSIDADE														
$\gamma/\eta$ μm/s	0,59	13,90	65,81	9,72	11,31	9,03	3,75	0,57	38,41	253,58	7,02	6,01	8,06	7,98

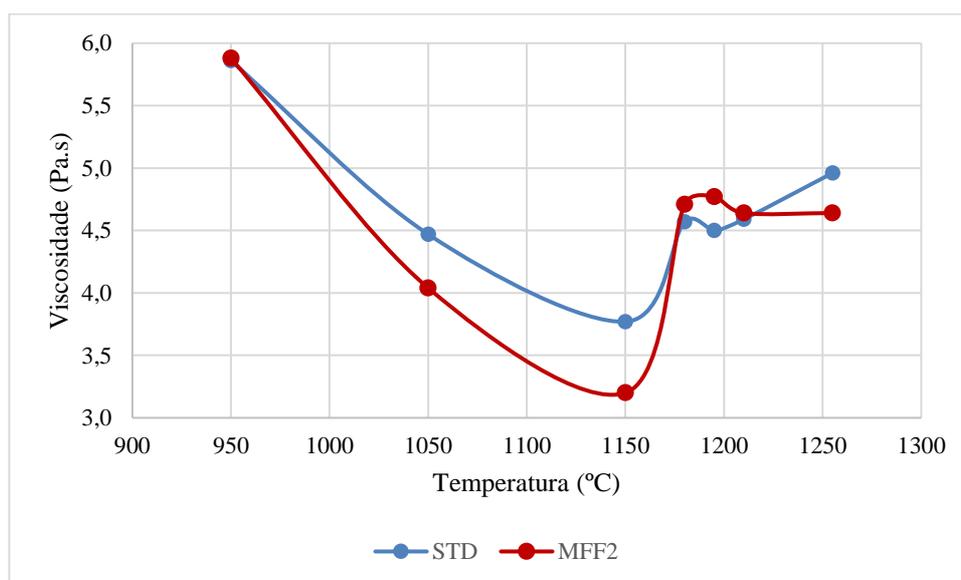


Figura 4.13 - Variação da viscosidade estimada da fase líquida presente nas duas massas, STD e MFF2, em função da temperatura.

Como pode ser visto nas Figuras 4.9 a 4.12, para as duas massas, STD e MFF2, 1150°C parece ser uma temperatura crítica na qual todas os parâmetros que permitem prever as propriedades de um vidro sofrem importantes mudanças:

- o teor de formadores de rede (GNF), que leva ao aumento da viscosidade da fase líquida, aumenta substancialmente;

- o teor de modificadores de rede (GNM), que leva à redução da viscosidade, apresenta uma importante diminuição;
- o teor de compensadores de carga (CCAT), que em determinadas condições atuam como formadores de rede e, portanto, levam ao aumento da viscosidade da fase líquida, diminui na massa STD e aumenta na MFF2;
- o grau de polimerização (NBO/T), que leva ao aumento da viscosidade, diminui consideravelmente.

Portanto, era de se esperar que a viscosidade estimada também apresentasse uma importante mudança de comportamento nessa temperatura, 1150°C, como pode ser visto na Figura 4.13. A temperaturas menores do que 1150 °C, como esperado [70, 72, 77], a viscosidade das fases líquidas das duas massas, STD e MFF2, diminuem com o aumento da temperatura. Entretanto, a 1150 °C a viscosidade da fase líquida das duas massas aumenta consideravelmente até cerca de 1180°C quando se estabiliza em valores muito próximos. Ou seja, muito embora exista uma certa diferença entre as viscosidades das fases líquidas das duas massas até 1150°C, a variação desse parâmetro com o aumento da temperatura é relativamente similar nas duas massas, STD e MFF2. Cabe mencionar que, a viscosidade da fase líquida nas temperaturas mais elevadas (> 1180 °C), é de cerca de 4,5 log Pa.s, um valor menor do que observado na literatura [64, 78].

De um modo geral, o que se espera é que o aumento do teor de formadores de rede, como pode ser visto na Figura 4.9 e discutido anteriormente, resulte no aumento do grau de polimerização, Figura 4.12, e conseqüentemente no aumento da viscosidade [71].

Estes parâmetros, formadores de rede, modificadores e estabilizadores tem um efeito sobre a viscosidade e tensão superficial. Em 1150°C, na massa MFF2 tem-se dissolução do quartzo pela fase líquida que leva ao aumento do teor de Si na fase líquida, o que deveria aumentar a viscosidade. Entretanto, o aumento da temperatura deveria abaixar a viscosidade. Essa redução brusca do feldspato só se observa na MFF2 e não na STD. O efeito principal é o brusco aumento de sílica na fase líquida.

Complementarmente, os valores de tensão superficial são observados na Figura 4.14.

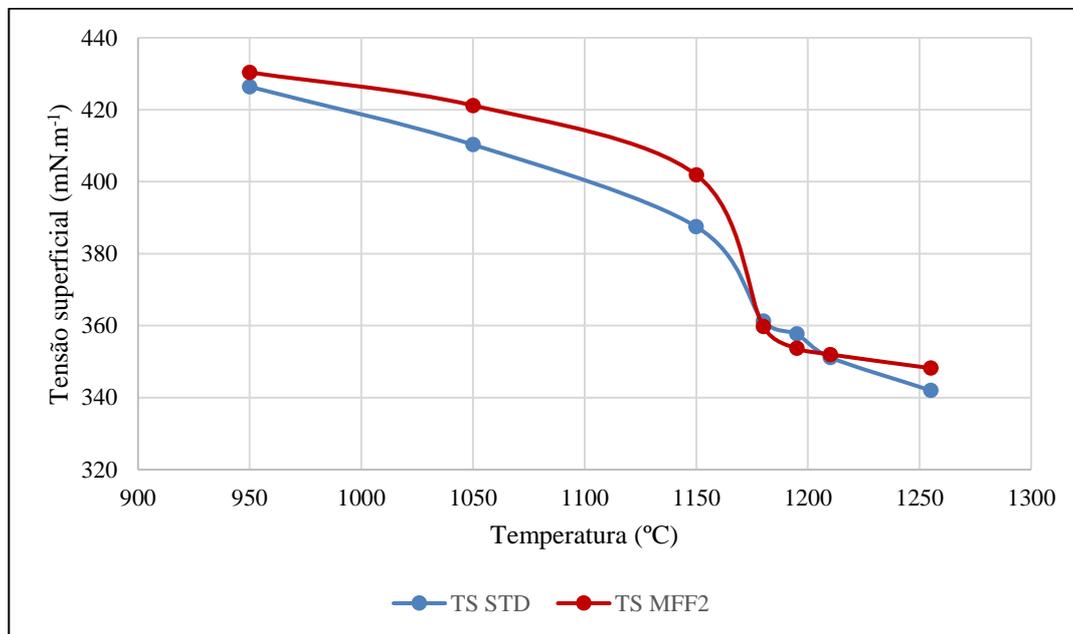


Figura 4.14 - Variação da tensão superficial estimada da fase líquida presente nas massas STD e MFF2, em função da temperatura.

De maneira geral, a análise da Figura 4.14, remete a um gráfico não linear, devido à ocorrência de transformações de fases. E em relação a literatura, tem-se valores mais altos em respeito aos feldspatos potássicos [64].

A avaliação do efeito da composição química da fase líquida sobre a viscosidade é dificultada pelo fato de que ela também é fortemente dependente da temperatura. Assim sendo, para aprimorar a interpretação desses resultados pode-se representar a variação da viscosidade em função do teor de quartzo em uma determinada temperatura. Nesse sentido a Figura 4.15 apresenta a variação da viscosidade estimada da fase líquida em função do teor de quartzo para a temperatura de 1200°C para deixar claro quanto pesa a variação da composição.

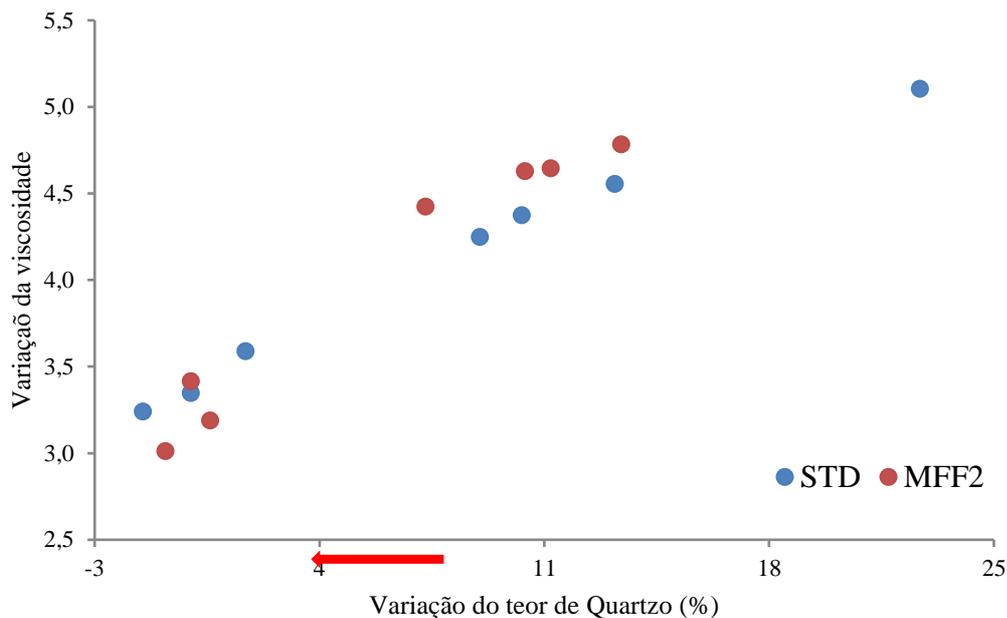


Figura 4.15 - Variação da viscosidade estimada da fase líquida em função da variação do teor de quartzo para 1200 °C.

Pode-se perceber que, sem o efeito da temperatura, nas duas massas, STD e MFF2, o comportamento desse parâmetro, a viscosidade da fase líquida, é similar. Apesar dessa análise, precisa-se enfatizar que ainda existe a variação de viscosidade, sobretudo, na máxima temperatura, que se reflete quando se considera a relação tensão superficial/viscosidade. Essa relação pode ser vista na Figura 4.16.

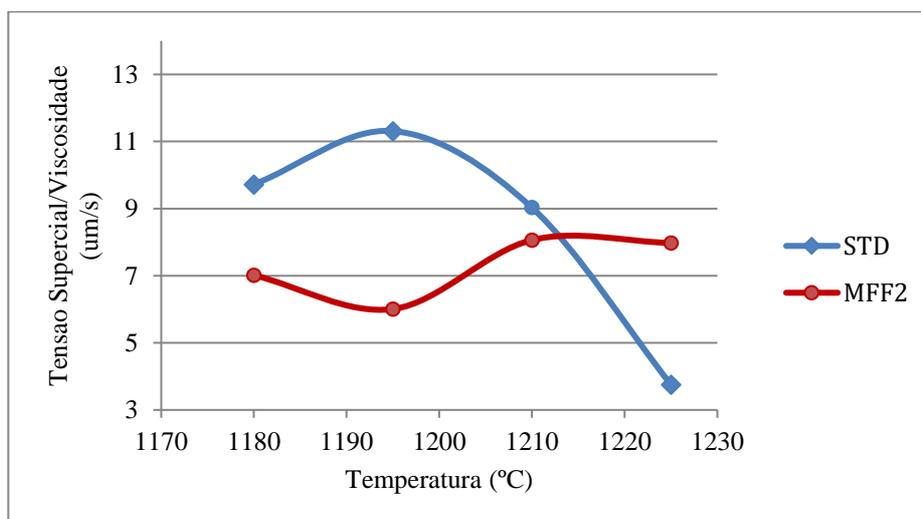


Figura 4.0.16 - Variação da relação entre tensão superficial e viscosidade para a massa STD e MFF com o aumento da temperatura de queima.

Genericamente, é válido ressaltar uma suposição básica: existe uma fase líquida homogênea. Abaixo de 1100°C isso é improvável, especialmente porque o ciclo de queima é muito rápido. A tendência da viscosidade e tensão superficial é muito diferente do que geralmente se observa em porcelanatos italianos, por exemplo. Isto se deve à cristalização abrupta da mulita, com um teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no fundido que cai em 10% de 1150°C a 1180°C. A consequência disso, é um aumento repentino da viscosidade quando se espera uma ligeira diminuição devido ao aumento da temperatura. Este comportamento pode ser entendido, então, como uma convolução de dois efeitos: composição e temperatura. Ainda nesse contexto, a fase líquida a 1150°C é peraluminosa, ou seja,  $\text{Al}^{3+}$  também atua como um modificador de rede. E o fato de haver muito GNMs, faz com que a viscosidade diminua. Em linhas gerais, a cristalização da mulita remove muita alumina do fundido, que não tem mais tantos GNMs e torna-se muito mais viscoso. Todavia, essas variações de DRX não são vistas em microscópio de aquecimento, nem em curvas de gresificação. Portanto, é preciso dizer que criticamente esses aspectos devem ser melhor explorados em um estudo futuro.

De um modo geral, os resultados obtidos e estimados em relação a viscosidade, a tensão superficial e o grau de polimerização (NBO/T) da fase líquida presente nas duas massas, STD e MFF2, sugere que as diferenças entre as características das fases líquidas resultantes da fusão da sericita e do feldspato, não são por si só responsáveis pelas diferenças de comportamento observadas nas curvas de gresificação. Nesse sentido cabe destacar outros aspectos relevantes:

- 1) Na massa STD o surgimento da fase líquida tem início a uma temperatura consideravelmente menor, cerca de 150°C, do que na MFF2.
- 2) Durante um intervalo relativamente longo do aquecimento, entre 1000 e 1180°C o teor de fase líquida presente na massa STD é consideravelmente maior do que na MFF2, e só acima dessa temperatura o teor de fase líquida presente nas duas massas é similar.

Uma análise conjunta dos resultados sobre viscosidade e tensão superficial da fase líquida, permite inferir que o grande número de variáveis

envolvidas dificulta a identificação da causa do comportamento anômalo visto acima de 1050°C, pois cada uma delas contribui de forma e intensidade distinta.

Considerando, como mencionado anteriormente, a escassez de literatura sobre o comportamento de massas contendo filito durante a queima, o comportamento inesperado da massa STD acima de 1150 °C, não surpreende tanto quanto o fato de a massa contendo feldspato, fluxo tradicionalmente utilizado e largamente estudado, apresente comportamento similar. Entretanto, duas particularidades deste trabalho talvez estejam na origem desses comportamentos. A primeira é a forma como o feldspato foi introduzido na massa MFF2, através do filito feldspático. A segunda, é que mesmo a massa MFF2, na qual o mineral fundente deveria ser o K-feldspato, continha um teor significativo de mica muscovita, 4,5%, a 950 °C, quando o teor de K-feldspato era de 7,0%. E a massa STD, na qual o mineral fundente deveria ser a mica muscovita, continha 2,7% de K-feldspato, também a 950 °C, quando o teor de mica muscovita (sericita) era de 9,5%. Ou seja, a ideia inicial de que as massas deveriam ser idênticas em todos os aspectos exceto no que se refere ao mineral fundente, infelizmente, acabou sendo comprometida e levou ao desenvolvimento de duas massas que tem, em proporções e características físicas diferentes, os mesmos minerais fundentes, a mica muscovita e o k-feldspato.

Cabe destacar que, a opção pela utilização de matérias-primas que de fato são atualmente utilizadas pelos fabricantes de porcelanatos esmaltados no Brasil, para facilitar a transferência dos conhecimentos adquiridos para a realidade industrial, acabou levando a massas que continham os dois minerais fundentes, a mica muscovita e o k-feldspato, pois os dois estavam presentes nas matérias-primas selecionadas.

Este fato, entretanto, não compromete a contribuição do presente trabalho e sim, leva à sugestão de que outros estudos procurem isolar melhor essas variáveis.

#### **4.5.1 Conclusão parcial**

- Nas temperaturas mais baixas (950 e 1050°C), a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, como esperado. Entretanto, a partir de 1150°C

até 1180°C a viscosidade das duas massas aumenta consideravelmente, em concordância com os parâmetros (GNM, GNF, CCAT e NBOT/T) apresentados nas Figuras 18-21, que também mostram variações importantes nesta temperatura (1150°C).

- O surgimento da fase líquida a uma temperatura menor na massa STD (cerca de 150°C) e o fato de que entre 1000°C e 1180°C o teor de fase líquida na massa STD é consideravelmente maior do que na MFF2 também são responsáveis para as diferenças observadas nas curvas de gresificação (Figura 12).
- A forma como o feldspato foi introduzido na MFF2 (através do filito feldspático) e o fato das duas massas terem os mesmos minerais fundentes, mica muscovita e k-feldspato, em proporções e com características físicas diferentes, podem explicar o comportamento inesperado acima de 1150°C.

Para complementar esse estudo, é importante ressaltar que na sinterização por fluxo viscoso, a taxa de densificação é fundamentalmente governada pela razão tensão superficial/viscosidade da fase líquida. Esses parâmetros, entretanto, dependem da composição química da fase líquida. Portanto, é de se esperar que a cinética de densificação dependa fortemente da composição química da fase líquida. Assim sendo, esse foi o enfoque da próxima etapa deste trabalho.

## **4.6 Sinterização**

### **4.6.1 Comportamento da sinterização – Dilatometria Ótica/Microscopia de Aquecimento**

Com o objetivo de complementar as caracterizações apresentadas anteriormente, e contribuir para a identificação das principais causas das diferenças de comportamento durante a queima das massas STD e MFF2 (Figura 4.3), amostras confeccionadas com as duas massas foram caracterizadas por dilatometria ótica/microscopia de aquecimento, que permitem avaliar a cinética de densificação durante o aquecimento.

Os modelos utilizados neste trabalho foram os de *Frenkel* para o estágio inicial linear de sinterização e *Mackenzie & Shuttleworth* para o estágio final de densificação [88]. A transição do regime entre os dois modelos também foi estudada. Esses modelos e os parâmetros utilizados nos mesmos são apresentados no Apêndice A.

As curvas obtidas através do dilatômetro ótico são, em geral, divididas em três regiões principais:

- I) Pré linear
- II) *Frenkel*
- III) *Mackenzie & Shuttleworth*

Um aspecto digno de nota é que para cada região existem várias hipóteses de trabalho para cada ponto importante do gráfico. Na realidade, a sinterização por fluxo viscoso é um processo complexo que ocorre em três fases principais, cada uma das quais envolve vários fenômenos, que são controlados por diferentes variáveis [88, 89]. Como mencionado anteriormente, os parâmetros mais importantes são a viscosidade e a tensão superficial nas temperaturas em que ocorre a densificação. Como a tensão superficial usualmente apresenta pequena variação nessa faixa de temperatura, o parâmetro mais relevante é a viscosidade, que, ao contrário, é fortemente afetado pela temperatura e pela composição química da fase líquida.

Existe, portanto, uma relação entre a tensão superficial e a viscosidade ( $\gamma/\eta$ ), que inicialmente é constante e não varia com a temperatura. A primeira hipótese é que a viscosidade é baixa o suficiente para permitir a deformação do fundido. E então razão entre a viscosidade e a tensão superficial passa a variar com a temperatura ( $\gamma/\eta(T)$ ), devido a uma transformação de fase. Estas são suposições de trabalho para a região pré-linear [88, 89].

Em resumo, compreender as propriedades físicas em altas temperaturas é importante para este trabalho, pois são parâmetros importantes no controle das diferentes etapas da queima industrial. A cinética da sinterização por fluxo viscoso deve ser descrita pelos modelos de *Frenkel* e *Mackenzie-Shuttleworth*, nos quais a taxa de densificação é definida pela razão entre a tensão superficial de vapor e a viscosidade de cisalhamento (viscosidade cinemática) da fase líquida.

Com o objetivo de complementar as caracterizações apresentadas anteriormente, e contribuir para a identificação das principais causas das diferenças de comportamento durante a queima das massas STD e MFF2 (Figuras 4.2 e 4.3), amostras confeccionadas com as duas massas foram caracterizadas por dilatométrica ótica/microscopia de aquecimento, que permitem avaliar a cinética de densificação durante o aquecimento.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as curvas correspondentes a retração das massas STD e MFF2 durante tratamento isotérmico a várias temperaturas, 1150°C, 1180°C, 1195°C, 1210°C e 1225°C, com o tempo. Cabe mencionar que a contagem do tempo nesse caso tem início quando a temperatura almejada é atingida. Nesse sentido, como a taxa inicial de aquecimento é a mesma em todas as curvas, 80°C/min. o tempo decorrido nessa etapa pré-isotérmica é tão maior quanto maior for a temperatura. Nesse contexto, como comenta Blasco [90], as elevadas taxas de aquecimento utilizadas nos tratamentos isotérmicos até atingir a temperatura almejada podem afetar as reações e transformações que ocorrem nessa etapa e, portanto, podem fazer com que os parâmetros obtidos não representem o que ocorreria em um processo industrial, onde via-de-regra se utiliza taxas de aquecimento menores e constantes. Nesse sentido, no que se refere mais especificamente aos sistemas em estudo neste trabalho, como mencionado anteriormente, ao que tudo indica, um dos fatores responsáveis pelas diferenças de comportamento das massas é o fato de que a fase líquida se forma a uma temperatura significativamente mais baixa do que na STD, devido à granulometria fina da mica muscovita/sericita. Assim sendo, ao se utilizar tratamentos isotérmicos é de se esperar que os resultados obtidos não correspondam exatamente aos obtidos para a confecção das curvas de gresificação. Mesmo assim, em vista da importância da aplicação dos modelos de sinterização por fluxo viscoso, no sentido de ampliar a aplicabilidade dos resultados obtidos, levantou-se as curvas isotérmicas, ilustradas nas Figuras 4.17 e 4.18.

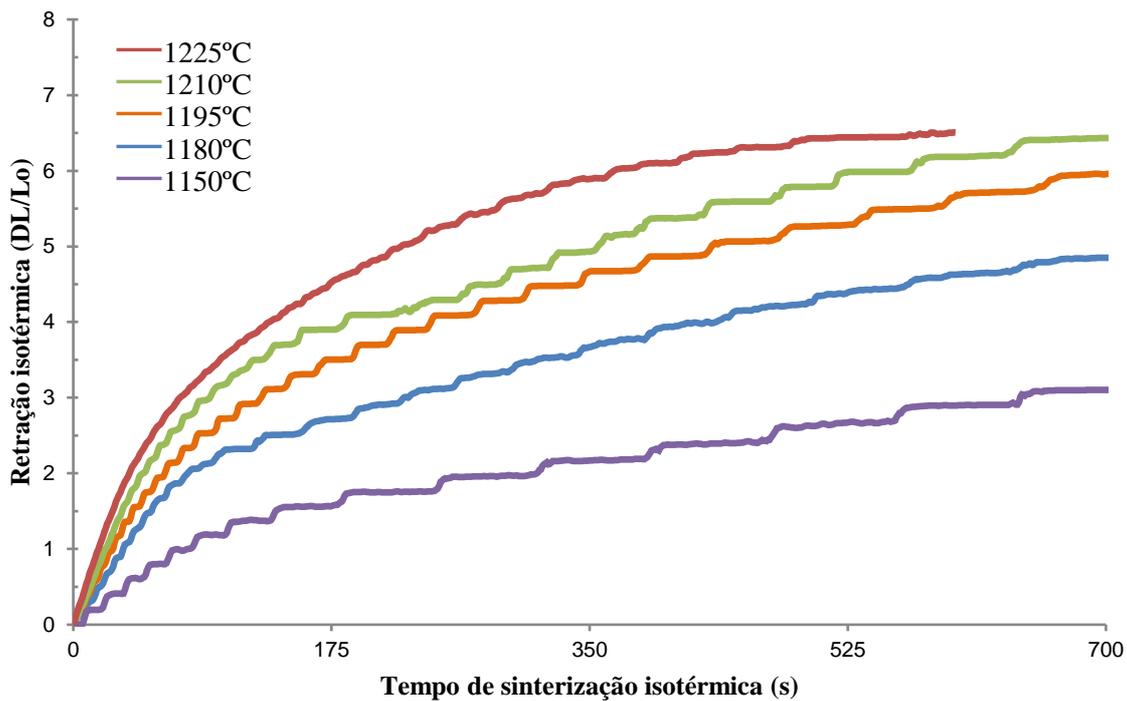


Figura 4.17 - Retração linear em condição isotérmica em função do tempo para a amostra STD.

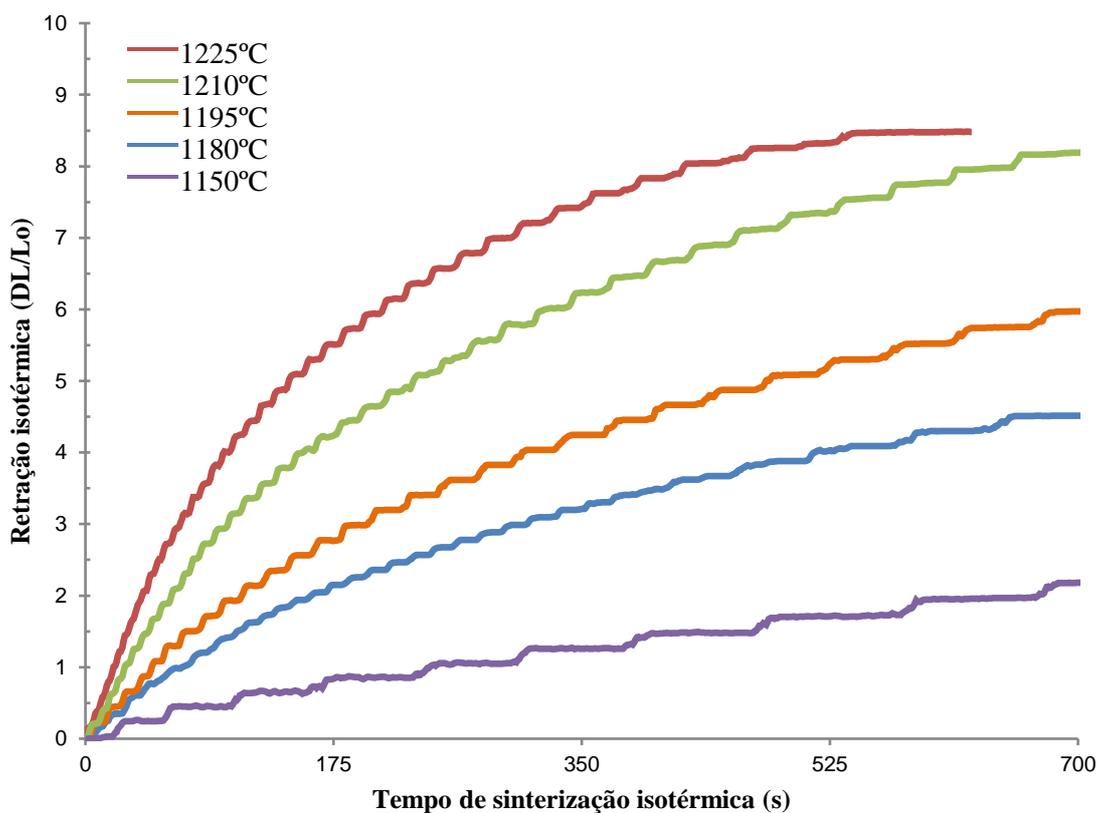


Figura 4.18 - Retração linear em condição isotérmica em função do tempo para a amostra MFF2.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as taxas de sinterização no estágio linear do processo, em condição isotérmica. A taxa de sinterização descreve a cinética de sinterização por fluxo viscoso, portanto, quanto maior a taxa, maior a densificação [81, 82]. Ao comparar os resultados obtidos para as duas massas é perceptível que apesar de possuírem comportamentos semelhantes, como pode ser visto na Figura 4.17, existe uma mudança no comportamento de queima que vai além da cinética de densificação, envolvendo características químicas da fase líquida e da composição de fase [70, 80]. As causas das diferenças encontradas no comportamento de queima provavelmente se devem às mudanças estruturais que ocorrem na fase líquida durante a fusão. Normalmente, nas massas contendo feldspato a adição de álcalis e alcalinos terrosos são contrabalanceadas pela alumina e isso determina algumas mudanças no diagrama ternário. Essas mudanças provavelmente também afetam parâmetros importantes, como o grau de densificação e a cinética de sinterização.

De maneira geral, não existe um modelo explicativo que caracterize a cinética de sinterização, como existe para a viscosidade. Entretanto, os dados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9 e Figuras 4.19 (a) e (b) e 4.20 fazem referência ao estudo do comportamento da sinterização, determinando parâmetros como a temperatura de início de densificação, a máxima densificação, a taxa de sinterização linear e volumétrica, assim como o grau de densificação, calculados à partir da densidade real, medida por picnometria a Hélio, e a densidade relativa (% da densidade real).

Complementarmente às etapas anteriores, o objetivo desta etapa foi avaliar comparativamente as diferenças de comportamento das duas massas, STD e MFF2, durante o aquecimento através desta técnica de caracterização e os modelos de sinterização por fluxo viscoso.

Tabela 4.8 - Parâmetros relativos ao comportamento na sinterização de corpos de provas da massa STD a diferentes temperaturas.

Parâmetro	S1150	S1180	S1195	S1210	S1225
Temperatura de início da densificação (°C)	959	980	963	964	980

Densidade relativa ao fim do estágio de Frenkel (adim)	0,737	0,759	0,741	0,769	0,787
Densidade relativa na máxima densificação (adim)	0,843	0,941	0,930	0,944	0,938

Tabela 4.9 - Parâmetros relativos ao comportamento na sinterização de corpos de provas da massa MFF2 a diferentes temperaturas.

Parâmetro	<b>M1150</b>	<b>M1180</b>	<b>M1195</b>	<b>M1210</b>	<b>M1225</b>
Temperatura de início da densificação (°C)	995	1000	998	1014	1006
Densidade relativa ao fim do estágio de Frenkel (adim)	0,733	0,741	0,749	0,770	0,800
Densidade relativa na máxima densificação (adim.)	0,832	0,917	0,976	1,007	0,985

Como apresentado nas Tabelas 4.8 e 4.9, a temperatura de início da densificação da massa STD é 36°C menor do que a MFF2, em concordância, exceto no valor absoluto, com os resultados apresentados anteriormente. Um fator que certamente contribuiu para essa diferença é a granulometria dos minerais responsáveis pelo surgimento da fase líquida nas duas massas, a sericita e o feldspato. Como pode-se observar na Figura 4.1, as partículas presentes na massa STD são menores do que na MFF2, indicando que esse fator deve ter contribuído para a diferença mencionada acima.

Para complementar os resultados anteriores, foram analisados os modos de densificação. Eles permitem avaliar como as regiões dos estágios de *Frenkel* e de *Mackenzie-Shuttleworth*, variam com a temperatura de queima Figura 4.19 (a) e (b) e 4.21.

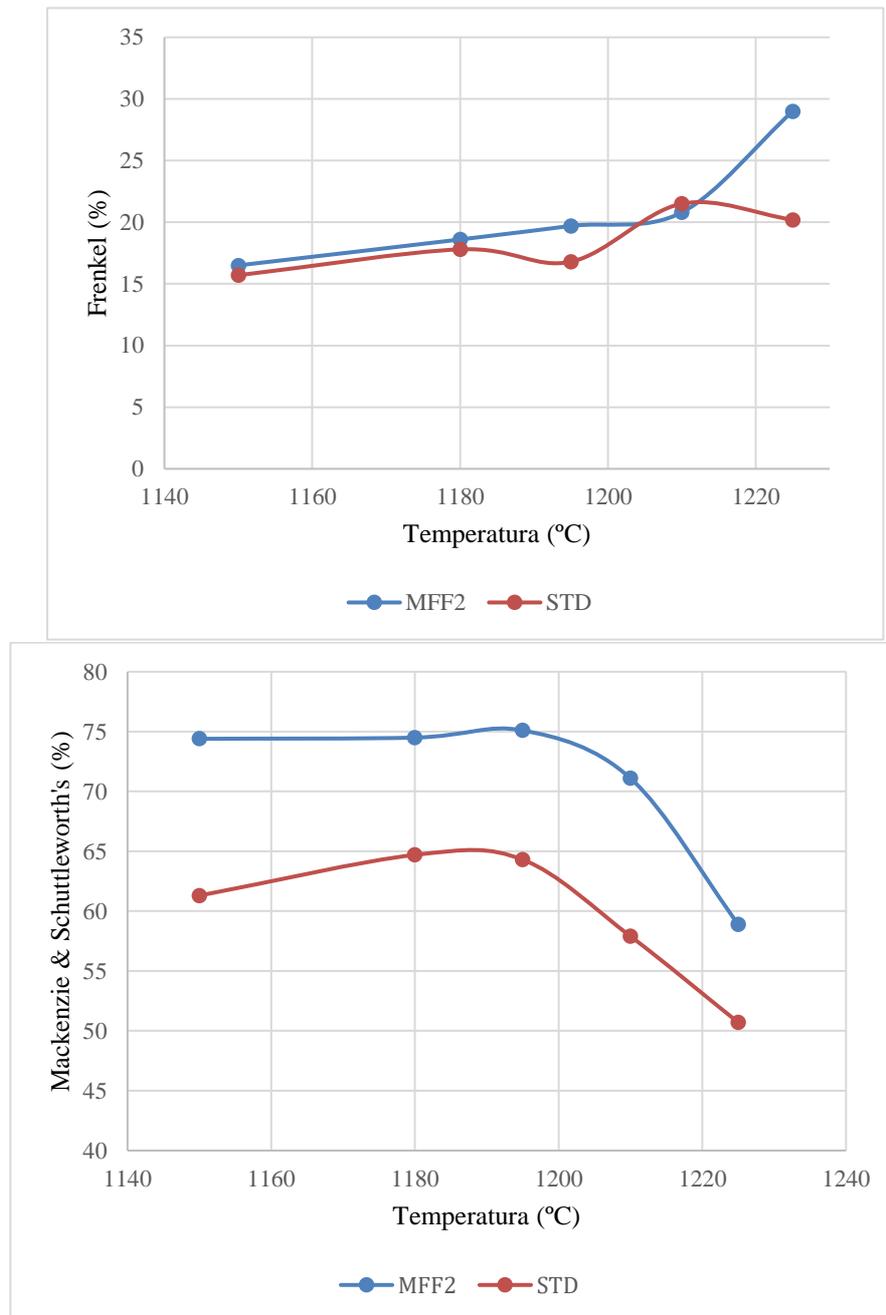


Figura 4.19 (a) e (b): Taxa de sinterização das amostras STD e MFF2, respectivamente.

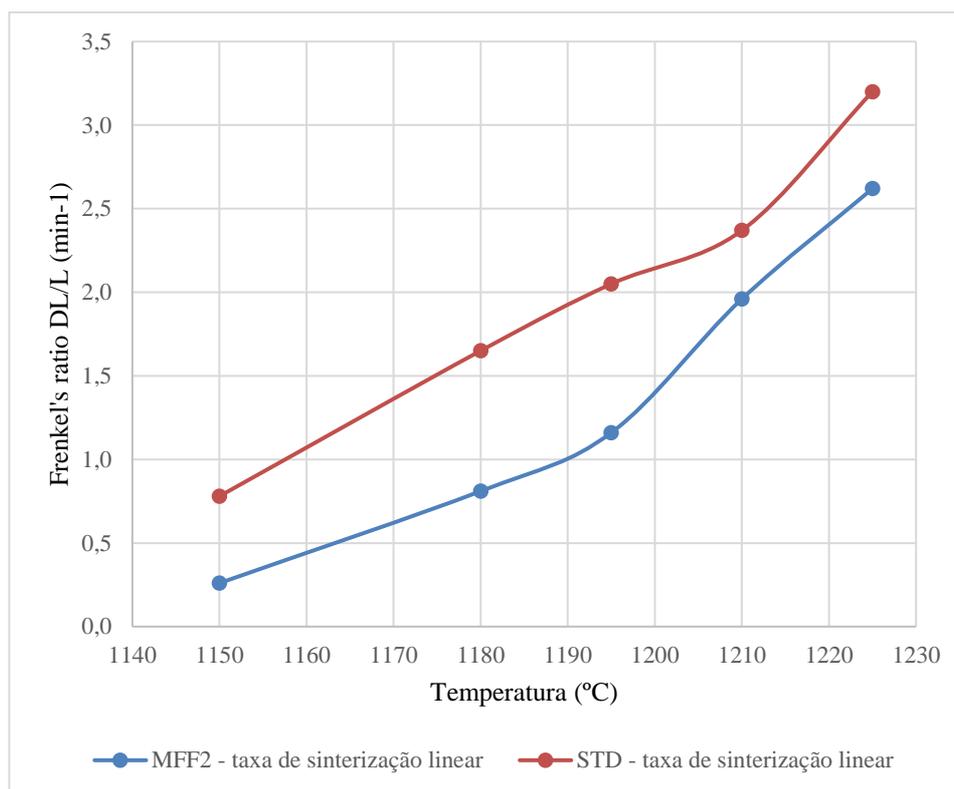


Figura 4.20 - Taxa de sinterização linear das amostras STD e MFF2.

Pode-se observar nas Figuras 4.19 (a) e (b), que a densificação que ocorre na região com uma taxa de sinterização linear, é menor pois a fase de *Frenkel* responde por apenas 15-20% da retração total. Entretanto na etapa final da curva esse valor aumenta para o caso da MFF2 chegando até 29%. Como pode ser visto na Figura 4.19 (b), a partir de uma determinada temperatura, cerca de 1190°C, a densidade das duas massas diminui consideravelmente, de 65 para 50% na STD e de 75 para 60% na MFF2.

Essas diferenças podem ser explicadas pelo fato de que na massa STD, devido a sua elevada reatividade, a densificação tem início na etapa de aquecimento, antes do início do tratamento isotérmico.

O que se observa em relação à taxa linear de sinterização (estagio de *Frenkel*), Figura 4.20, é análogo ao apresentado anteriormente, pois em todo o intervalo de temperatura a massa STD apresenta uma taxa de sinterização maior que MFF2.

Para tentar explica a diferença de comportamento apresentada nas Figuras 4.19 e 4.20, um dos aspectos mais relevantes é a diferença inicial e a variação da granulometria durante a sinterização. A 1150°C, a granulometria

inicial já não contribui mais para a diferenças observadas, porque a maioria das partículas minerais já se transformaram em fases amorfas e cristalinas formadas durante a queima. Portanto pode-se concluir que, durante o aquecimento, inicialmente a diferença de comportamento é causada pela diferença da granulometria das massas e posteriormente às diferenças das propriedades físicas.

A partir das informações contidas nas Tabelas 14 e 15, a Figura 4.21 apresenta a variação da densidade relativa, diretamente relacionada ao grau de sinterização, em função da temperatura. Em concordância com os resultados apresentados anteriormente, pode-se observar que até 1180°C a densificação da massa STD é maior e se dá a uma taxa ligeiramente maior do que a da MFF2. Entretanto, acima de 1180°C, a densificação da massa STD praticamente se estabiliza a cerca de 94% da densidade teórica, A densificação da massa MFF2 apresenta comportamento bastante diferente, aumentando continuamente e a uma taxa relativamente constante até 1210°C e apresentando sinais de sobre queima acima dessa temperatura. É interessante notar que as duas massas apresentam densidades relativas relativamente parecidas no final da etapa de sinterização com taxa constante - estágio de Frenkel - (Tabelas 14 e 15). A menor densidade relativa da massa STD em relação a MFF2 se deve ao fato de que a 1180°C a densificação da mesma praticamente para. Este comportamento da massa STD é o mesmo da Figura 4.3, onde pode-se notar que acima de cerca de 1200°C a absorção de água diminui muito pouco.

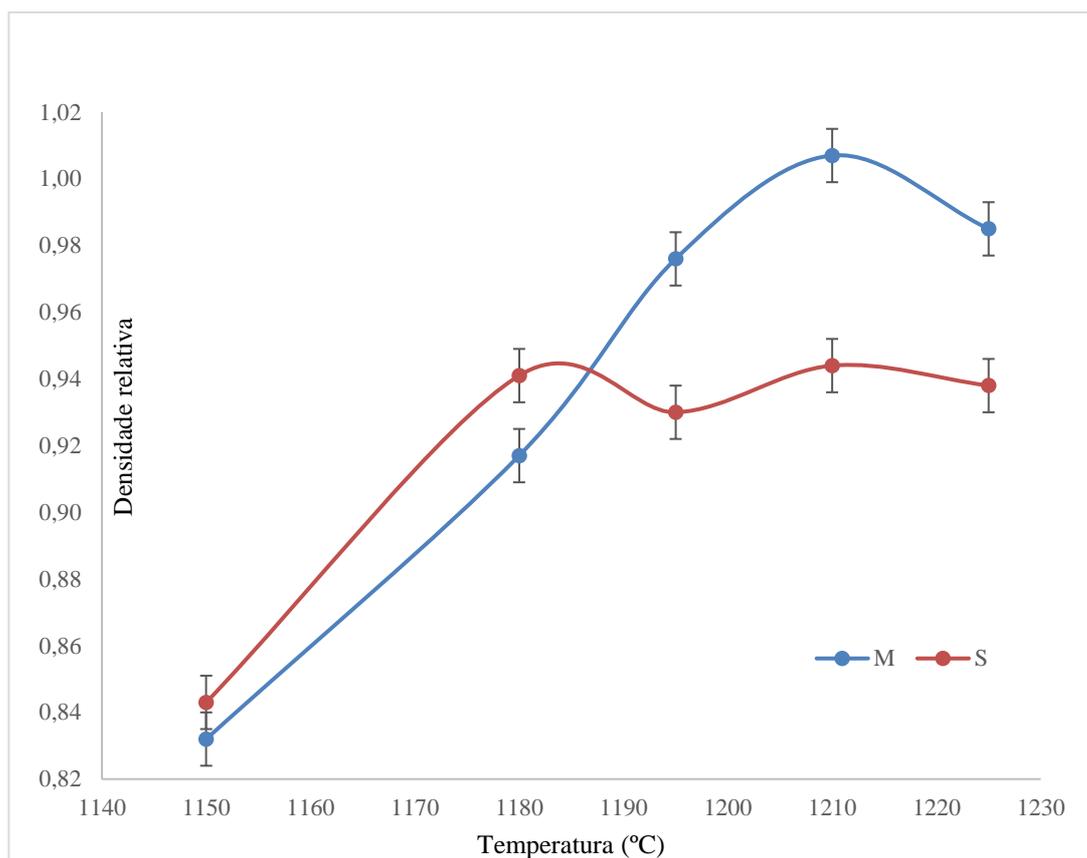


Figura 4.21 - Grau de sinterização das massas STD e MFF2.

Esse comportamento, como comentado anteriormente, provavelmente se deve à maior reatividade da massa STD que faz com que os poros abertos, presentes inicialmente no compacto verde, se fechem a uma temperatura e densidade menores do que na MFF2, fazendo com que a taxa de densificação praticamente pare nesse estágio. Pois a densificação depende da diminuição do volume de poros que, nesse caso, depende da eliminação dos gases aprisionados no interior dos mesmos.

#### 4.6.2 Energia aparente de ativação

Uma outra forma de avaliar comparativamente o comportamento e a cinética da sinterização por fluxo viscoso das duas massas durante o aquecimento é através da determinação da energia aparente de ativação, a partir dos dados obtidos através do microscópio óptico de aquecimento utilizando isotermas [79]. O modelo usando o parâmetro de *Avrami* não é tão robusto, mas

há uma lógica entre termodinâmica e cinética, sendo capaz de estimar a barreira energética. A metodologia está descrita em (Cho, Schulze e Amarakoon (1999) [86]. A Tabela 4.10 apresenta os valores absolutos para as massas STD e MFF2.

Tabela 4.10 - Energia aparente de ativação das amostras STD e MFF2

<b>Amostras</b>	<b>Energia aparente de ativação do fluxo viscoso</b>
<b>STD</b>	92 ± 3 kCal mol <sup>-1</sup>
<b>MFF2</b>	108 ± 3 kCal mol <sup>-1</sup>

Como pode ser visto, a energia aparente de ativação estimada da massa MFF2 é mais elevada do que a da STD. Esses valores são comparáveis com outros para massas potássicas [80]. Esses dados são compatíveis com o comportamento apresentado nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

## **CONCLUSÃO PARCIAL**

- Durante o aquecimento, a massa STD começa a densificar antes da MFF2, conforme demonstrado pela temperatura de início de sinterização mais baixa e energia aparente de ativação do fluxo viscoso também mais baixa;
- Essa vantagem, atribuída ao tamanho de partículas mais finas da STD continua no segundo estágio da sinterização, onde a MFF2 tem uma velocidade de densificação mais baixa com taxa constante;
- A densidade relativa alcançada na passagem entre os estágios de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth é, entretanto, praticamente a mesma nas duas massas. A densificação continua por mais tempo no caso da massa MFF2 em comparação a STD;
- Apesar de variar com tendências diferentes, a porosidade fechada é encontrada em quantidades comparáveis nas duas massas, esse fato explica a densidade relativa maior na STD abaixo de 1180° e na MFF2 acima de 1180°C. Essa tendência se deve a mudança abrupta na composição de fase observada entre 1150°C e 1180°C, além de refletir a consequente mudança nas propriedades químicas e físicas da fase líquida.

#### 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura para as duas massas de porcelanato (STD e MFF2) na temperatura de densificação (1210°C) e na temperatura máxima utilizada (1225°C) estão apresentadas nas Figuras 4.22 e 4.23.

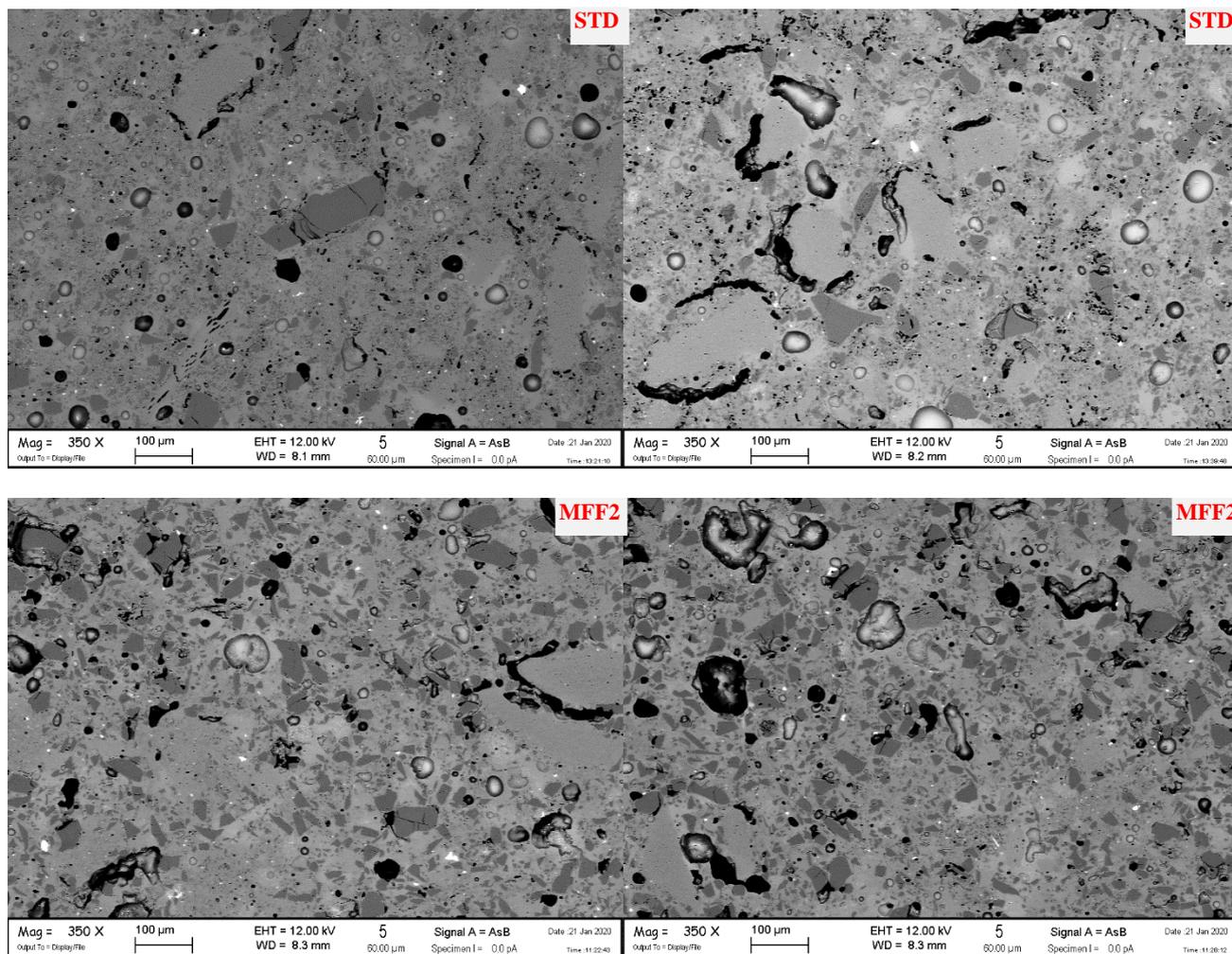


Figura 4.22 - Micrografias da amostra STD e MFF2 à 1210°C.

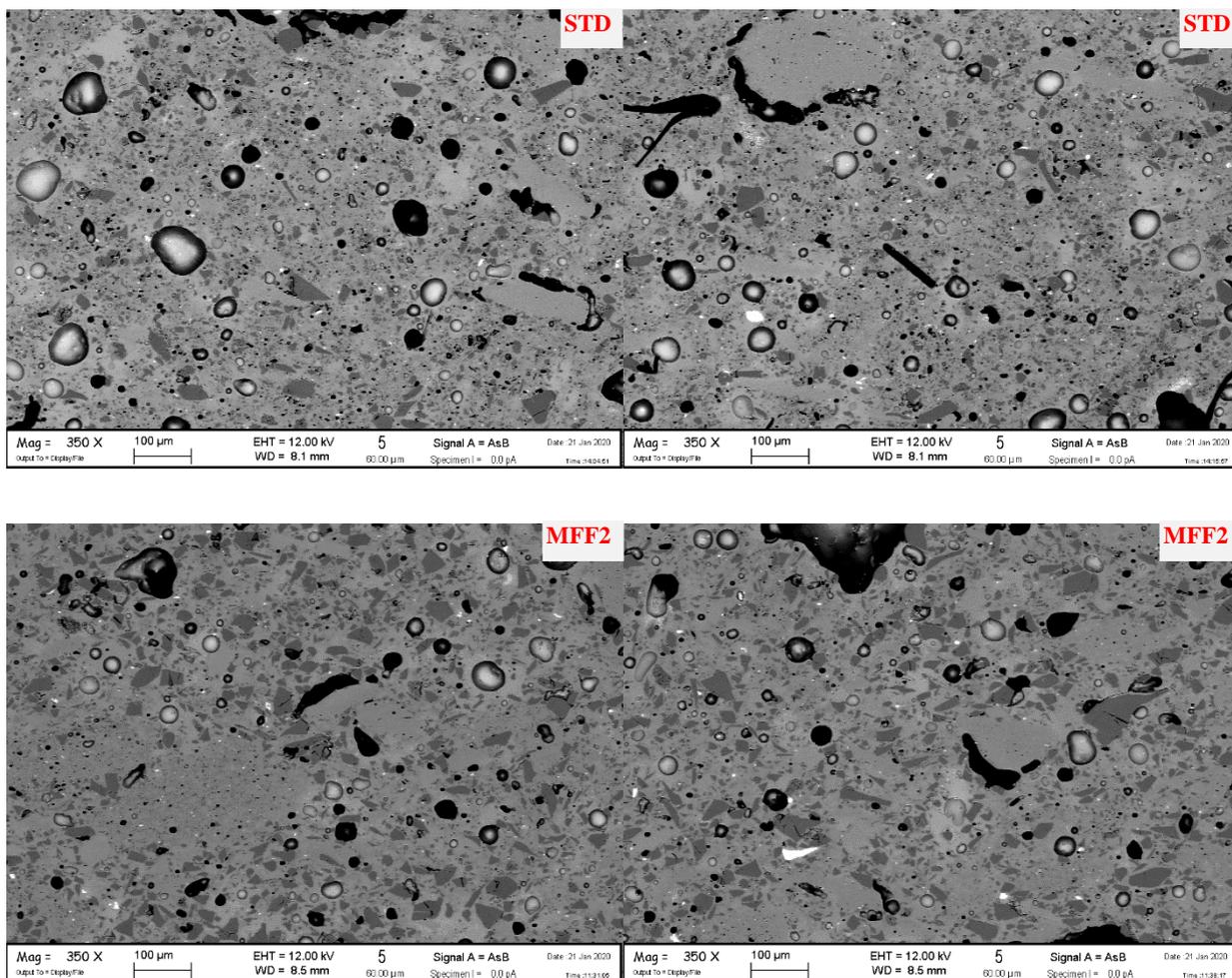


Figura 4.23 - Micrografias da amostra STD e MFF2 à 1225°C.

Como esperado, de uma maneira geral, pode-se ver grande quantidade de fase vítrea, grãos de quartzo, a presença da fase mulita nucleada (em forma de pequenas agulhas), coerente com microestruturas de porcelanato já estudadas na literatura. O quartzo é reconhecido como grãos cinza escuro, bastante angular e as suas dimensões estão entre 10 e 200 $\mu\text{m}$ . A microestrutura apresenta porosidade de vários tipos:

- Poros arredondados resultantes do aprisionamento de gás durante a sinterização;
- Poros de formato irregular e dimensões maiores, presumivelmente resultantes de defeitos de compactação de pó;
- Poros concentrados ao longo da borda dos grãos grosseiros de quartzo ou de manchas vítreas (cristais originais de feldspato ou outros minerais); tais poros são provavelmente ligados a problemas de compactação, mas

tornados mais evidentes pela transição beta-alfa do quartzo com diminuição relativa de volume.

A microestrutura parece semelhante após queima a 1210 e 1225°C. Não existem diferenças reconhecíveis no que diz respeito às fases cristalinas. No que diz respeito à porosidade, há uma maior presença na queima a 1225°C de poros arredondados de dimensões maiores em comparação com a queima a 1210°C.

As Figuras 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam as fases de Mg, Fe e Ti evidenciadas por MEV e EDS.

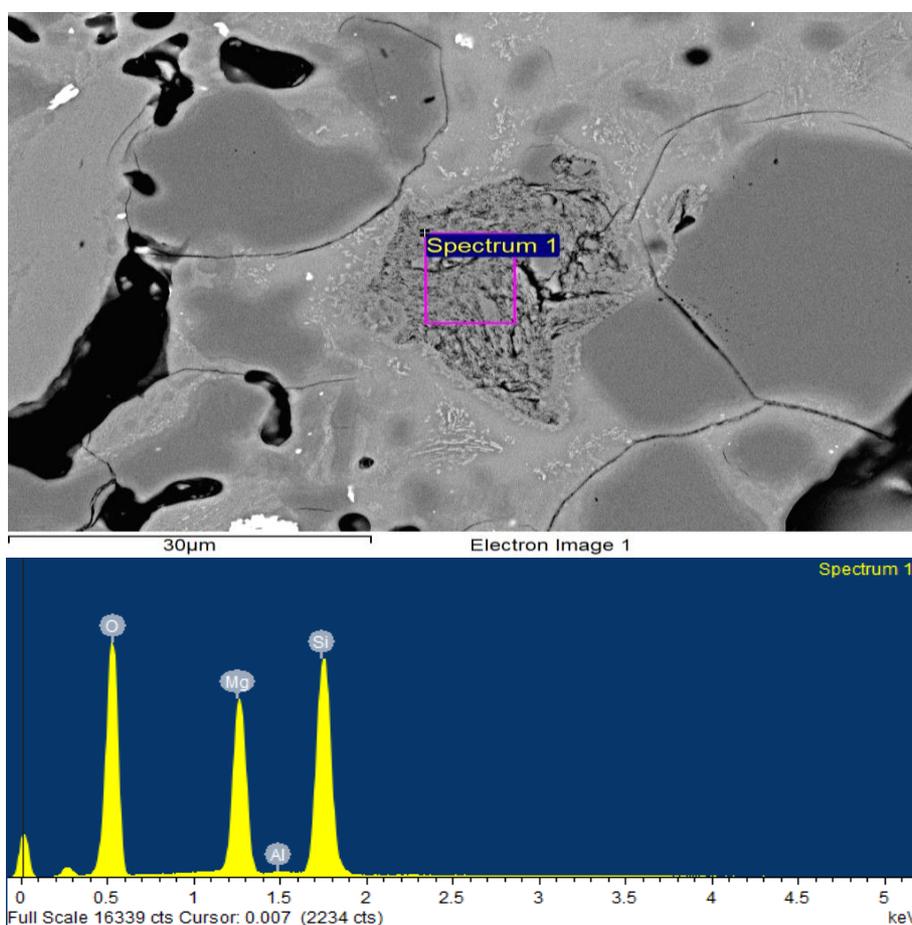


Figura 4.24 - Micrografia e EDS da amostra STD à 1210°C

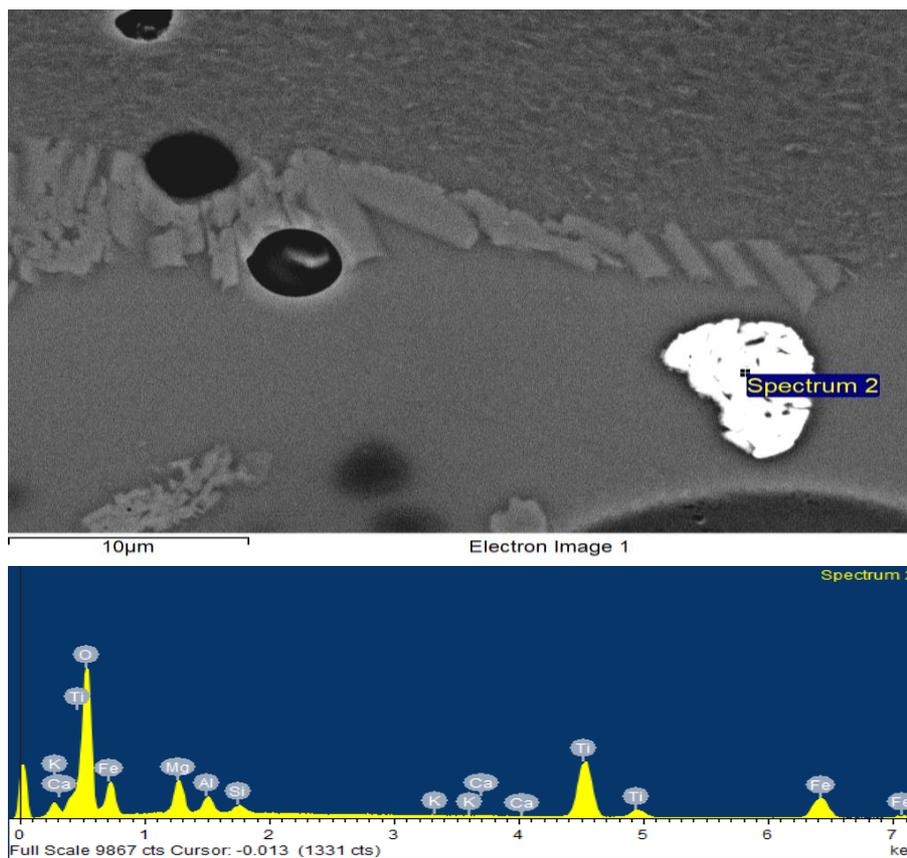


Figura 4.25 - Micrografia e EDS da amostra STD à 1225°C.

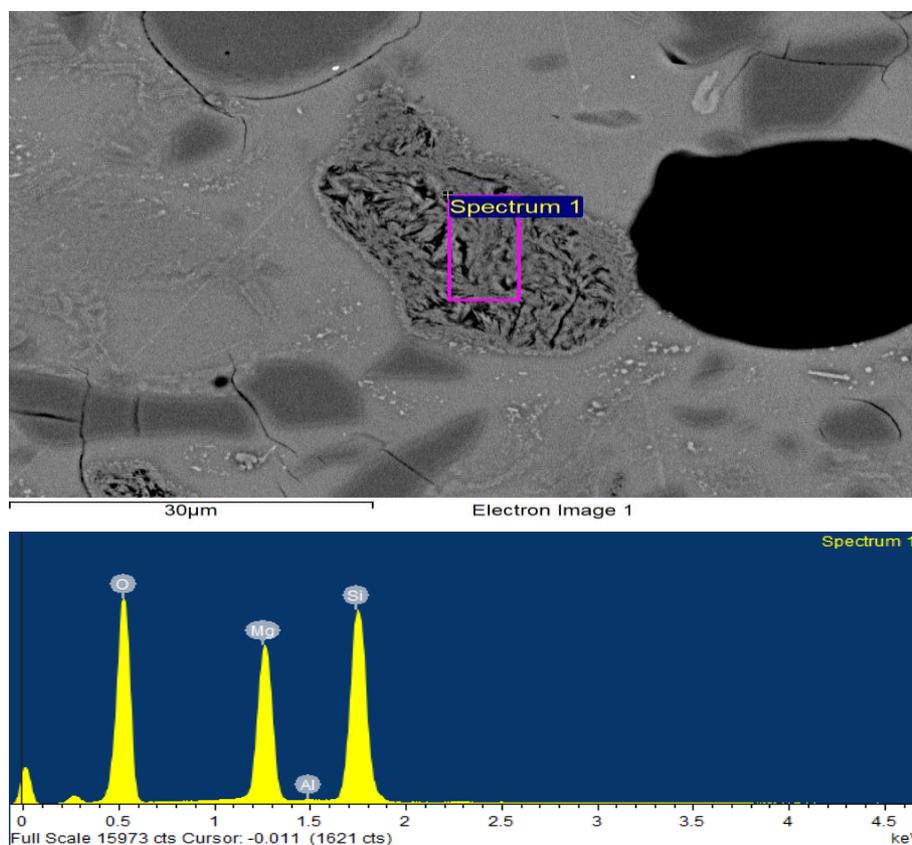


Figura 4.26 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C.

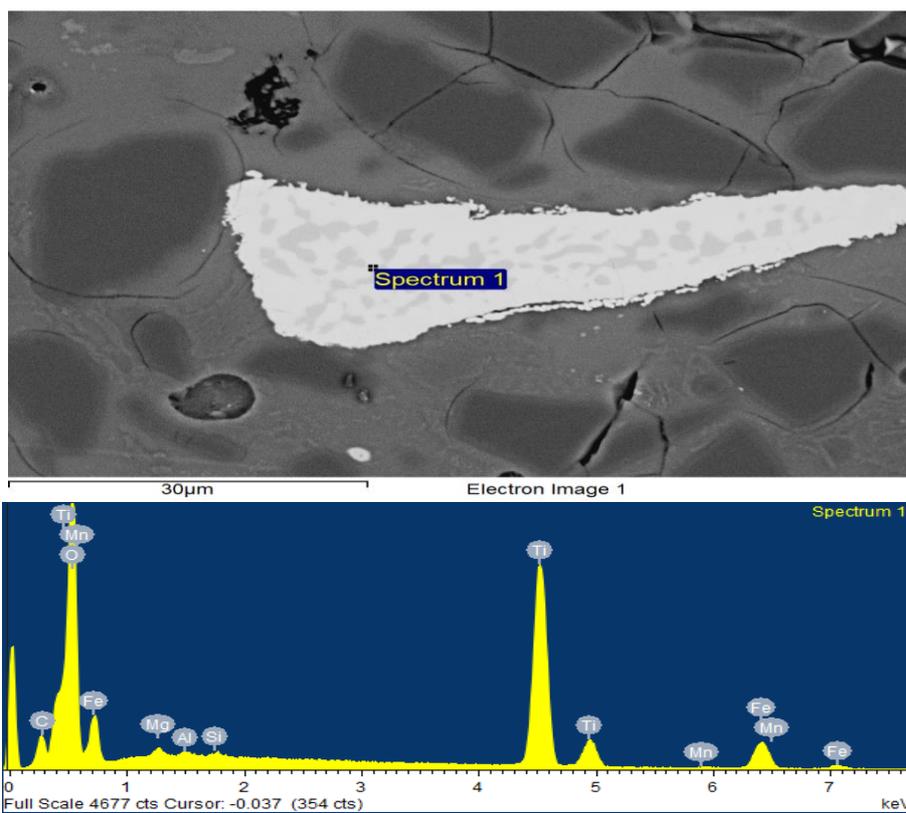


Figura 4.27 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C.

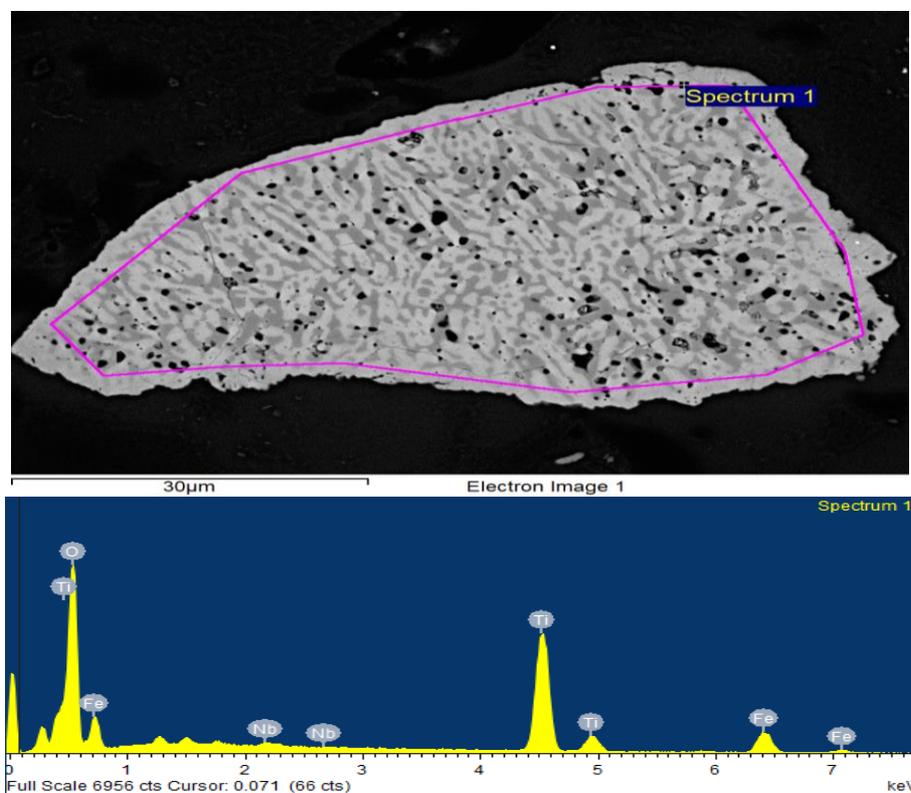


Figura 4.28 - Micrografia e EDS da amostra MFF2 à 1225°C

As análises de EDS sugerem a presença do silicato de magnésio (provavelmente enstatita, produto comum de transformação do talco) e uma mistura de óxidos de ferro e titânio (presumivelmente ilmenita ou concreções rutilo-hematita ou rutilo rico em ferro). A frequência com que essas impurezas são vistas é de uma pequena porcentagem em volume, que é um valor ainda mais baixo em peso. Estas fases, devido à pequena quantidade e/ou ordem estrutural pobre, não foram detectadas por difração de raios-X.

#### **4.7.1 Conclusão parcial**

- O comportamento da sinterização visto através da retração linear em condição isotérmica em função do tempo mostra que apesar das semelhanças entre a massa STD e MFF2, existe uma mudança no comportamento que vai além da cinética de densificação, o que envolve características químicas da fase líquida e composição de fase;
- Muito embora não exista um modelo que avalie a cinética de sinterização como um todo, a determinação da temperatura de início da densificação mostra que na STD esta tem início a uma temperatura 30°C abaixo da MFF2. Ou seja, em uma curva de queima mais próxima a utilizada nos processos industriais, na massa STD a densificação começa antes da MFF2;
- Essa diferença se deve, inicialmente, até 1150°C, à granulometria mais fina da massa STD.;
- Como pode ser visto na Figura 32, a variação da densidade relativa em função da temperatura, até 1180°C a taxa de densificação da massa STD é maior do que a da MFF2 e a temperaturas superiores praticamente para, confirmando os resultados da curva de gresificação, Figura 4.3.

## 5 CONCLUSÕES

Em resposta ao objetivo proposto: *“O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da substituição do feldspato, tradicionalmente utilizado como fundente nas massas de porcelana e porcelanato, pelo filito, majoritariamente utilizado no Brasil como fundente nas massas de porcelanato esmaltado, no comportamento durante a queima, de forma a contribuir para a maximização da utilização do filito nas indústrias cerâmicas brasileira.”*, os resultados obtidos permitiram chegar às conclusões apresentadas a seguir.

### **PREÂMBULO:**

Como percebeu-se no decorrer do trabalho, a ideia inicial de se ter duas massas idênticas em tudo, exceto em relação ao fundente, para assegurar a comparabilidade dos resultados, infelizmente, foi prejudicada pela escolha das matérias-primas que fizeram com que de fato as duas massas tivessem os mesmos minerais fundentes, mica muscovita e feldspato, em proporções e com características físicas diferentes. Apesar dessa constatação, optou-se por continuar o trabalho com essas massas por que essa característica, a presença simultânea dos dois fluxos, o feldspato e a mica muscovita, representa o que ocorre de fato nas indústrias que produzem porcelanatos esmaltados no Brasil. Assim sendo, muito embora isso não seja absolutamente verdadeiro, por simplicidade, as conclusões a seguir se referem às duas massas com base no mineral fundente majoritário, sericita na STD e feldspato na MFF2, e só especificam a coexistência dos dois quando necessário.

### **AS DIFERENÇAS:**

1. A substituição do mineral responsável pela fusibilidade do filito, a sericita, por feldspato, através do filito feldspático, produziu importantes alterações no comportamento da massa durante a queima;

2. O ajuste da composição química na massa MFF2 resultou em uma aproximação das curvas de gresificação, entretanto, ainda restam diferenças substanciais entre as mesmas;
3. Durante o aquecimento, a absorção de água da massa com sericita como fundente (STD) chega, à temperatura de 1180°C, a um valor consideravelmente menor do que a que continha feldspato (MFF2), indicando que, considerando que inicialmente os compactos tinham praticamente o mesmo volume de poros, ou seja, as duas curvas partiram de um mesmo ponto, essa diferença de comportamento já existia nas temperaturas inferiores. A partir de 1180°C, a taxa de redução da absorção de água, que representa o volume de poros abertos, da massa que continha feldspato como fundente (MFF2) é consideravelmente maior do que a que continha sericita (STD) e a 1210°C a absorção de água das duas massas é praticamente a mesma.
4. Durante o aquecimento, apesar das importantes diferenças entre as curvas que representam a variação da absorção de água com a temperatura de queima, as que representam a variação da retração linear praticamente coincidem, na faixa de temperatura estudada, 1180 - 1225°C.

### **AS EXPLICAÇÕES PARA AS DIFERENÇAS:**

1. Durante o aquecimento a fase líquida **se forma** na massa com sericita a uma temperatura consideravelmente menor, cerca de 200 °C, do que na com feldspato.
2. A **granulometria** mais fina da massa com sericita, não só no que se refere ao tamanho das partículas da mica muscovita, provavelmente contribui para a maior fusibilidade da mesma, em relação a com feldspato.
3. O **teor** de fase líquida na massa com sericita é significativamente maior do que na com feldspato entre 950°C e 1180°C. Acima desta temperatura as duas massas passam a apresentar teores similares dessa fase.
4. Nas temperaturas mais baixas (950 a 1050°C), a **viscosidade** estimada da fase líquida das duas massas diminui com o aumento da temperatura,

como esperado. Nesse intervalo de temperatura, a viscosidade estimada da massa com feldspato diminui a uma taxa maior do que a com sericita e chega a 1150 °C a um valor ligeiramente menor do que a com sericita. Entretanto, a partir de 1150°C até 1180°C a viscosidade estimada das duas massas aumenta consideravelmente e são praticamente iguais entre 1180 e 1210°C, quando a viscosidade da massa com feldspato praticamente se estabiliza e a com sericita apresenta um ligeiro aumento.

5. Nas duas massas, entre 950 e 1150°C a **tensão superficial** da fase líquida diminui com o aumento da temperatura, sendo que nesse intervalo de temperatura a taxa de redução na massa com sericita é ligeiramente maior. Entre 1150 e 1180 °C a tensão superficial da fase líquida das duas massas diminui drasticamente e passa a ser muito parecidas acima dessa temperatura.
6. A **energia aparente de ativação** do fluxo viscoso da massa com sericita é menor do que a da com feldspato.
7. O **comportamento anômalo observado a 1150°C** nas duas massas, com sericita e feldspato, provavelmente é devido a forma como o feldspato foi introduzido, através do filito feldspático, e pelo fato de que as duas massas tinham, em proporções e com características físicas diferentes, os mesmos minerais fundentes, mica muscovita e o feldspato.

Em relação às hipóteses apresentadas no item 1.3:

**Hipótese 1:** *A composição química é responsável pelas diferenças no comportamento durante a queima* - As importantes diferenças entre as curvas de gresificação apresentadas nas Figuras 11 e 12 confirmam essa hipótese, conforme apontado na conclusão 1.

**Hipótese 2:** *Independente da composição química, a sericita e o feldspato têm cinéticas de vitrificação distintas.* – As conclusões 3, 4, 5, 6 e 7 confirmam essa hipótese.

**Hipótese 3:** *A diferença de tamanho de partícula é a causa das diferenças de comportamento observado nas curvas de gresificação durante a queima.* – Ressalta-se que o trabalho gerou vários indícios para sua comprovação,

conforme explicado na conclusão 2. Entretanto, essa hipótese deve ser melhor avaliada em um trabalho futuro, com a confecção de uma massa MFF3, proposta nas sugestões para trabalho futuro.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Confeccionar a massa MFF3 (com composição química e distribuição de partícula semelhante);

Construir curvas de gresificação e avaliar o comportamento durante a queima da massa MFF3 em comparação com a STD;

Estudar a deformação pirolástica das massas STD, MFF2 e MFF3;



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] **Associação Nacional Dos Fabricantes De Cerâmica De Revestimento.** Disponível em <http://www.anfacer.org.br/>

[2] SÁNCHEZ, M. H.; NASTRI, S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Efeito da substituição do feldspato por filito sobre a deformação pirolástica de massas de porcelanato esmaltado. **Cerâmica industrial (impresso)**, v. 24, p. 15-19, 2019.

[3] SÁNCHEZ, M. H.; NASTRI, S.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M. Effects of substituting feldspar by Brazilian phyllite in glazed porcelain bodies. **CFI-ceramic forum international**, 2019.

[4] ZANELLI, C.; CONTE, S.; MELCHIADES, FÁBIO G.; NASTRI, SUELEN; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, MIGUEL Y.; BOSCHI, ANSELMO O.; DONDI, M. Phyllite as feldspar substitute in porcelain stoneware tiles: effect on sintering behavior and phase composition. *In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY (Qualicer)*, 16, 2020, Castellón (Spain). **Proceedings** [...]. Castellon: Qualicer, 2020.

[5] SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 7-16, março/abril, 2003.

[6] 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, abr. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.016>>. Acesso em: 5 fev. 2020.

[7] SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 3, p. 17 - 26, maio/junho 2003.

[8] NONI JUNIOR, A. D. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

[9] Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15463: Placas cerâmicas para Revestimento - Porcelanato**. Rio de Janeiro: 2013.

[10] 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, jan. 1998.

[11] TARVORNPANICH, T.; SOUZA, G. P.; LEE, W. E. Microstructural Evolution in Clay-Based Ceramics I: Single Components and Binary Mixtures of Clay, Flux, and Quartz Filler. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 7, p. 2264-2271, jul. 2008.

[12] BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍ, J. **Materias Primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1ª. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica - AICE, p. 292, ISBN 84-923176-6-3, 1997

[13] LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Cerâmica e Informação**, n. 9, p. 51-55, março/abril 2000.

[14] POTTER, M. J. Annual minerals review: Feldspar. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 8, p. 129-131, Agosto 1999.

[15] NAGA, S. M. H.; EL-NASHAR, E.R.; EL-OMLA, M.; ABD EL-SHAKOUR, Z. Porcelainized Stoneware Tiles Based on Egyptian Granite. **Interceram**, v. 61, n. 5, p. 286-290, 2012.

[16] SALEM, A.; JAZAYERIB, S.H.; RASTELLIC, E.; TIMELLINIC. Kinetic model for isothermal sintering of porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Thermochimica Acta**, v. 503–504, n. 20, p. 1-7, maio 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.024>>. Acesso em: 12 dez. 2019.

[17] LLOP, J.; NOTARI, M. D.; NEBOT-DÍAZ, I.; BARRACHINA, E.; NUÑEZ, I.; CARDA, J. B. Estudio de gresificación a composiciones de gres porcelánico con la introducción de nuevos fundentes y materias primas nacionales. *In*: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY (Qualicer), 11, 2010. Castellón (Spain). **Proceedings** [...]. Castellón: QUALICER, 2010. p. 1-11.

[18] NORTON, F. H. **Cerámica fina: Tecnología y aplicaciones**. Barcelona: Omega, 1975. 505 p. ISBN 84-282-0388-1.

[19] SCERAMM, E. The effect of potash and soda feldspars in china body. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 10, n. 12, p. 1005-1006, dez. 1927.

[20] CABRAL JUNIOR, M. Matérias-primas para a produção de porcelanato no Brasil: cenário atual, demandas e oportunidades. Trabalho apresentado na Expo Revestir, 2018, [São Paulo, Brasil]. Disponível em: <<http://escriba.ipt.br/pdf/175099.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2019.

[21] MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, 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, 1998.

[22] GELLER, R. F. Bureau of standards investigation of feldspar second progress report. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 10, n. 6, p. 411-434, jun. 1927.

[23] AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. 1. ed. Castellón: AICE-ITC Instituto de Tecnología Cerámica, 192 p. ISBN 84-604-8819-5, 1994.

[24] MELCHIADES, F.G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanato**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[25] MORETO, A. L. R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria de cerâmica**. Dissertação (Mestrado em Geologia Exploratória), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

[26] SANTOS, P. D. S. **Tecnología de argilas**. São Paulo: Editora Edgard blucher Ltda, v. 2, p. 480, 1975.

[27] DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Tradução de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro, Universidade de São Paulo, v. 2, p. 702, 1969.

[28] FURLAN, G. H. R. H; MIYAHARA, R. Y.; DÍAZ, V.; ROLANDO, F.; TOFFOLI, S. M. Estudos reológicos de dispersões água-álcool-filito de Itapeva. *In*: ANNUAL MEETING OF THE BRAZILIAN CERAMIC SOCIETY, 48, 2004. Curitiba (PR). **Proceedings** [...]. Curitiba: CBC, 2004, p. 1-7. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2004/artigos/48cbc-12-22.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2019.

[29] MELLO, I. S. D. C.; MOTTA, J. F. M.; BEZERRA, M. S.; NESI, J. R.; LORETI JUNIOR, R. **Atlas de matérias-primas minerais cerâmicas do nordeste brasileiro**. São Paulo: Serviço Geológico do Brasil (CPRM), 2011. 184 p. ISBN 978-85-7499-124-5. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/atlas\\_ceramica\\_NE\\_estante.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/atlas_ceramica_NE_estante.pdf)>. Acesso em: 19 jul. 2019.

[30] ZANELLI, C.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE SCIENCE, TECHNOLOGY & APPLICATIONS OF SINTERING*, 2013, Pennsylvania. **Proceedings** [...], Pennsylvania, 2003.

[31] MARTÍN-MÁRQUEZ, J. et al. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 229 - 234, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02862.x>>.

[32] ARANTES, F. J. S. et al. Manchamento de grês porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-26, maio/junho 2001.

[33] ZANELLI, C. et al. **Revisión de la sinterización por flujo viscoso en el gres porcelánico**. Trabalho apresentado no XIV World Congress on Ceramic Tile Quality (Qualicer), 2018, [Castellón, Spain].

[34] KINGERY, W. D.; NARASIMHAN, M. D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental. **Journal of Applied Physics**, v 30, p. 307-310, 1959

[35] GERMAN, R. M. **Liquid phase sintering**. New York: Plenum Press, ISBN 0-306-42215-8, 1985.

[36] ARANTES, F. J. S. et al. Manchamento de grês porcelanato. **Cerâmica industrial**, v. 6, n. 3, p. 18-26, Maio/Junho 2001.

[37] SALEM, S.; SALEM, A. Mechanisms of momentum transport in viscous flow sintering. *In: BURCU, E. (Ed.), Sintering Applications*, 1. ed. Nişantaşı University (Turkey): InTechOpen, 2013. p. 287- 318. ISBN 978-953-51-0974-7.

[38] GIBERTONI, C.; PAULIN F.; P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 331-335, oct./dez 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132005000400005>>. Acesso em: 11 abr. 2020.

[39] BENLLOCH, A. E.; ALBARO, J. L. A.; NAVARRO, J. E. E. Estudio de pastas de gres para pavimentos. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 20, n. 1, p. 17–24, 1981.

[40] NORRIS, A. W.; TAYLOR, D.; THORPE, I. Range curves: an experimental method for the study of vitreous pottery bodies. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v. 78, p. 102–108, 1979.

[41] KEMETHMÜLLER, S.; HAGYMASI, M.; STIEGELSCHMITT, A.; ROOSEN, A. Viscous flow as the driving force for the densification of low-temperature co-fired ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 64–70, 2007.

[42] BERNARDIN, A.M.; DE MEDEIROS.; RIELLA, H.G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science Engineering**, v. A427, p 316–319, 2006.

[44] DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C. Clays and bodies for ceramic tiles: reappraisal and technological classification, **Applied Clay Science**, v. 96, p. 91–109, 2014

[45] 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**, v.4/15, p. 7–13, 2010.

[46] DOS SANTOS CONSERVA, L. R.; MELCHIADES, F. G.; NASTRI, S.; BOSCHI, A. O.; DONDI, M.; GUARINI, 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.

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

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

[49] TAMSU, N.; VEDAT BAYRAK, A.; OZDEMIR, H. Effects of Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O ratio on the deformation behavior of the floor tile bodies, **Acta Physica Polonica A**, v. 123 p, 283–284, 2013

[50] GALDINO, A. G. S.; SILVA, M. H. P.; SASAKI, J. M.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. Utilização do método de rietveld para determinação da quantidade de fases para cerâmicas porosas de alumina a 1450°C e 1550°C. **Revista Ifes Ciência**, v. 1, n 1, p. 1-4, 2015.

[51] BAUCIA JR, J. A.; KOSHIMIZU, L.; GIBERTONI, C.; MORELLI, M. R. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato. **Cerâmica**. p. 262-272, 2010.

[52] SÁNCHEZ, M. H. **Estudo dos efeitos da substituição de feldspato por filito em massas de porcelanato**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

[53] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **GSAS - General structure analysis system**. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, p. 86-748, 1988.

[54] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of applied crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001

[55] BAN, T.; OKADA, K. Structure refinement of mullite by the rietveld method and a new method for estimation of chemical composition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 1, p. 227-230, 1992.

[56] 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**, v. 47, n. 3, p. 835-846, 2014.

[57] GIORDANO, D.; RUSSELL, J. K.; DINGWELL, D. B. Viscosity of magmatic liquids: a model. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 271, n. 1-4, p. 123-134, 2008.

[58] APPEN A.A. **Chemistry of glass (Russ.)** Khimiya: Leningrad, Russia, 1974.

[59] DIETZEL A. Relation between the surface tension and the structure of molten glass. **Kolloid-Z.**, p. 368–380, 1942.

[60] MANHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Edição da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. E-papers Serviços Editoriais Ltda. Rio de Janeiro, 2002.

[61] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2019.

[62] CARTY, W.M. Observations on the glass phase composition in porcelains. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 23, n. 2, p. 79-94, 2002.

[63] 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.

[64] CONTE, S.; ZANELLI, C.; ARDIT, M.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. Phase evolution during reactive sintering by viscous flow: disclosing the inner workings in porcelain stoneware firing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 4, p. 1738-1752, 2020.

[65] JOHANNES, W.; HOLTZ, F. Melting of plagioclase in granite and related systems: composition of coexisting phases and kinetic observations. **Earth and Environmental Science Transactions of The Royal Society of Edinburgh**, v. 83, n. 1-2, p. 417-422, 1992.

[66] JACKSON, M. J.; MILLS, B. Dissolution of quartz in vitrified ceramic materials. **Journal of materials science**, v. 32, n. 20, p. 5295-5304, 1997.

[67] MCCONVILLE, C.J.; SHAH, A.; CARTY, W.M. Quartz dissolution into porcelain glasses. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 25, n. 2, p. 51-57, 2004.

[68] DEVINEAU, K.; PICHAVANT, M.; VILLIÉRAS, F. Melting kinetics of granitic powder aggregates at 1175 C, 1 atm. **European Journal of Mineralogy**, v. 17, n. 3, p. 387-398, 2005.

[69] GUALTIERI, A. F. Thermal behavior of the raw materials forming porcelain stoneware mixtures by combined optical and in situ x-ray dilatometry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1222-1231, 2007.

[70] CONTE, S.; ZANELLI, C.; ARDIT, M.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. Predicting Viscosity and surface tension at high temperature of porcelain stoneware bodies: a methodological approach. **Materials**, v.11, n12, p. 2475, 2018.

[71] MYSEN, B. O.; RICHEL, P. Silicate glasses and melts. 2 ed., 701 pp., **Elsevier**, 2019.

[72] GIORDANO, D.; MANGIACAPRA, A.; POTUZAK, M.; RUSSELL, J.K.; ROMANO, C.; DINGWELL, D.B.; DIMURO, A. An expanded non-arrhenian model for silicate melt viscosity: A treatment for metaluminous, peraluminous and peralkaline liquids. **Chemical Geology**, v. 229, p. 42–56, 2006.

[73] NEUVILLE, D.R.; MYSEN, B.O. Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO<sub>2</sub>-NaAlO<sub>2</sub>. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 60, p. 1727–1737, 1996.

[74] LE LOSQ, C.; NEUVILLE, D.R.; FLORIAN, P.; HENDERSON, G.S.; MASSIOT, D. The role of Al<sup>3+</sup> on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 126, p. 495–517, 2014.

[75] WALKER, D.; MULLINS JR, O. Surface tension of natural silicate melts from 1200°–1500°C and implications for melt structure. **Contrib. Mineral. Petrol.** v. 76, p. 455–462, 1981

[76] GARDNER, J. E.; KETCHAM, R. A.; MOORE, G. Surface tension of hydrous silicate melts: Constraints on the impact of melt composition. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, 267, 68-74, 2013.

[77] GIORDANO, D. Advances in the rheology of natural multiphase silicate melts: importance for magma transport and lava flow emplacement. **Annals of Geophysics**, 61, v. 216, p.1-24, 2019.

[78] SOUZA, G. P.; RAMBALDI, E.; TUCCI, A.; ESPOSITO, L.; LEE, W. E. Microstructural variation in porcelain stoneware as a function of flux system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 10, p. 1959-1966, 2004.

- [79] KARAMANOV, A.; DZHANTOV, B.; PAGANELLI, M.; SIGHINOLFI, D. (2013). Glass transition temperature and activation energy of sintering by optical dilatometry. **Thermochimica acta**, v. 553, p. 1-7, 2013.
- [80] ZANELLI, C.; RAIMONDO, M.; DONDI, M.; GUARINI, G.; TENORIO CAVALCANTE, P. (2004) Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. *In: WORLD CONGRESS ON CERAMIC TILE QUALITY (Qualicer)*, 8, 2004, Castellón (Spain). **Proceedings [...]**. Castellón: Qualicer, 2004, p. 247-259.
- [81] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; MÜLLER, R. Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of non-crystalline solids**, v. 279, n. 2-3, p. 169-178, 2001.
- [82] MÜLLER, R.; REINSCH, S. Viscous phase silicate processing. **Processing Approaches for Ceramics and Composites**, p. 75-144, 2012
- [83] SALEM, S.; SALEM, A. Mechanisms of momentum transport in viscous flow sintering. *In: Sintering Applications*, chapter 12, p. 287-318, IntechOpen, 2013
- [84] BIONDI, J. C.; MARCZYNSKI, E. S. Physical and chemical characteristics of Açungui phillites for their use by ceramic industries. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 21-32, 2004.
- [86] CHO, Y. S.; SCHULZE, W. A.; AMARAKOON, V. R. Crystallization kinetics and properties of nonstoichiometric cordierite-based thick-film dielectrics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n. 11, p. 3186-3192, 1999.
- [87] AVRAMOV, I, RUSSEL, C.; KEDING, R.; Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 324, p 29–35, 2003.

[88] PRADO, M. OSCAR.; ZANOTTO, E. D.; M, R.; Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 169 – 178, 2001.

[89] PRADO, M. OSCAR.; ZANOTTO, E. D.; CHIMIE, C. R.; Glass sintering with concurrent crystallization – **Académie des sciences** / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, p 773–786, 2002

[90] E. Blasco, **Sinterización de compactos de vidrio y de composites vidrio-circón. Mecanismo y cinética del proceso**, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universitat Jaume I, Castellon, 2017.

## APÊNDICE A – Resumo dos modelos *Frenkel* e *Mackenzie*

<p>Modelo de Frenkel, estágio linear da sinterização</p>	$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} k_f t$ <p>onde <math>L_0</math> é o comprimento inicial da amostra, <math>\Delta L</math> o encolhimento linear após um tempo de sinterização <math>t</math>, <math>\eta(T)</math> é a viscosidade de cisalhamento dependente da temperatura, <math>\gamma</math> é a tensão superficial de vapor de vidro, <math>r</math> é o raio da partícula inicial e <math>k_f</math> é um fator ajustável.</p>
<p>Modelo de Mackenzie &amp; Shuttleworth, etapa final da sinterização</p>	$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{\eta(T)} \frac{k_p^{1/3}}{2r} (1 - \rho)^{2/3} \rho^{1/3}$ <p>onde <math>d\rho/dt</math> é a taxa de densificação, <math>\gamma</math> é a tensão superficial de vidro-vapor, <math>\eta(T)</math> é a viscosidade de cisalhamento dependente da temperatura, <math>r</math> é o raio da partícula inicial e <math>k_p</math> é um parâmetro que de alguma forma explica a porosidade do grão.</p>
<p>Transition from Frenkel's to Mackenzie &amp; Shuttleworth's regime</p>	$t_x$ <p>time <math>t</math> and relative density <math>x</math> at which the Frenkel's constant sintering rate switches to the Mackenzie &amp; Shuttleworth decreasing densification rate.</p>
<p>Coarsening rate during dwell time (CR)</p>	$CR = \frac{L_{ed} - L_{md}}{t_{ed} - t_{md}}$ <p>where <math>L_{md}</math> and <math>t_{md}</math> are the specimen height and time of maximum densification, while <math>L_{ed}</math> is the final specimen height at the end of dwell time (<math>t_{ed}</math>) in isothermal firing at 1200°C.</p>
<p>Viscosidade relativa (<math>\eta_{rel}</math>)</p>	<p>estimado a partir do efeito estérico de cristais dispersos na fase líquida pela relação de Brinkman:</p> $\eta_{rel} = (1 - \phi)^{-B},$ <p>where <math>\phi</math> is the fraction of solid load and <math>B</math> is the Einstein coefficient (2.5).</p>
<p>Viscosidade efetiva (<math>\eta_{eff}</math>)</p>	<p>a viscosidade efetiva do corpo (<math>\eta_{eff}</math>, Pa·s) é o produto da viscosidade da fase líquida (<math>\eta</math> derretido, Pa·s) pela viscosidade relativa (<math>\eta_{rel}</math>, adim.):</p> $\eta_{eff} = \eta_{rel} \cdot \eta_{melt}.$



## APÊNDICE B – Solver do ajuste da composição química

Matérias-primas	FILITO	MFF2	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	MnO	P2O5	ZrO2	BaO	SrO
Argila Santa Luzia	11	10,12	63,08	23,07	2,01	1,64	0,04	0,46	0,87	0,03		0,02	0,04	0,03	
Argila Minaplan AXP2	5	12,11	61,33	25,97	1,07	1,22	0,04	0,02	0,52	0,02		0,02	0,05	0,01	
Argila EF-BCA	14	11,63	74,14	14,61	2,1	0,61	0,41	1,46	1,63			0,07			
Argila Santa Adelaide	4	8,16	69,74	15,79	2,83	0,87	0,15	1,76	2,9			0,1		0,11	
Argila J11	8	0,50	65,32	10,72	2,9	0,42	5,13	2,15	6,75	0,65		0,13			
Talco	6	8,24	65,29	0,9	0,42	0,07	0,19	28,12	0,07		0,02	0,02			
Calcário	2	2,65	0,48	0,11	0,07	0,01	54,87	0,31	0,03	0,04		0,09			0,26
Filito	50	0,00	74,2	16,2	0,98	0,76	0,03	1,01	3,31	0,18	0,01	0,05			
Feldspato	-	20,24	73,2	14,9	0,18	0,02	0,19		7,78	2,97	0,01	0,17			
Quartzo		16,32	99												
Caulim		10,04	46	39,01	0,55	0,22		0,02	0,05	0,02					
	100	100,00	69,43	15,53	1,43	0,78	1,60	2,70	2,67	0,15	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01
			69,43	15,53	0,95	0,49	1,60	2,70	2,20	0,61	0,00	0,06	0,01	0,01	0,01



### APÊNDICE C – Diferenças entre o comportamento durante a queima das massas STDi, STD, MFF e MFF2.

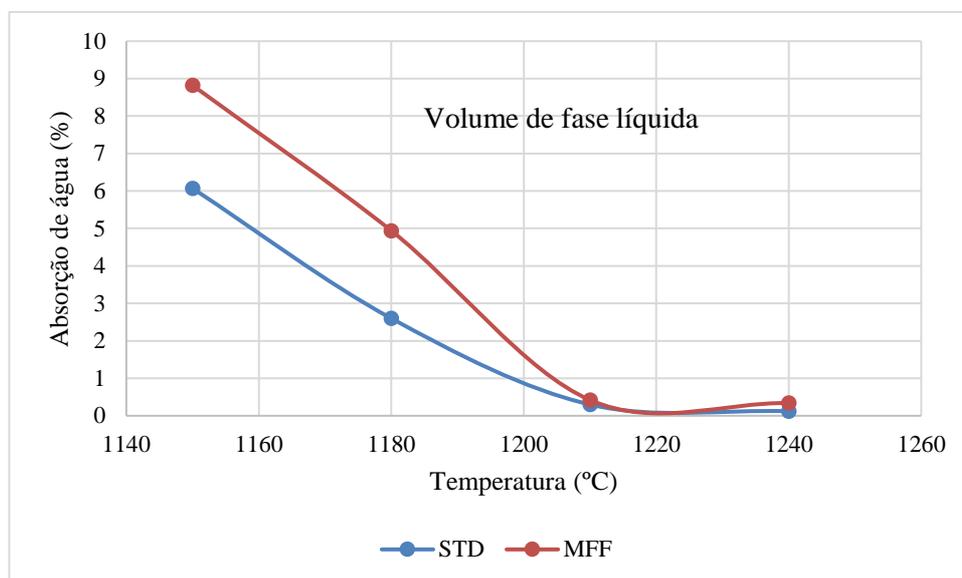


Figura C1: Variação da absorção de água com a temperatura das massas STD e MFF, em que o volume de fase líquida era similar.

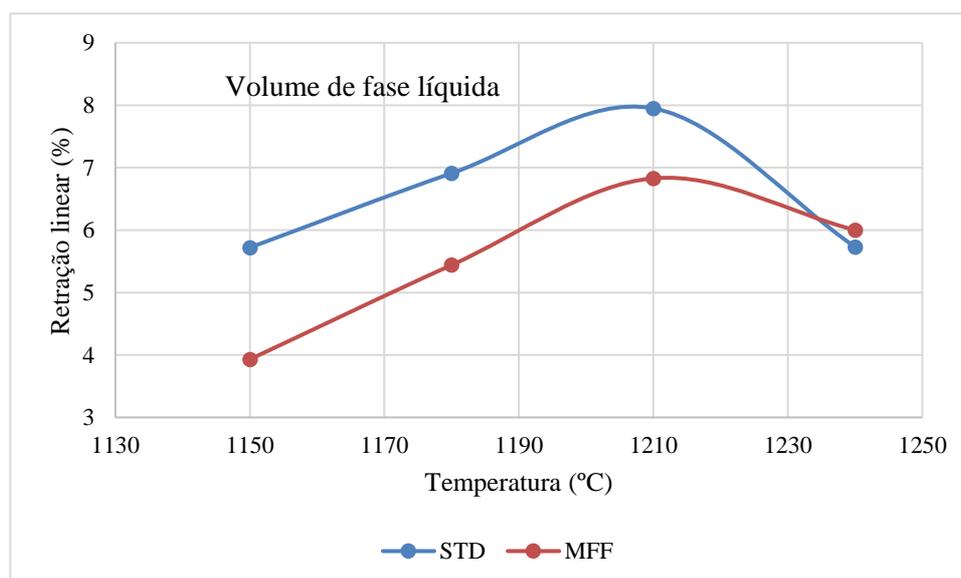


Figura C2: Variação da retração linear com a temperatura das massas STD e MFF, em que o volume de fase líquida era similar.

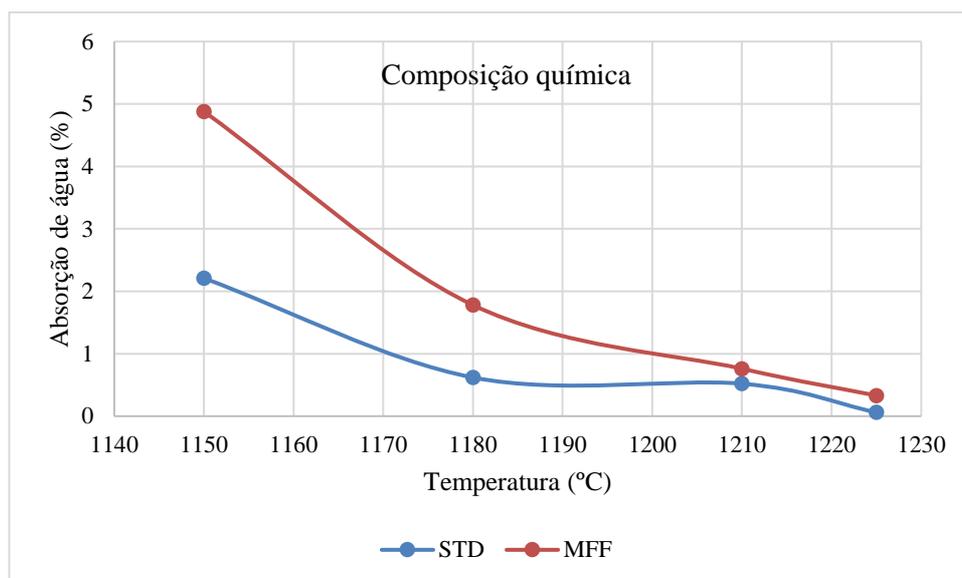


Figura C3: Variação da absorção de água com a temperatura das massas STD e MFF, em que o a composição química era similar.

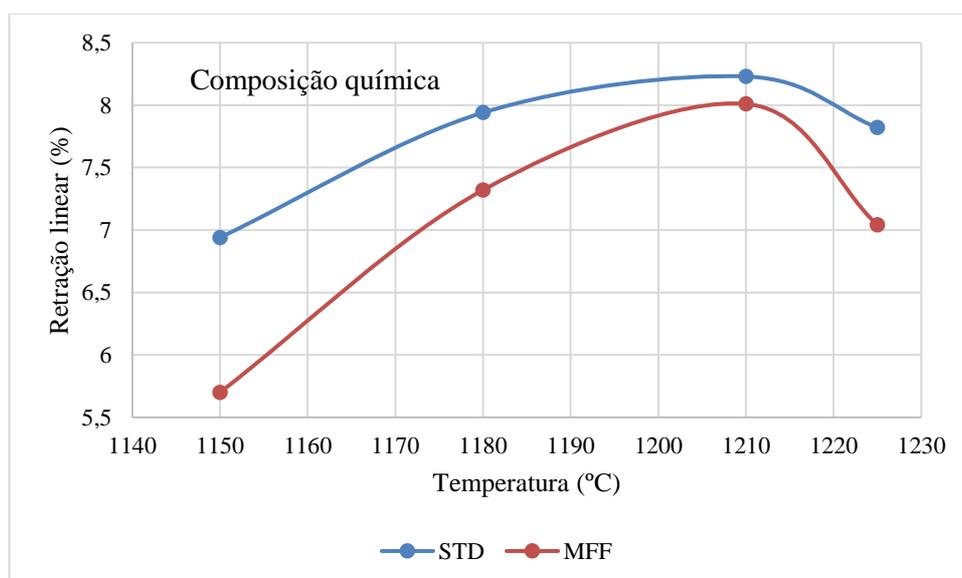


Figura C4: Variação da retração linear com a temperatura das massas STD e MFF, em que o a composição química era similar.