

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

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TECNOLOGIAS VIA ÚMIDA E VIA
SECA PARA A PREPARAÇÃO DE MASSAS DE PORCELANATOS**

Fábio Gomes Melchades

São Carlos
2011

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

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS TECNOLOGIAS VIA ÚMIDA E VIA
SECA PARA A PREPARAÇÃO DE MASSAS DE PORCELANATOS**

Fábio Gomes Melchiades

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M518ec

Melchiades, Fábio Gomes.

Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanatos / Fábio Gomes Melchiades. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
186 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Porcelanato. 2. Revestimentos cerâmicos. 3. Materiais cerâmicos. 4. Processos de fabricação. 5. Formulação de materiais cerâmicos. 6. Granulação. I. Título.

CDD: 666.6 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

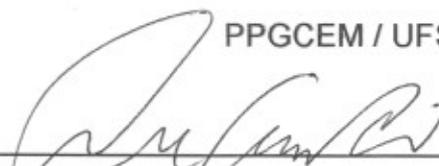
FÁBIO GOMES MELCHIADES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE SETEMBRO DE 2011.

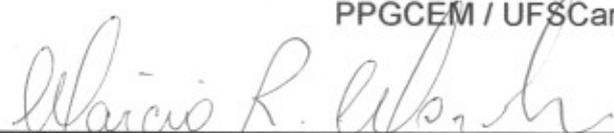
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ANSELMO ORTEGA BOSCHI
PPGCEM / UFSCar



PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO
PPGCEM / UFSCar



PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI
PPGCEM / UFSCar



DR. JOSÉ OCTÁVIO ARMANI PASCHOAL
IPEN



PROF. DR. DACHAMIR HOTZA
PGMAT / UFSC

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO	
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO	
Nº 531 / 11	DE 30 / 11 / 2011
SECRETARIA DO PPG-CEM	

DEDICATÓRIA

Ao Anselmo, meu amigo, a quem devo mais do que sua modéstia permite imaginar.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pelo PPGCEM-UFSCar (2008), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2001), Técnico em Cerâmica pelo CENATEC SENAI Mario Amato (1996).

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo apoio financeiro concedido para a realização do projeto.

Ao PPGCEM/UFSCar, em função do suporte disponibilizado.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para o sucesso deste trabalho.

RESUMO

Dado o crescimento do setor de revestimentos cerâmicos no Brasil e a expressividade do mesmo no cenário mundial, o presente trabalho teve por objetivo avaliar as principais diferenças decorrentes da preparação de massas pelas tecnologias de “via úmida” e “via seca” e, a partir de então, contribuir para a viabilização da fabricação de porcelanatos de cor de queima clara através do processamento a seco. A tecnologia de preparação de massas por “via seca” pode ser considerada a maior inovação tecnológica ocorrida no setor de revestimentos cerâmicos no Brasil. Todavia, apesar da importância desta rota de processamento para a fabricação revestimentos cerâmicos, poucos estudos científicos foram realizados buscando identificar suas vantagens e desvantagens. Paralelamente, nos últimos dez anos a fabricação de porcelanatos no Brasil experimentou grande crescimento, seguindo a tendência mundial de diversificação da produção do setor. Os porcelanatos apresentam excelentes características técnicas combinadas com efeitos estéticos característicos, que permitem o desenvolvimento de produtos cerâmicos de maior valor agregado, os quais têm apresentado boa penetração em segmentos do mercado que não são atingidos pelos revestimentos cerâmicos tradicionais. Para a realização do estudo, foi avaliada a influência da tecnologia de preparação de massas sobre diversos parâmetros tecnológicos relevantes para a fabricação de revestimentos cerâmicos, tais como o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partículas e grânulos, o formato das partículas e dos grânulos e o grau de intimidade de mistura. A seguir, foram realizados testes envolvendo a composição química da massa, as condições de moagem e granulação por “via seca”, de modo a identificar os ajustes necessários para a preparação de massas de porcelanato por esta rota. A interpretação dos resultados permitiu compreender a importância dos parâmetros tecnológicos avaliados, contribuindo para uma avaliação crítica da viabilidade da fabricação de porcelanatos por “via seca”.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN DRY AND WET ROUTES TO THE PORCELAIN TILES BODIES PREPARATION

ABSTRACT

Considering the growth of the Brazilian ceramic tiles sector and its expressivity in the global setting, the present work has been developed in order to evaluate the main differences related to the preparation of bodies compositions by dry and wet route technologies and then to contribute to the viability of the porcelain tiles fabrication by dry route. The dry route can be considered the greatest technological innovation of the Brazilian ceramic tiles industry. However, despite the importance of this route to ceramic tiles fabrication, just few scientific studies were performed in order to identify its advantages and disadvantages. At the same time, in the last ten years, the porcelain tiles production showed a large growth, related to the global tendency in the sector to the diversification of production. The porcelain tiles present excellent technical properties and aesthetics effects to allow the development of ceramic products with high added value. These products have shown good penetration on market segments that are not achieved by traditional ceramic tiles. To the development of the study, it was evaluated the influence of the technology of preparation of bodies compositions on several technological parameters of relevance to the ceramic tiles production, like the medium size and the particle and granules sizes distribution, the particle and granules shapes and the degree of mixture. After that, tests were performed related to the bodies' chemical compositions, the conditions of milling and granulation by dry route, to identify the necessary adjustments to feasible the porcelain tile production by this route. The results interpretation allowed to understand the importance of the technological parameters evaluated, contributing for a critical evaluation of the feasibility of producing porcelain tiles by the dry route.

PUBLICAÇÕES

- ALVES, H.J.; MINUSSI, F.B.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v.14, n.1, p.21-26, 2009.

- ALVES, H.J.; MELCHIADES F.G.; BOSCHI, A.O. Efeito da granulometria do pó atomizado sobre a microestrutura porosa de porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v.14, n.2, p.22-27, 2009.

- MELCHIADES, F.G.; DAROS, M.T.; ZANELATTO, F.C.; BOSCHI, A.O. Porcelain tiles produced by the dry route. **Interceram**, v.59, n.1, p.13-17, 2010.

- ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Effect of spray-dried powder granulometry on the porous microstructure of polished porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, n.6, p.1259-1265, 2010.

- MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Study of the feasibility of producing porcelain tiles by the dry route. **Ceramic Forum International**, v.87, n.1-2, p. 43-49, 2010.

- ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Spray-dried powder granulometry: Influence on the porous microstructure of polished porcelain tile. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v.49, n.4, p.261-268, 2010.

- MELCHIADES, F.G.; DAROS, M.T.; BOSCHI, A.O. Porcelain tiles by the dry route. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v.49, n.4, p. 237-242, 2010.

- ALVES, H.J.; MELCHIADES F.G.; FREITAS, M.R.; BOSCHI, A.O. Polimento em peças de porcelanato: avaliação da porosidade final e da resistência ao manchamento. **Cerâmica Industrial**, v.15, n.2, p.23-29, 2010.

- ALVES, H.J.; FREITAS, M.R.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Dependence of surface porosity on the polishing depth of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v.31, n.5, pág. 665-671, 2011.

- 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.15, n.4, p.07-13, 2010.

- MELCHIADES, F.G.; DAROS, M.T.; BOSCHI, A.O. Porcelain tiles produced by dry route. - **Anais do XI Qualicer**, p.1-11, Castellón, Espanha, 2010.

- ALVES, H.J.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Granulometría del polvo atomizado: influencia sobre la microestructura porosa de baldosas de gres porcelánico pulidas. **Anais do XI Qualicer**, p.1-14, Castellón, Espanha, 2010.

- CONTARTESI, F.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Efeitos do tamanho de partículas e da intimidade de mistura sobre a reatividade durante a queima de massas de porcelanato. **Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Publicação em CD-ROM, pág. 1-7, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	01
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	07
2.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS	07
2.2 PORCELANATOS	08
2.2.1 Composições químicas	09
2.2.2 Processo de fabricação	15
2.2.3 Microestrutura e propriedades	21
2.3 PREPARAÇÃO DE MASSAS PARA PRENSAGEM	27
2.3.1 Moagem	28
2.3.2 Granulação	32
CAPÍTULO 3. COMPARAÇÃO ENTRE MASSAS INDUSTRIAIS PREPARADAS POR “VIA ÚMIDA E “VIA SECA”	43
3.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO	43
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.2.1 Seleção e coleta das amostras	44
3.2.2 Caracterização comparativa das massas	44
3.2.2.1 Composições químicas	45
3.2.2.2 Distribuições de tamanhos de partículas e grânulos	45

3.2.2.3 Análise morfológica das partículas e grânulos	46
3.2.2.4 Fluidez, densidades de preenchimento e empacotamento	46
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
3.3.1 Composições químicas	47
3.3.2 Distribuições de tamanhos de partículas e grânulos	49
3.3.3 Fluidez, densidades de preenchimento e empacotamento	57
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	59
CAPÍTULO 4. EFEITOS DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS E DA INTIMIDADE DE MISTURA EM PORCELANATOS PREPARADOS POR “VIA SECA”	63
4.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO	63
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.2.1 Tamanhos de partículas vs. intimidade de mistura	64
4.2.1.1 Distribuições de tamanhos de partículas	66
4.2.1.2 Diagramas de compactação	66
4.2.1.3 Módulo de ruptura à flexão após secagem	67
4.2.1.4 Curvas de gresificação	67
4.2.2 Efeitos dos tamanhos de partículas	68
4.2.2.1 Módulo de ruptura à flexão após queima	69
4.2.2.2 Coeficientes de expansão térmica linear	70
4.2.2.3 Índices de piroplasticidade	70
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.3.1 Tamanhos de partículas vs. intimidade de mistura	71
4.3.2 Efeitos dos tamanhos de partículas	78
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	88
CAPÍTULO 5. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE GRANULAÇÃO ENVOLVIDAS NA PREPARAÇÃO DE MASSAS POR “VIA SECA”	91
5.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO	92
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	92
5.2.1 Distribuições granulométricas	94

5.2.2	Fluidez, densidades de preenchimento e empacotamento	94
5.2.3	Análise morfológica dos grânulos	94
5.2.4	Densidade aparente dos grânulos	95
5.2.5	Curvas de compactação	96
5.2.6	Pressão de fluência dos grânulos	96
5.2.7	Distribuição de tamanhos de poros nos corpos verdes	97
5.2.8	Retração linear de secagem	97
5.2.9	Módulo de ruptura à flexão após secagem	98
5.2.10	Curvas de gresificação	98
5.2.11	Módulos de ruptura à flexão após queima	100
5.2.12	Cor de queima	100
5.2.13	Análises microestruturais	101
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	135
CAPÍTULO 6. FORMULAÇÃO DE MASSA PARA A FABRICAÇÃO DE PORCELANATOS POR “VIA SECA”		140
6.1	OBJETIVOS DO CAPÍTULO	140
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	141
6.2.1	Estudo de fundentes alternativos	141
6.2.2	Desenvolvimento de formulação de massa	143
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	147
6.3.1	Estudo de fundentes alternativos	147
6.3.2	Desenvolvimento de formulação de massa	153
6.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	169
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES FINAIS		171
CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		175
CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		177

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a norma NBR 13.818	08
Tabela 2.2 Comparações entre as propriedades técnicas de revestimentos cerâmicos de distintas classificações exigidas por norma técnica	10
Tabela 2.3 Caracterização comparativa das propriedades de porcelanatos comerciais	25
Tabela 3.1 Identificação das massas industriais coletadas	44
Tabela 3.2 Composições químicas das massas envolvidas no estudo	48
Tabela 3.3 Parâmetros destacados das distribuições de tamanhos de partículas das massas industriais	50
Tabela 3.4 Parâmetros destacados das distribuições de tamanhos de grânulos	54
Tabela 3.5 Índice de Hausner (I.H.), densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E) das massas granuladas	58
Tabela 4.1 Composição da massa preparada pelas três rotas de processamento	65
Tabela 4.2 Análises químicas das matérias-primas utilizadas nas massas	72
Tabela 4.3 Análise química estimada da massa preparada	72
Tabela 4.4 Características dos corpos de prova antes da queima	74
Tabela 4.5 Características dos corpos de prova antes da queima	80
Tabela 4.6 Características das massas após queima em suas respectivas temperaturas de máxima densificação	86
Tabela 5.1 Composição química da massa AT. Resultados em % em peso.....	102
Tabela 5.2 Composição mineralógica estimada da massa AT	104
Tabela 5.3 Parâmetros granulométricos destacados da massa AT e da massa moída por “via seca” em laboratório	105

Tabela 5.4 Parâmetros granulométricos das massas granuladas	107
	Pág.
Tabela 5.5 Índice de Hausner (I.H.), densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E) das composições granulométricas	112
Tabela 5.6 Densidades aparentes e pressões de fluência dos grânulos ..	114
Tabela 5.7 Características dos poros das massas AT, VSF, VSI e VSG .	117
Tabela 5.8 Características dos poros das massas AT e VSI antes e após queima em diferentes temperaturas	131
Tabela 5.9. Módulos de ruptura à flexão e coordenadas cromáticas dos corpos de prova queimados nas temperaturas de máxima densificação das massas	135
Tabela 6.1 Composições das massas testadas	142
Tabela 6.2 Composições definidas através do planejamento estatístico de experimentos	144
Tabela 6.3 Composições químicas dos fundentes. Resultados expressos em % em peso	148
Tabela 6.4 Características dos corpos de prova das massas antes da queima	148
Tabela 6.5 Características das massas STD, B, H, U e C na máxima temperatura de densificação	152
Tabela 6.6 Composições químicas das matérias-primas da massa PVS .	154
Tabela 6.7 Características das massas F1, F2, F3 e F4	155
Tabela 6.8 Características das massas F3-1, F5, F6 e F3-2	155
Tabela 6.9 Formulação da massa PVS definida através da análise estatística das formulações testadas anteriormente	162
Tabela 6.10. Características dos corpos de prova das massas AT e PVS queimados nas temperaturas de máxima densificação	168

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos ..	01
Figura 1.2 Evolução da produção brasileira de revestimentos cerâmicos na última década	02
Figura 1.3 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos através das tecnologias “via úmida” e “via seca” ao longo dos últimos anos	03
Figura 2.1 Diagrama representativo das composições dos feldspatos	12
Figura 2.2 Representação do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos	16
Figura 2.3. Representação dos estágios da compactação	17
Figura 2.4 Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana	21
Figura 2.5 Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima para massa de porcelanato queimada em ciclo rápido	23
Figura 2.6 Exemplo de uma microestrutura típica de um porcelanato polido, com a indicação dos diversos elementos microestruturais presentes	27
Figura 2.7 Mecanismos de moagem utilizados para materiais cerâmicos	28
Figura 2.8 Representação ilustrativa da moagem em moinhos de bolas em função da velocidade de rotação do moinho	30
Figura 2.9 Imagens internas de moinhos industriais utilizados para a preparação de massas por via seca. a) Moinho de martelos; b) Moinho pendular	32
Figura 2.10 Representação de um atomizador “spray dryer”	34
Figura 2.11 Imagens da seção transversal de grânulos atomizados	35
Figura 2.12 Nucleação e crescimento de grânulos	36
Figura 2.13 Vista externa de um granulador vertical utilizado para granulação de massas através do processo “via seca”	37
Figura 2.14 Representação esquemática de um equipamento utilizado para a microgranulação de massas cerâmicas	38

Figura 2.15 Efeitos dos tamanhos dos grânulos sobre a fluidez	40
	Pág.
Figura 3.1 Distribuições de tamanhos de partículas das massas industriais	50
Figura 3.2 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VUM1	52
Figura 3.3 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VSM1.	52
Figura 3.4 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VSM3.	53
Figura 3.5 Distribuições de tamanhos dos grânulos das massas industriais	54
Figura 3.6 Imagens dos grânulos maiores que 63 μm da massa VUG1 ..	55
Figura 3.7 Imagens dos grânulos maiores que 63 μm da massa VSG1 ...	56
Figura 3.8 Imagens dos grânulos maiores que 63 μm da massa VSG3 ...	56
Figura 3.9 Imagens obtidas no MEV dos grânulos das amostras VUG1 (à esquerda) e VSG3 (à direita)	57
Figura 4.1 Representação esquemática da determinação do índice de piroplasticidade	71
Figura 4.2 Distribuições de tamanhos de partículas das massas	73
Figura 4.3 Absorção de água vs. temperatura de queima das massas	76
Figura 4.4 Retração linear vs. temperatura de queima das massas	76
Figura 4.5 Imagem dos corpos de prova das massas após queima nas respectivas temperaturas de máxima densificação	78
Figura 4.6 Distribuições de tamanhos de partículas das massas	79
Figura 4.7 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas “via seca” sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem	82
Figura 4.8 Curvas de gresificação das massas “via seca” com distintas granulometrias em comparação com a massa “via úmida	83
Figura 4.9 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas “via seca” sobre a absorção de água a 1200°C	84
Figura 4.10 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas “via seca” sobre a temperatura de máxima densificação	85
Figura 4.11 Imagem dos corpos de prova das massas após queima nas respectivas temperaturas de máxima densificação	86

	Pág.
Figura 5.1 Difractometria de raios X da massa AT	103
Figura 5.2 Distribuições de tamanhos de partículas da massa AT e da massa moída por “via seca” em laboratório	105
Figura 5.3 Distribuições granulométricas das massas AT, VSF, VSI e VSG	106
Figura 5.4 Imagens dos grânulos da massa AT obtidas no MOD	107
Figura 5.5 Imagens dos grânulos da massa VSF obtidas no MOD	108
Figura 5.6 Imagens dos grânulos da massa VSI obtidas no MOD	108
Figura 5.7 Imagens dos grânulos da massa VSG obtidas no MOD	108
Figura 5.8 Imagem dos grânulos massa AT obtida no MEV	109
Figura 5.9 Imagem dos grânulos da massa VSF obtida no MEV	109
Figura 5.10 Imagem dos grânulos massa VSI obtida no MEV	110
Figura 5.11 Imagem dos grânulos da massa VSG obtida no MEV	110
Figura 5.12 Curvas de compactação das massas AT, VSF, VSI e VSG ..	112
Figura 5.13. Diagrama de compactação em baixas pressões das composições granulométricas utilizados para a determinação da pressão de fluência	114
Figura 5.14. Distribuições de tamanhos de poros das massas AT, VSF, VSI e VSG	116
Figura 5.15 Efeitos da pressão de compactação sobre a densidade aparente das massas AT e VSI	118
Figura 5.16 Imagens obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova	119
Figura 5.17 Estimativa das porosidades da massa AT em distintos estágios	121
Figura 5.18 Estimativa das porosidades da massa VSI em distintos estágios	121
Figura 5.19 Retrações lineares de secagem das massas AT, VSF, VSI e VSG	123
Figura 5.20 Módulos de ruptura à flexão após secagem das massas AT, VSF, VSI e VSG	124

Figura 5.21 Curvas de gresificação das massas AT, VSF, VSI e VSG	126
	Pág.
Figura 5.22 Diagramas de gresificação das massas AT – 370 Kgf/cm ² , VSI – 370 Kgf/cm ² e VSI – 130 Kgf/cm ²	128
Figura 5.23 Difratométrias de raios X da massa AT após queima em distintas temperaturas	129
Figura 5.24 Difratométrias de raios X da massa VSI após queima em distintas temperaturas	129
Figura 5.25 Efeitos da temperatura de queima sobre a intensidade dos picos de quartzo, albita e mulita nos difratogramas das massas AT e VSI	130
Figura 5.26 Distribuições de tamanhos de poros da massa AT após queima em diferentes temperaturas	132
Figura 5.27 Distribuições de tamanhos de poros da massa VSI após queima em diferentes temperaturas	132
Figura 5.28 Evolução microestrutural das massas AT e VSI em função da temperatura de queima	134
Figura 6.1 Representação gráfica das formulações de massa testadas ..	145
Figura 6.2 Efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água das massas STD, B, H, U e C	150
Figura 6.3 Efeitos da temperatura de queima sobre a retração linear das massas STD, B, H, U e C	150
Figura 6.4 Difratométrias de raios X das argilas	154
Figura 6.5 Efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água das massas F1, F2, F3, F4, F5 e F6	156
Figura 6.6 Efeitos da temperatura de queima sobre a retração linear das massas F1, F2, F3, F4, F5 e F6	156
Figura 6.7 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre a densidade aparente após secagem das massas, modelados por DOE ...	159
Figura 6.8 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem das massas, modelados por DOE	158

Figura 6.9 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem das massas, modelados por DOE	158
Figura 6.10 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre a temperatura de máxima densificação das massas, modelados por DOE .	159
Figura 6.11 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o índice de piroplasticidade das massas, modelados por DOE	159
Figura 6.12 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o coeficiente de expansão térmica das massas, modelados por DOE	160
Figura 6.13 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre a coordenadas cromática L* das massas, modelados por DOE	160
Figura 6.14 Distribuição granulométrica das massas AT e PVS	163
Figura 6.15 Curvas de compactação das massas AT e PVS	164
Figura 6.16 Módulos de ruptura à flexão após secagem das massas AT e PVS	164
Figura 6.17 Retrações de secagem das massas AT e PVS	165
Figura 6.18 Curvas de gresificação das massas AT e PVS	166
Figura 6.19 Difrátogramas de raios X da massa PVS após queima em diversas temperaturas	169

SÍMBOLOS E ABREVIACIONES

AA	Absorção de água
Dap	Densidade aparente
Dap _G	Densidade aparente dos grânulos
Dapq	Densidade aparente após queima
Dmáx	Diâmetro da maior partícula em uma distribuição granulométrica
DOE	Planejamento estatístico de experimentos
I.H.	Índice de Hausner
I.P.	Índice de piroplasticidade
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MRF	Módulo de ruptura à flexão
MRFq	Módulo de ruptura à flexão após queima
PA	Porosidade aparente
RLq	Retração linear de queima
RLs	Retração linear de secagem
Td	Temperatura de máxima densificação
α	Coefficiente de expansão térmica linear
ΔL	Varição de longitude
ρ_E	Densidade de empacotamento
ρ_P	Densidade de preenchimento
μm	Unidade de medida da longitude. Micrometros

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O Brasil ocupa posição de destaque no cenário de revestimentos cerâmicos, como o segundo maior produtor e segundo maior mercado consumidor mundial [1]. Tal desempenho do setor de revestimentos cerâmicos no Brasil foi impulsionado a partir da segunda metade da última década, sendo que nos últimos dez anos a produção de revestimentos cerâmicos no país experimentou um incremento superior a 70%, segundo dados da ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento [1]. As Figuras 1.1 e 1.2 apresentam os principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos e a evolução da produção brasileira nos últimos anos, respectivamente.

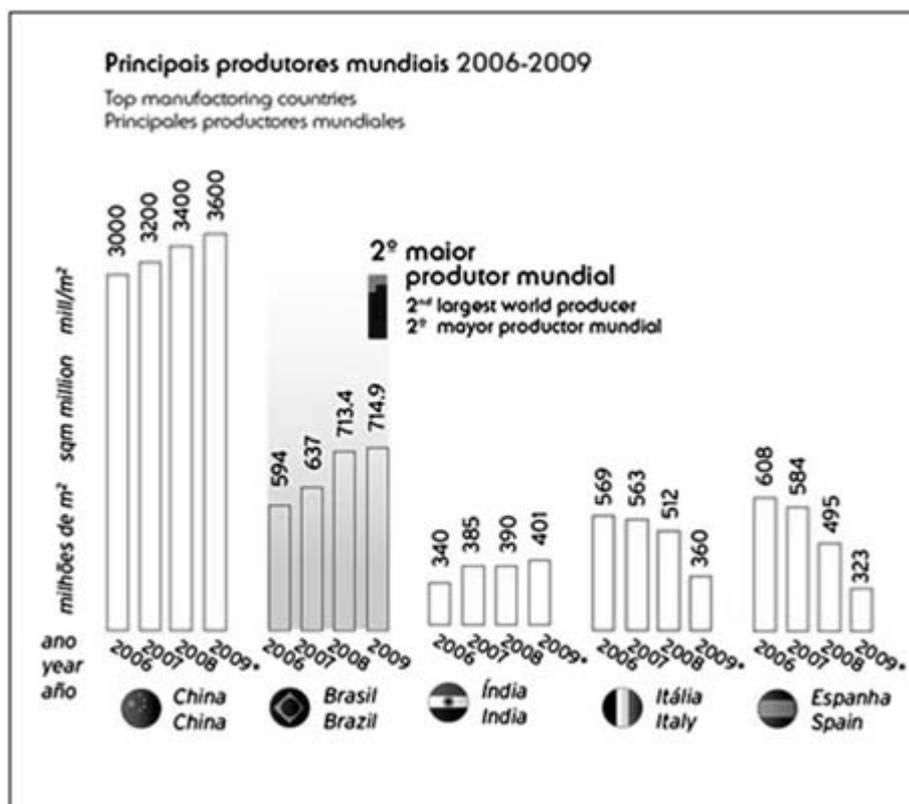


Figura 1.1 Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos [1].

Historicamente, as tecnologias utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos no Brasil foram importadas dos tradicionais

produtores europeus destes produtos, tais como Itália e Espanha, que utilizam primordialmente a tecnologia via úmida para a preparação de massas. Entretanto, o crescimento observado nos últimos anos da produção brasileira de revestimentos cerâmicos está associado com o aprimoramento da tecnologia de fabricação denominada via seca [2]. Esta tecnologia foi inicialmente utilizada na Europa para a fabricação de produtos de acabamento rústico, sendo pouco aproveitada neste continente para a fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados convencionais. No Brasil, por sua vez, estima-se que cerca de 70% dos revestimentos cerâmicos fabricados atualmente sejam produzidos através da tecnologia via seca e ainda é possível verificar ao longo dos últimos anos o incremento da produção através desta rota, conforme ilustrado pela Figura 1.3 [2].



Figura 1.2 Evolução da produção brasileira de revestimentos cerâmicos na última década [1].

A utilização do processo via seca para a fabricação de revestimentos cerâmicos é menos danosa para o meio ambiente em relação ao processo via úmida. Este fato se configura como uma das principais vantagens do processo

via seca. Estudo recente [3] realizado em indústrias cerâmicas brasileiras aponta para um consumo de energia térmica aproximadamente 40% inferior nas fábricas que utilizam o processo via seca, principalmente em virtude da eliminação da etapa de atomização da massa, existente na rota a úmido. Em função disso, também pode-se afirmar que as emissões de CO₂ e o consumo de água são inferiores no processo via seca, o que o torna menos agressivo ao meio ambiente.

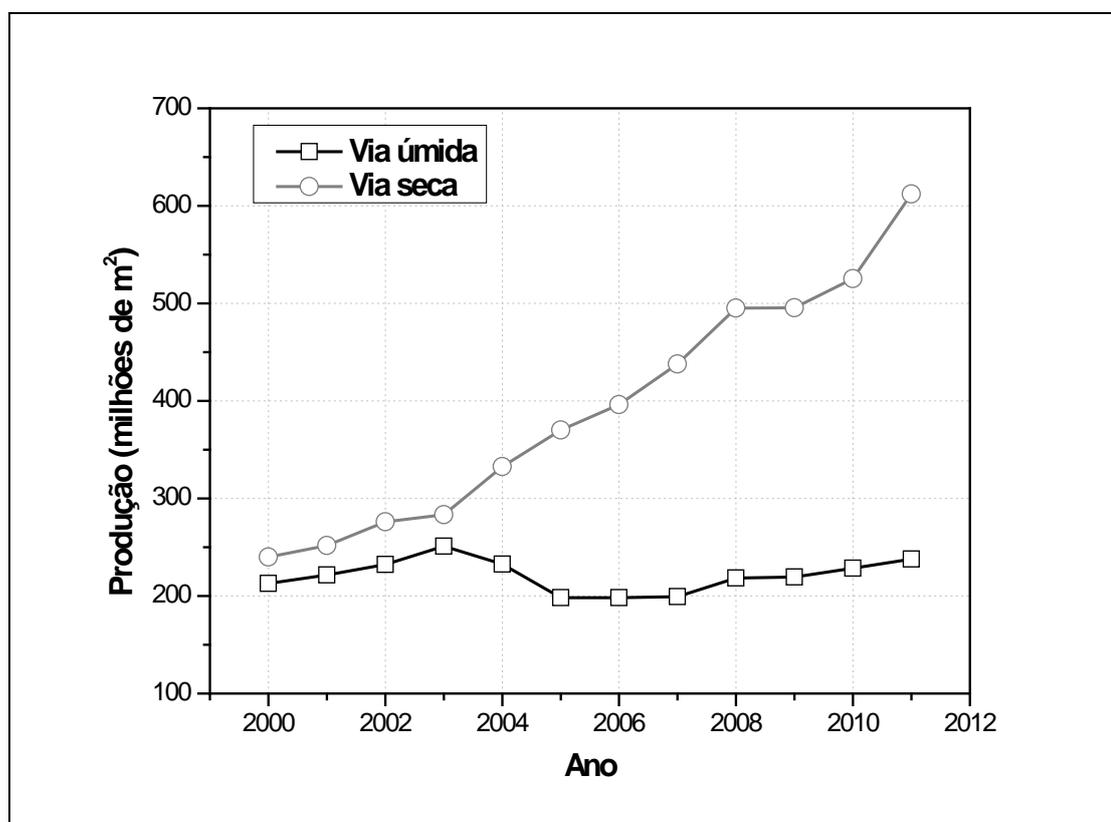


Figura 1.3 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos através das tecnologias via úmida e via seca ao longo dos últimos anos [2].

Tendo em vista que a fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca na Europa destina-se apenas a uma parcela reduzida da produção, voltada para linhas de produtos específicas, pode-se dizer que os fabricantes brasileiros de revestimentos cerâmicos foram responsáveis pelo desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia via seca para a fabricação em grande escala de revestimentos cerâmicos esmaltados. Em contraste com esta

realidade, a literatura científica especializada é praticamente isenta de estudos relacionados com a tecnologia de preparação de massas a seco praticada no Brasil, havendo um maior direcionamento para a realização de estudos relacionados às matérias-primas utilizadas pelas empresas que produzem revestimentos por via seca no Brasil [4-5].

Paralelamente ao crescimento da produção brasileira de revestimentos cerâmicos fabricados por via seca, a comercialização de porcelanatos no Brasil cresceu consideravelmente. Segundo dados da ANFACER [1], as vendas de porcelanatos no Brasil representavam 2,9% do total de revestimentos comercializados pelos fabricantes brasileiros em 2004, sendo que em 2009 este mesmo índice subiu para 6,7%. O incremento da produção brasileira de porcelanatos está associado com a estratégia de diversificação da produção, adotada por diversos fabricantes nacionais, em vista da saturação de alguns mercados consumidores, até então abastecidos com a mesma tipologia de produtos. Em função disso, em 2010 a produção brasileira de porcelanatos foi de 60 milhões de m², sendo que no ano 2000 ainda era inferior a 5 milhões de m² [1]. Deve-se considerar ainda que o volume de importações de porcelanatos no Brasil em 2010 foi da ordem de 22 milhões de m², provenientes principalmente da China [1].

Atualmente, a totalidade da produção brasileira de porcelanatos é fabricada por meio do processamento a úmido, rota tradicionalmente utilizada pelos fabricantes europeus. Todavia, dado o grau de desenvolvimento e os avanços obtidos com a tecnologia de preparação de massas por via seca no Brasil, acredita-se que a adaptação desta tecnologia para a fabricação de porcelanatos pode ser uma alternativa interessante para viabilizar um crescimento ainda mais significativo do setor de revestimentos cerâmicos no país e incorporar as vantagens ambientais associadas a este tipo de processo de fabricação.

Dentro do contexto apresentado acima, o objetivo geral do trabalho foi identificar as principais diferenças decorrentes da preparação de massas pelas tecnologias via úmida e via seca e, a partir de então, contribuir para a

viabilização da fabricação de porcelanatos de boas propriedades técnicas e estéticas através do processamento a seco.

A originalidade do trabalho decorre do fato de que até o momento os porcelanatos fabricados no Brasil e no mundo são produzidos exclusivamente por via úmida. Ainda que existam algumas iniciativas pontuais para a adaptação do processamento por via seca para a fabricação de produtos de alto grau de vitrificação, pode-se afirmar que industrialmente não há evidências suficientes do sucesso da aplicação desta tecnologia para a fabricação em larga escala de porcelanatos de boas propriedades técnicas e estéticas, especialmente no que diz respeito aos porcelanatos de cor de queima clara. Embora a cor de queima do suporte do produto não apresente nenhuma relação com as propriedades técnicas dos porcelanatos, há evidências de que os mercados consumidores de produtos de alto valor agregado apresentam restrições aos produtos de cor de queima vermelha.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

De acordo com a norma ABNT NBR 13.816:1997, os revestimentos cerâmicos são materiais compostos por argilas e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizados para o recobrimento de pisos e paredes. Usualmente possuem formatos simétricos, onde as dimensões da espessura são expressivamente inferiores em relação ao comprimento e à largura.

Os revestimentos cerâmicos são classificados em função do método de conformação utilizado na fabricação e da absorção de água, conforme indicado na Tabela 2.1. A absorção de água é uma medida indireta da porosidade aparente apresentada pelo suporte do material cerâmico. Nos materiais cerâmicos, a porosidade influencia de maneira notável as propriedades mecânicas [6] e outras importantes características técnicas do produto acabado, tais como a resistência mecânica, a resistência ao congelamento e a expansão por umidade [7]. Além disso, no caso específico dos revestimentos cerâmicos, é um fator determinante para indicar a facilidade de assentamento do produto, visto que a porosidade elevada favorece a aderência do produto no assentamento, que é particularmente interessante no caso dos revestimentos de parede.

Deste modo, os produtos porosos com utilização específica em paredes devem apresentar absorção de água (AA) superior a 10%. Os produtos para revestimento de pisos devem apresentar absorção de água inferior a 10% e encontram-se divididos em distintas classes de absorção de água. Os porcelanatos caracterizam-se por apresentar absorção de água nula ou muito baixa ($AA < 0,5\%$). Em vista do crescimento da produção nacional de porcelanatos, o Brasil publicou recentemente a primeira norma específica para esta tipologia de produtos, a NBR 15.463:2007 que apresenta especificações e tolerâncias próprias para os porcelanatos.

Tabela 2.1 Classificação dos revestimentos cerâmicos de acordo com a norma
NBR 13.818:1997

CONFORMAÇÃO	ABSORÇÃO DE ÁGUA			
	Grupo I AA < 3%	Grupo II 3% < AA < 6%	Grupo IIb 6% < AA < 10%	Grupo III AA < 10%
A Extrusão	AI	Alla ₁	Allb ₁	AIII
		Alla ₂	Allb ₂	
B Prensagem	Bla AA < 0,5%	BIIa	BIIb	BIII
	BIIb 0,5% < AA < 3%			
C Outros métodos	CI	CIIa	CIIb	CIII

2.2. PORCELANATOS

A produção de porcelanatos impulsionou-se na Itália a partir dos anos 70, com o auxílio de inúmeras estratégias de marketing, visando valorizar as propriedades técnicas e estéticas dos revestimentos cerâmicos de elevado grau de densificação [8].

Os porcelanatos destacam-se em relação aos revestimentos cerâmicos convencionais em função da excelente combinação de propriedades técnicas, tais como a resistência ao impacto, a resistência ao congelamento, a resistência aos ácidos e álcalis, a impermeabilidade, dentre outras notavelmente destacadas em função da porosidade aberta praticamente nula. Este produto conquistou um espaço de mercado adicional como alternativa aos materiais naturais (mármore e granito), tendo em vista que além das propriedades técnicas mencionadas, a incorporação do processo de polimento [9] e a introdução de diferentes tecnologias de decoração permitiram o desenvolvimento de produtos com design diferenciado. Em virtude do aumento da produção e do consumo desta tipologia de produto nos últimos anos e de

suas propriedades técnicas e estéticas, o número de publicações envolvendo os porcelanatos na literatura especializada segue crescendo concomitantemente [10].

Os porcelanatos fabricados atualmente são classificados de acordo com a norma ABNT NBR 15.463 em diversos critérios, tais como:

- Esmaltados ou técnicos: diferenciam-se pela absorção de água – inferior a 0,5% para os porcelanatos esmaltados e inferior a 0,1% para os porcelanatos técnicos; e pela utilização de esmaltes – presentes nos porcelanatos esmaltados e ausente nos porcelanatos técnicos;
- Retificados ou não-retificados: em função do tipo de acabamento lateral conferido às bordas do produto;
- Polidos ou naturais: em função do acabamento da superfície do produto, que pode ser polida mediante equipamentos apropriados.

A Tabela 2.2 apresenta comparativamente as diferenças de propriedades exigidas pelas normas NBR 13.818 e NBR 15.463 para produtos semi-porosos (classe BIIb) e porcelanatos técnicos e esmaltados, respectivamente. Verifica-se que, de uma forma geral, as tolerâncias são consideravelmente mais severas para os porcelanatos do que para os produtos semi-porosos, sendo estes últimos os revestimentos cerâmicos fabricados em maior volume no país, predominantemente pelo processo via seca.

2.2.1 Composições químicas

As composições químicas das massas utilizadas para a fabricação de porcelanatos derivam das tradicionais composições utilizadas para a fabricação de porcelanas de mesa. Em virtude do elevado grau de densificação almejado para o produto final, geralmente são utilizadas composições com elevados teores de matérias-primas fundentes [8], as quais são responsáveis durante a queima pela formação de fases líquidas, a exemplo das porcelanas.

Tabela 2.2 Comparações entre as propriedades técnicas de revestimentos cerâmicos de distintas classificações exigidas por norma técnica.

Características técnicas	Semi-poroso (BIIb)	Porcelanato esmaltado	Porcelanato técnico
Absorção de água (%)	6 a 10	≤ 0,5	≤ 0,1
Módulo de ruptura à flexão (MPa)	≥ 18	≥ 37	≥ 45
Carga de ruptura (N)	≥ 800	≥ 900	≥ 900
Ortogonalidade (%)	± 0,6	± 0,2	± 0,2
Retitude lateral (%)	± 0,5	± 0,1	± 0,1
Curvatura central (%)	± 0,5	± 0,12	-0,08 / + 0,10
Curvatura lateral (%)	± 0,5	± 0,12	-0,08 / + 0,10
Empeno (%)	± 0,5	± 0,12	-0,08 / + 0,10

A seguir, se realiza uma breve descrição das principais matérias-primas tradicionalmente utilizadas para a fabricação de porcelanatos no Brasil: argilas, caulins, feldspatos, filitos e quartzo.

As argilas são silicatos de alumínio hidratados, constituídas por partículas de dimensões coloidais que manifestam o comportamento plástico em presença de água [11]. Em função do tamanho (partículas em geral menores do que 2 μm) e do formato das partículas dos argilominerais que as constituem (placas poliédricas de espessuras pequenas comparadas ao comprimento e à largura), são responsáveis pela plasticidade das massas, que viabilizam o processo de conformação dos materiais cerâmicos tradicionais [12]. Após a conformação, determinam a resistência mecânica dos compactos antes da queima. Entretanto, a participação das argilas em formulações de porcelanatos é limitada em função dos teores de óxidos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) que geralmente acompanham estas matérias-primas e trazem reflexos para a cor de queima do produto.

As argilas são constituídas por misturas naturais de argilominerais e minerais acessórios. Os argilominerais mais comuns são a caulinita, a illita e a montmorilonita, sendo possível encontrar com menor frequência haloisitas, cloritas, sepiolitas e paligorsquitas [13]. Em geral, na fabricação de

porcelanatos são utilizadas argilas de naturezas cauliníticas ou ílíticas, sendo que as últimas são preferíveis em virtude da maior fusibilidade que apresentam durante a queima [11], requisito importante para composições de produtos de elevados graus de vitrificação como os porcelanatos. Por sua vez, as argilas de caráter caulinítico em geral são aquelas que apresentam cores de queima mais brancas e viabilizam a obtenção de produtos de cores de queima mais claras.

Dentre os minerais acessórios que constituem as argilas podem ser encontrados: quartzo, feldspatos, minerais de ferro, micas, carbonatos, sulfatos e fluoretos [11]. Além destes, é comum encontrar materiais orgânicos decompostos, geralmente na forma de lignitos. A natureza dos minerais acessórios bem como a proporção em que os mesmos ocorrem nas argilas afetam de maneira marcante suas principais propriedades de interesse, tais como: plasticidade, comportamento reológico, cor de queima, fusibilidade durante a queima, dilatação térmica, etc.

Enquanto a maior parte das argilas utilizadas na indústria cerâmica é proveniente de depósitos sedimentares, os caulins em geral são oriundos de rochas residuais [11]. Usualmente são constituídos essencialmente por caulinita, com participações variáveis de quartzo e mica muscovita [14].

Em virtude do processo geológico de formação dos caulins – derivação de minerais petrográficos na própria rocha matriz – geralmente são constituídos por elevados teores de caulinita com menores contaminações de quartzo e elementos cromóforos que as argilas. Em virtude destas características são utilizados nas formulações de porcelanatos para garantir a formação de mulita durante a queima. A formação de mulita traz importantes reflexos sobre a cor de queima e as propriedades mecânicas do produto acabado [15]. Em contrapartida, geralmente os caulins possuem partículas consideravelmente maiores que as partículas dos argilominerais presentes nas argilas, de modo que contribuem de maneira pouco marcante para a plasticidade das massas. Por esta razão, não podem substituir completamente as argilas nas formulações de massas de porcelanatos.

Os feldspatos, por sua vez, são aluminossilicatos de elementos alcalinos e/ou alcalinos terrosos utilizados como fundentes nas massas de porcelanato.

Quimicamente podem formar distintos tipos de soluções sólidas e diversos graus de ordenamento, podendo ser divididos em feldspatos alcalinos e feldspatos plagioclásios.

Os feldspatos alcalinos são soluções sólidas entre o ortoclásio ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) e a albita ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) que apresentam fusões incongruentes em temperaturas ao redor dos $1100^\circ C$ [11]. Os feldspatos plagioclásios podem ser constituídos por uma série de minerais feldspáticos de composições compreendidas entre a albita ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) e a anortita ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) e possuem fusão em temperaturas mais elevadas. Dada a maior abundância na crosta terrestre e a maior fusibilidade dos feldspatos alcalinos, estes são usados primordialmente como fundentes em massas de porcelanato. A Figura 2.1 apresenta um diagrama ilustrativo das composições dos feldspatos alcalinos e plagioclásios.

Durante a queima, os feldspatos são responsáveis pela formação de fases vítreas, cujos volumes e viscosidades serão responsáveis pela redução de porosidade e densificação do corpo cerâmico e podem trazer reflexos importantes sobre a microestrutura dos porcelanatos obtidos [16]. Este assunto é abordado no item 2.2.3.

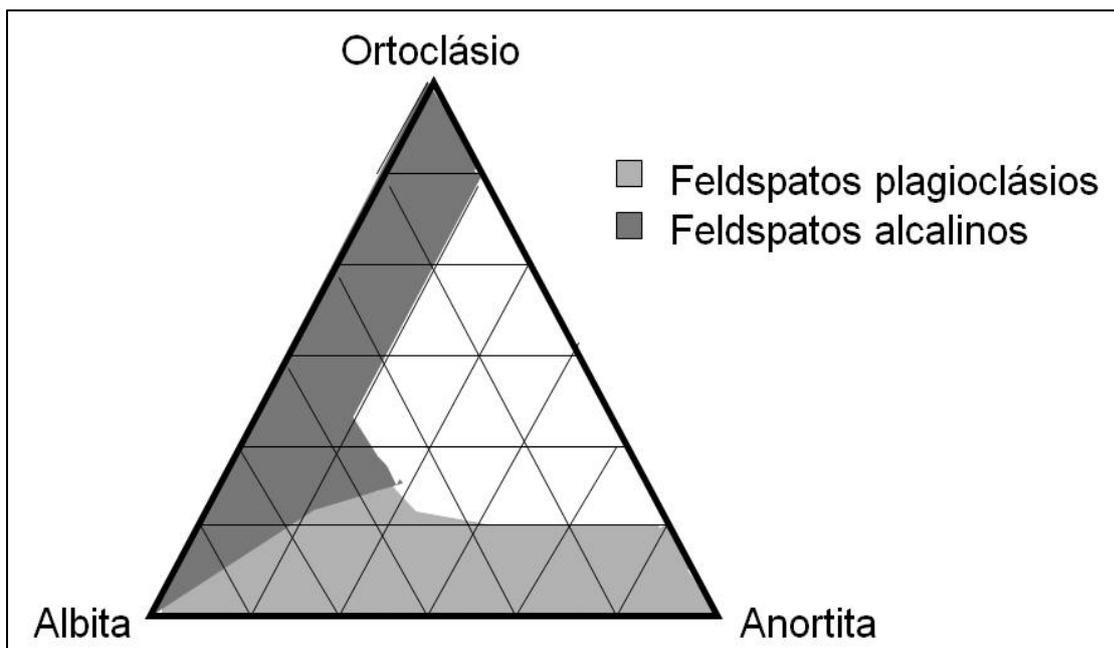


Figura 2.1 Diagrama representativo das composições dos feldspatos [11].

Com o advento da produção de porcelanatos esmaltados no Brasil e a proximidade das reservas dos centros produtores, os filitos se tornaram importantes alternativas como matérias-primas fundentes para massas de porcelanato. Tratam-se de rochas metamórficas constituídas fundamentalmente por caulinita, quartzo e mica muscovita finamente dividida (também denominada sericita) [17]. O uso dos 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.

Os primeiros estudos de caracterização química e mineralógica dos filitos brasileiros foram produzidos nos anos 60. [18], visando aplicações em massas de sanitários e louça de mesa. A caracterização realizada por Angeleri com amostras de filitos dos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais aponta para propriedades muito semelhantes entre eles, com as maiores diferenças relacionadas à fusibilidade durante a queima. A fusibilidade dos filitos é dada pela sericita, que em virtude de sua composição química e granulometria pode gerar comportamento muito semelhante ao dos feldspatos durante a queima. Entretanto, os filitos em geral são acompanhados por teores relativamente elevados de Fe_2O_3 (em geral superiores a 2,0%), o que limita sua utilização em massas de porcelanatos não esmaltados, onde a cor de queima branca é um requisito fundamental para o produto acabado.

Por fim, além das matérias-primas citadas, convém destacar o papel desempenhado pelo quartzo nas formulações de massas de porcelanatos. O quartzo pode ser adicionado à formulação como uma matéria-prima individual ou simplesmente participar da composição por ser um constituinte comum das argilas feldspatos e filitos. O quartzo, a exemplo das demais matérias-primas não argilosas, contribui para o aumento da permeabilidade e da compacidade dos compactos verdes, além de promover reduções na retração de secagem [11]. Durante a queima, pode permanecer inerte ou ser parcialmente dissolvido pela fase líquida formada. Este comportamento durante a queima será altamente dependente de sua granulometria, das condições de queima

(sobretudo tempo e temperatura) e das características da fase líquida formada pela fusão das matérias-primas mais fundentes da massa. A quantidade de quartzo dissolvida na fase líquida e a quantidade de quartzo livre remanescente na microestrutura têm efeitos determinantes sobre a viscosidade das fases líquidas em altas temperaturas, bem como as tensões residuais desenvolvidas no resfriamento do produto [19-20].

Além destas matérias-primas citadas, a literatura apresenta alguns estudos realizados com a incorporação de outras matérias-primas em massas de porcelana ou porcelanatos. Alarcón e colaboradores [21] apresentaram os efeitos da adição de carbonato de cálcio em pequenas proporções em massa de porcelana. Esta matéria-prima proporciona a formação de eutéticos com o feldspato presente na composição da massa e acelera o processo de vitrificação e dissolução do quartzo, afetando também a natureza das fases cristalinas remanescentes na microestrutura do produto após a queima. Resultados semelhantes são apresentados por Biasini e colaboradores [22], mediante a introdução de pequenas proporções de talco em massas de porcelanatos. Por sua vez, Bertoni e colaboradores [23] apontam para as possibilidades de utilização de bentonitas (argilas contendo aproximadamente 85% de montmorilonita) em massas de porcelanato técnico de elevada brancura, onde não é possível utilizar teores elevados de argilas na composição da massa, em virtude das restrições de cor. Neste sentido, a incorporação de pequenas proporções de bentonitas de elevada plasticidade pode ser realizada, viabilizando a redução do conteúdo de argilas da massa, sem gerar prejuízos para a compactação e propriedades mecânicas dos compactos verdes.

No caso específico das matérias-primas brasileiras com potencial para utilização em massas de porcelanato, Motta e colaboradores [24] realizaram estudo dos principais depósitos minerais disponíveis no país e detectaram boas condições para o fornecimento de quartzo, caulim e talco a longo prazo. Entretanto, a mesma situação não foi encontrada para o fornecimento de feldspatos e de argilas plásticas de cor de queima branca, cujas reservas não

são abundantes e se encontram, em alguns casos, distantes dos centros produtores de cerâmica.

2.2.2 Processo de fabricação

O processamento utilizado para a fabricação de revestimentos cerâmicos corresponde a um conjunto de operações sequenciais capazes de conferir as características desejadas ao produto obtido ao final do processo de fabricação. Tais características devem atender todos os requisitos de qualidade definidos pela norma NBR 13.818 (ou NBR 15.463, no caso dos porcelanatos) e, dessa forma, garantir que os produtos fabricados tenham condições de desempenhar as suas funções, de acordo com as necessidades do consumidor.

A Figura 2.2 apresenta o fluxograma de fabricação de revestimentos cerâmicos, de maneira esquemática [25]. Existem diversas rotas distintas de fabricação possíveis, as quais basicamente diferem entre si pelos seguintes fatores:

- Método de conformação utilizado: prensagem, extrusão ou colagem de barbotina;
- Método de moagem, mistura e granulação das matérias-primas: via úmida ou via seca;
- Acabamento superficial: com a utilização de esmaltes, com polimento superficial ou com aspecto rústico (sem polimento e sem esmaltes);
- Número de tratamentos térmicos: monoqueima (queima simultânea do suporte e dos esmaltes) ou biqueima (queima individual do suporte e posteriormente do esmalte).

A opção de fabricação por meio dos distintos métodos conduz a processos de fabricação e, às vezes, a produtos diferentes, conforme representado no diagrama da Figura 2.2.

Após a definição das matérias-primas, as mesmas são dosadas, moídas, homogeneizadas e granuladas para que sejam convenientemente preparadas

para a etapa seguinte, onde as peças serão conformadas. As particularidades dos métodos de preparação de massas por meio das tecnologias via úmida e via seca descritas na literatura serão tratadas no item 2.3.2.

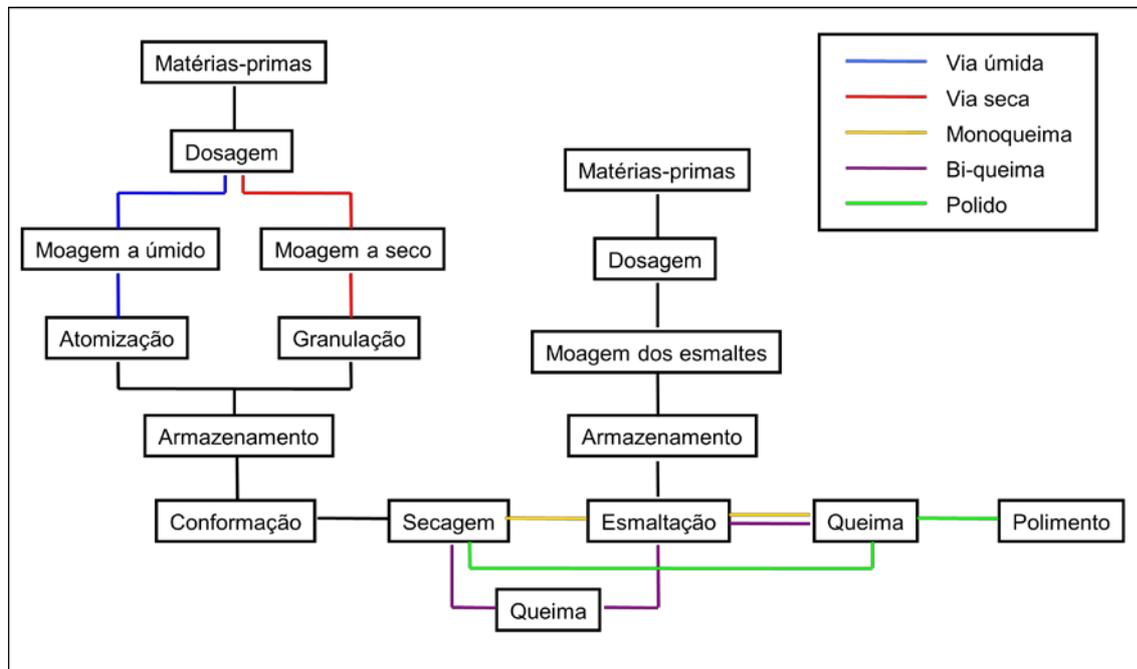


Figura 2.2 Representação do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos [25].

Os métodos de conformação utilizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos são a prensagem, a extrusão e a colagem de barbotina. A prensagem é o método utilizado com grande predominância para a produção em escala industrial de porcelanatos. A extrusão é utilizada apenas em algumas linhas de produtos de acabamentos rústicos, ao passo que a colagem de barbotina é utilizada apenas em processos artesanais.

A conformação do suporte por prensagem se dá por meio da aplicação de pressões elevadas sobre o material granulado, fazendo-se uso de prensas hidráulicas. Os moldes das prensas definem as características geométricas do compacto verde. Nesta etapa, almeja-se a obtenção de um compacto com elevado grau de empacotamento das partículas. Para o sucesso desta operação, desempenham papel fundamental a distribuição de tamanhos de partículas obtida durante a moagem, as características morfológicas e a

umidade dos grânulos atomizados, bem como a pressão de compactação utilizada.

A compactação se desenvolve mediante três estágios pré-definidos [26]:

- Estágio I: sob baixas pressões, os grânulos ainda conseguem fluir e rearranjam-se no interior das cavidades das prensas;
- Estágio II: o aumento da pressão de compactação promove a deformação plástica dos grânulos, reduzindo a porosidade intergranular do corpo;
- Estágio III: ocorre apenas sob pressões extremamente elevadas, causando o rearranjo interno das partículas, que assumem uma configuração favorável à densificação do corpo.

A Figura 2.3 apresenta esquematicamente o mecanismo de deformação plástica dos grânulos durante a prensagem, indicando ainda a origem dos poros intergranulares e intragranulares remanescentes no compacto verde obtido [26].

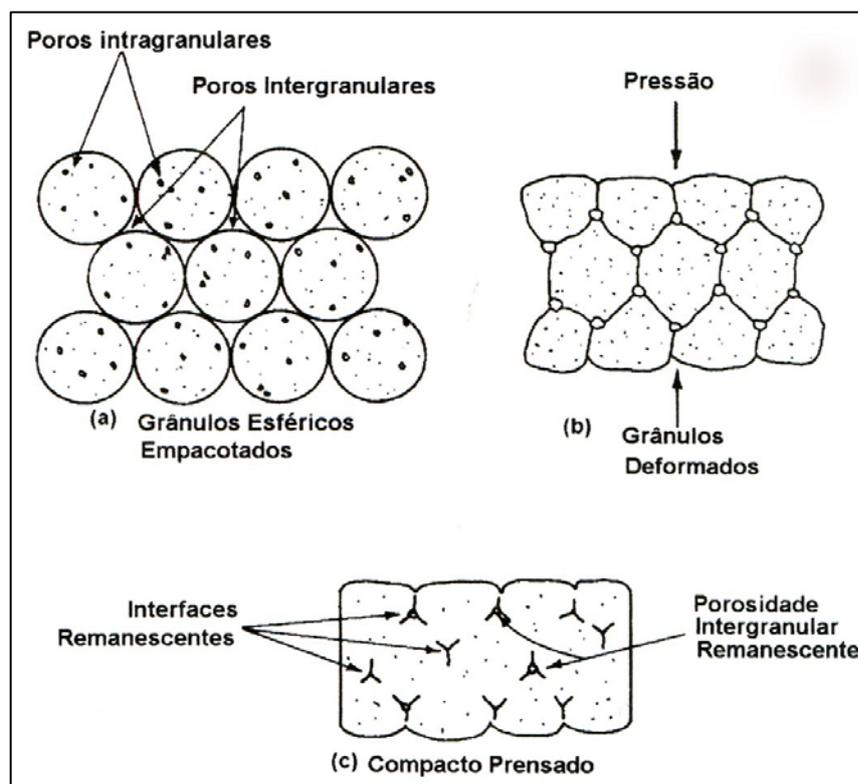


Figura 2.3. Representação dos estágios da compactação [26].

Após a extração da peça do molde [27], o compacto pode ser entendido como um conjunto de partículas justapostas, de elevada porosidade [28], que possui certa resistência mecânica em virtude da presença de argilas em sua composição, que atua como um ligante inorgânico.

A etapa de secagem, que é realizada na sequência do processamento, tem por objetivos eliminar a água utilizada para a conformação do suporte cerâmico e ajustar a temperatura das peças para a etapa posterior que corresponde a esmaltação, no caso dos produtos fabricados por monoqueima. Estes objetivos devem ser cumpridos sem trazer prejuízos para a integridade das peças, visto que, se a secagem não for realizada convenientemente, o material pode apresentar trincas ao final do processo [11].

O engobe e o vidrado são preparados da mesma maneira. Inicialmente, as matérias primas são moídas por via úmida em moinhos de bolas, de modo análogo ao suporte, visando obter partículas suficientemente finas para o desenvolvimento das etapas seguintes da fabricação. A suspensão obtida é controlada quanto ao teor de sólidos e à viscosidade, que irão afetar diretamente a etapa de aplicação. A aplicação ocorre com a deposição de volumes controlados das suspensões de engobe e esmalte sobre o suporte cerâmico, de tal modo que o mesmo absorve a água contida na suspensão em função de sua permeabilidade, originando finas camadas em sua superfície, cujas espessuras podem variar entre 100 e 500 μm .

Basicamente, existem dois métodos principais para se realizar a aplicação das camadas de engobe e esmalte sobre o suporte cerâmico: a pulverização e o método de cortina contínua [29, 30]. No primeiro, a suspensão é pulverizada na forma de pequenas gotas que são impulsionadas em direção à superfície do suporte cerâmico. O aerógrafo e a cabine de discos são dois dos equipamentos mais conhecidos que fazem uso deste método de aplicação. O sistema de aplicação por cortina contínua é, todavia, o sistema de aplicação de esmaltes mais utilizado atualmente. A suspensão, contendo viscosidade elevada permanece em fluxo contínuo formando um véu uniforme, e a passagem das peças sob a cortina de esmalte garante o recobrimento homogêneo de toda a superfície. A campana, a fileira e a cortina sob pressão (vela) são os

equipamentos mais utilizados para a aplicação de esmaltes e engobes por cortina contínua [30]. Normalmente, quando se deseja a obtenção de superfícies menos rugosas, mais brilhantes e com camadas de esmalte mais elevadas, o sistema de aplicação por cortina contínua é indicado. Os sistemas de pulverização são comumente empregados quando se almeja a obtenção de superfícies de maior rugosidade, tipicamente desejadas em produtos de acabamento superficial rústico.

O último estágio da fabricação corresponde à queima do produto, onde ocorrem as reações físico-químicas que geram a microestrutura final e que permitem o desenvolvimento das propriedades de cada um dos distintos elementos dos revestimentos cerâmicos [31]. Após a queima, o suporte cerâmico torna-se resistente ao contato com a água e suas propriedades mecânicas e químicas tornam-se consideravelmente superiores em relação às propriedades exibidas pelo material antes da queima. No caso dos porcelanatos, o mecanismo de sinterização predominante é a sinterização com presença de fases líquidas [32]. A utilização de minerais com baixa temperatura de fusão na composição das massas garante a formação de fases líquidas [33] em temperaturas relativamente baixas e potencializa a redução da porosidade do material cerâmico. O tamanho médio, a distribuição de tamanhos e a morfologia das partículas desempenham papel determinante sobre a reatividade das matérias-primas entre si durante a queima, de modo que se espera que a tecnologia de preparação de massas empregada exerça considerável influência sobre esta etapa da fabricação.

Durante a queima, nos produtos esmaltados também ocorre a vitrificação do esmalte, que torna a superfície do revestimento cerâmico impermeável após a queima. Além disso, as características estéticas (cor, brilho e rugosidade), mecânicas e químicas da superfície são definidas durante a queima. A interação das camadas de esmalte e engobe com o suporte durante a queima, bem como as tensões desenvolvidas nas interfaces entre essas camadas, definem também a natureza e a intensidade da curvatura do produto acabado. A contração durante o resfriamento dos elementos constituintes do produto final (esmalte, engobe e suporte) desempenha papel fundamental sobre as

tensões desenvolvidas, e conseqüentemente, sobre a curvatura do produto [34, 35].

A queima simultânea do suporte, do engobe e do esmalte, constitui o processo denominado monoqueima. De um modo geral, atualmente predomina a monoqueima rápida [36] nas indústrias nacionais, onde a peça é aquecida em alta velocidade até uma temperatura compreendida entre 1100 e 1250°C e depois resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. Em geral, o ciclo total de queima dos porcelanatos está compreendido atualmente entre 35 e 60 minutos, em função da natureza e da geometria produto a ser obtido, da composição da massa e do processamento utilizado.

O polimento da superfície do produto acabado é realizado em algumas tipologias de produto específicas, com o objetivo de reduzir a rugosidade superficial do material queimado e aumentar o brilho, conferindo características estéticas bastante valorizadas ao produto. Normalmente é realizado sobre produtos não esmaltados, mas também pode ser realizado sobre esmaltes aplicados na forma de granilhas, que após a queima originam uma grossa camada de esmalte apta para o polimento. A operação é realizada mediante o uso de discos rotativos contendo abrasivos de elevada dureza e granulometrias diversas e um sistema de refrigeração com água. Nos equipamentos existentes, há uma seqüência de abrasivos, que permite o desgaste da superfície original do produto queimado até a obtenção da rugosidade superficial desejada para o produto a ser comercializado. Em estudo recente, realizado para simular a etapa de polimento em laboratório, Hutchings e colaboradores [37] indicaram que a rugosidade superficial e o brilho são as duas variáveis mais importantes que permitem o acompanhamento da etapa de polimento dos porcelanatos.

A literatura [38] também indica que a operação de polimento pode afetar as propriedades mecânicas dos porcelanatos. Comparações entre os módulos de ruptura à flexão e o módulo de Young de produtos polidos e não polidos indicaram que a dispersão dos resultados é maior no caso dos produtos polidos. A interpretação dos resultados, mediante análises microestruturais,

indicou que os primeiros estágios do polimento podem causar danos severos à superfície do produto e afetar suas propriedades mecânicas.

2.2.3 Microestrutura e propriedades

As principais propriedades que determinam o desempenho dos porcelanatos dependem da microestrutura obtida após a sinterização. Um dos primeiros trabalhos realizados em materiais desta natureza, visando identificar as transformações que ocorrem durante a queima e as fases presentes na microestrutura final foi apresentado por Norton [39].

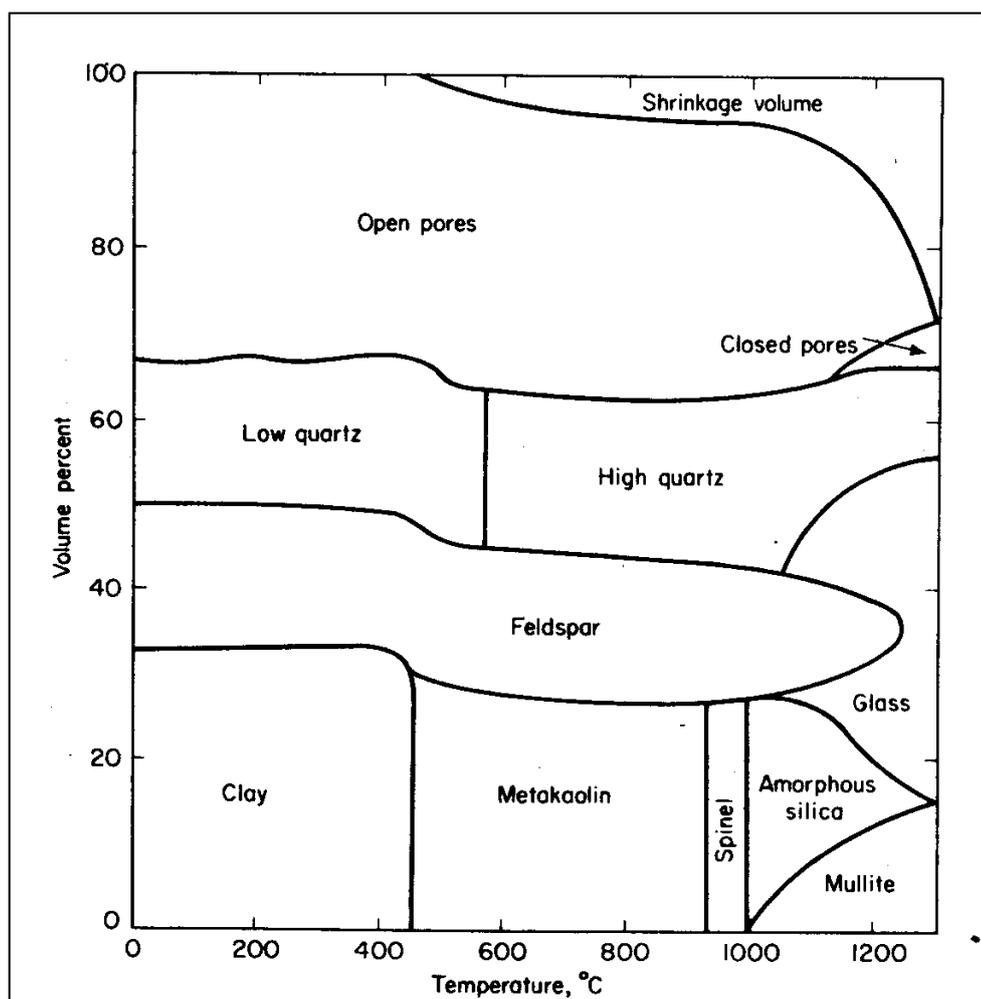


Figura 2.4 Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima de uma massa de porcelana [39].

O autor demonstrou a evolução de fases de uma massa de porcelana da temperatura ambiente até a temperatura máxima de sinterização, com a identificação dos volumes ocupados pelas mesmas, como pode ser apreciado na Figura 2.4

É possível verificar as transformações sofridas pela caulinita, gerando inicialmente a metacaulinita e posteriormente espinélio, mulita e sílica amorfa. Além disso, observa-se o processo de formação de fases líquidas a partir da fusão gradativa do feldspato presente na composição, bem como a subsequente dissolução parcial do quartzo presente na microestrutura. O diagrama ainda apresenta de maneira bastante didática, como a sinterização, que ocorre conjuntamente com as reações descritas, afeta o volume de poros abertos do material, que começa a ser reduzido especialmente a partir de 1000°C, gerando redução das dimensões do corpo cerâmico (retração de queima) e, em temperaturas mais altas, o surgimento de poros fechados.

De acordo com a Figura 2.4, na temperatura máxima de queima da massa em questão, a microestrutura do material obtido deve conter elevado volume de fases vítreas, fases cristalinas e poros fechados. Dentre as fases cristalinas, estão presentes a mulita (formada a partir da caulinita) e quartzo. Este último permanece na microestrutura final, tendo em vista que somente uma porção do quartzo inicialmente presente na massa é dissolvido pela fase vítrea formada.

Muito embora este diagrama tenha sido originalmente publicado para massas de porcelana de mesa queimadas em ciclos lentos, pode-se dizer que as transformações sofridas durante a queima pelas massas de porcelanato atualmente fabricadas não são consideravelmente distintas e que a microestrutura dos produtos obtidos também não diferem de maneira significativa em relação às porcelanas estudadas naquela época. De fato, estudo mais recente [40], realizado em massa de porcelanato, apresenta resultados muito semelhantes aos resultados apresentados por Norton nos anos 70, conforme ilustrado pelo diagrama representado na Figura 2.5.

Os mecanismos de sinterização de massas de porcelanato queimadas em ciclos rápidos foram objetos de estudos recentes apresentados na literatura

[41-42]. Os trabalhos indicam que em temperaturas inferiores a 1000°C ocorre pronunciada redução da superfície específica das amostras com retrações de queima desprezíveis. Entre 1050 e 1200°C, a densificação passa a ocorrer com velocidade crescente, motivada por fluxo viscoso que decorre do aumento da fração volumétrica ocupada pelas fases líquidas na microestrutura. Nos estágios finais da sinterização, em temperaturas superiores a 1175°C, a velocidade de densificação é reduzida e o volume ocupado pelos poros fechados aumenta. Nesta etapa final da sinterização, a redução da viscosidade das fases vítreas exerce papel mais significativo sobre o processo de densificação do que o aumento de volume das mesmas.

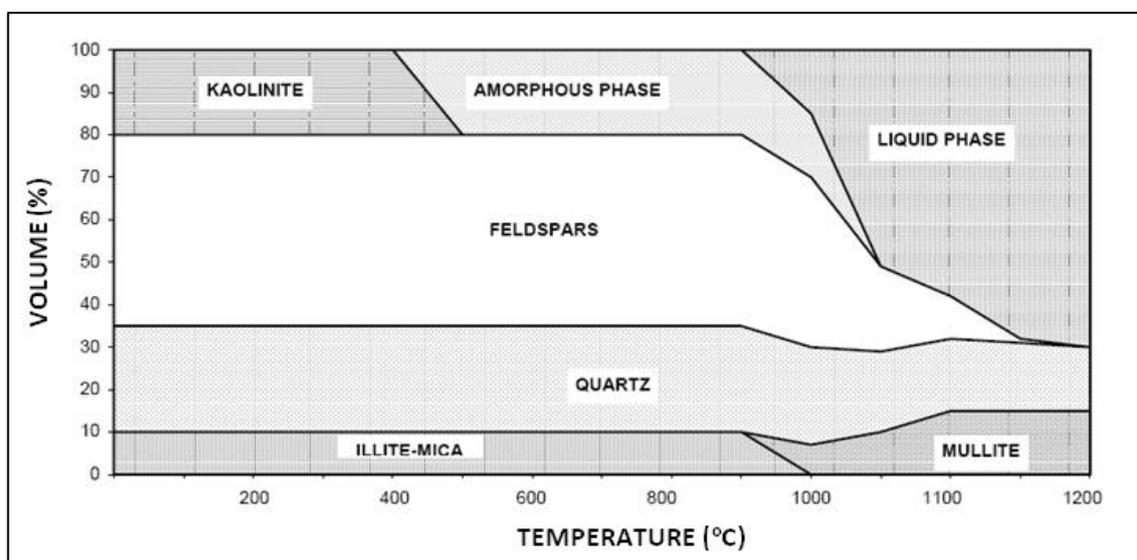


Figura 2.5 Diagrama de evolução de fases em função da temperatura de queima para massa de porcelanato queimada em ciclo rápido [40].

Segundo Martín-Márquez [42], em massas constituídas por 50% de caulinita, 40% de feldspato e 10% de quartzo, com a evolução da temperatura de queima, os poros fechados começam a aumentar de volume antes que a porosidade aberta esteja completamente eliminada. A cristalização de mullita e a dissolução do quartzo na fase vítrea são fenômenos que geram aumento na viscosidade da fase líquida e atrasam o processo de eliminação dos poros abertos da microestrutura do produto.

Ainda que existam muitas semelhanças durante a sinterização de porcelanas de mesa em ciclos lentos e porcelanatos em queima rápida, os mesmos autores [43], em estudo de quantificação de fases cristalinas e amorfas utilizando o método de Rietveld, apontam para as diferenças nas quantidades e temperaturas em que ocorre a formação de mulita nos dois produtos. Em virtude das elevadas velocidades de aquecimento praticadas na fabricação de porcelanatos em ciclos de queima rápida, a quantidade de mulita formada até a máxima temperatura de densificação é inferior à metade da quantidade de mulita que potencialmente poderia ser formada, considerando as matérias-primas utilizadas. Além disso, nas massas de porcelanato queimadas em ciclos rápidos, a formação de mulita só aumenta expressivamente a partir de temperaturas superiores a 1100°C. Na máxima temperatura de densificação, composições constituídas por 50% de caulinita, 40% de feldspato e 10% de quartzo queimadas em ciclo rápido, conduziriam a uma microestrutura contendo aproximadamente 60% de fases vítreas, 25% de quartzo e 15% de mulita [43].

A realização de estudos destinados a uma melhor compreensão das características microestruturais dos porcelanatos está ligada à relação que as mesmas estabelecem com algumas propriedades do produto acabado, tais como o comportamento mecânico, a deformação piropelástica e a resistência ao manchamento.

Em estudo comparativo das propriedades mecânicas de porcelanatos comerciais de diferentes fabricantes [44], os autores verificaram que ainda que os produtos possuam porosidade aberta muito baixa, existem diferenças significativas em seus módulos de ruptura, determinados em testes de flexão em três pontos, como pode ser verificado através da Tabela 2.3.

Os estudos existentes na literatura que buscam relacionar o comportamento mecânico dos porcelanatos com suas características microestruturais, geralmente direcionam as interpretações à soma de diversos fatores, tais como os volumes de poros fechados e suas distribuições de tamanhos [44], à formação de mulita [45] e às tensões desenvolvidas na matriz

vítrea do produto, decorrentes das diferenças de contração em relação aos grãos de quartzo no resfriamento [46].

Tabela 2.3 Caracterização comparativa das propriedades de porcelanatos comerciais.

Produtos	Absorção de água (%)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)
Polido Nacional 1	0,06	51,4
Polido Nacional 2	0,10	54,6
Natural Nacional 1	0,11	50,2
Polido Nacional 3	0,08	61,6
Polido Nacional 4	0,11	64,8
Natural Nacional 2	0,07	64,9
Esmaltado Nacional 1	0,17	41,2
Esmaltado Nacional 2	0,24	39,0
Polido Italiano 1	0,06	47,9
Polido Italiano 2	0,13	49,1
Natural Italiano 1	0,08	47,9
Polido Espanhol 1	0,09	45,9
Polido Espanhol 2	0,10	43,3
Natural Espanhol 1	0,09	38,3

De acordo com Sánchez e colaboradores [45], a incorporação de teores crescentes de caulim em massas de porcelanato até 40% em peso do total da formulação, tende a produzir incrementos significativos no módulo de ruptura à flexão do produto acabado, em virtude da formação de frações volumétricas maiores de mulita na microestrutura final do produto. Para teores superiores a 40% de caulim na massa, são obtidos efeitos contrários sobre as propriedades mecânicas, pois tais formulações tendem a apresentar aumentos expressivos no tamanho crítico de defeito. Carbajal e colaboradores [46] destacam que o reforço mecânico produzido por cristais de mulita em produtos obtidos por queima rápida é limitado em virtude da tendência natural à aglomeração e

atestam que resultados ainda mais expressivos do ponto de vista mecânico poderiam ser obtidos se os cristais de mulita secundária se formassem de maneira dispersa na matriz vítrea.

Resultados interessantes também são apresentados na literatura através do uso de composições de massas que diferem das massas mais tradicionais [47-48]. A substituição de feldspatos sódicos por espodumênio ou carbonato de lítio, favorece a redução da viscosidade das fases vítreas formadas durante a queima e pode conduzir à formação de microestruturas mais homogêneas com ligações mais fortes entre as fases cristalinas de reforço e a matriz vítrea. Além disso, dependendo da composição dos demais componentes da massa, podem ser obtidas reduções de até 100°C na temperatura de queima necessária para a obtenção da máxima densificação do produto, fazendo uso de fundentes enérgicos como o carbonato de lítio [48].

As maiores dificuldades decorrentes da utilização de fundentes excessivamente enérgicos nas massas, reside no fato de que as fases líquidas de viscosidades muito baixas tendem a favorecer o desenvolvimento de deformações pirolásticas nos estágios finais da sinterização [49].

Existe ainda na literatura relacionada com as propriedades dos porcelanatos, um número relativamente grande de trabalhos realizados nos últimos anos no sentido de relacionar as características microestruturais com a resistência ao manchamento dos produtos polidos. Neste tipo de produto, a ação abrasiva realizada na superfície do produto para promover o acabamento superficial é responsável pela remoção de aproximadamente 1 mm da camada mais externa do material, convertendo a porosidade fechada presente no interior das peças em poros abertos na nova superfície.

Dondi [50] classificou as distintas irregularidades superficiais encontradas na superfície dos porcelanatos polidos (Figura 2.6) e identificou aquelas que apresentam maior relação com o manchamento dos porcelanatos. Em estudo mais recente, Alves [51] identificou a existência de um intervalo crítico de tamanhos dos poros que torna o produto polido mais suscetível ao manchamento, tendo em vista que os poros muito pequenos não são aptos para a entrada de agentes penetrantes, ao passo que os poros maiores e mais

esféricos permitem a eliminação dos agentes manchantes com maior facilidade. Por sua vez, Amorós [52] relacionou os poros responsáveis pelo manchamento do produto acabado com a microestrutura porosa do corpo verde, indicando os efeitos das condições de moagem das matérias-primas da massa como alternativa para a obtenção de maiores resistências ao manchamento nesta tipologia de produto.

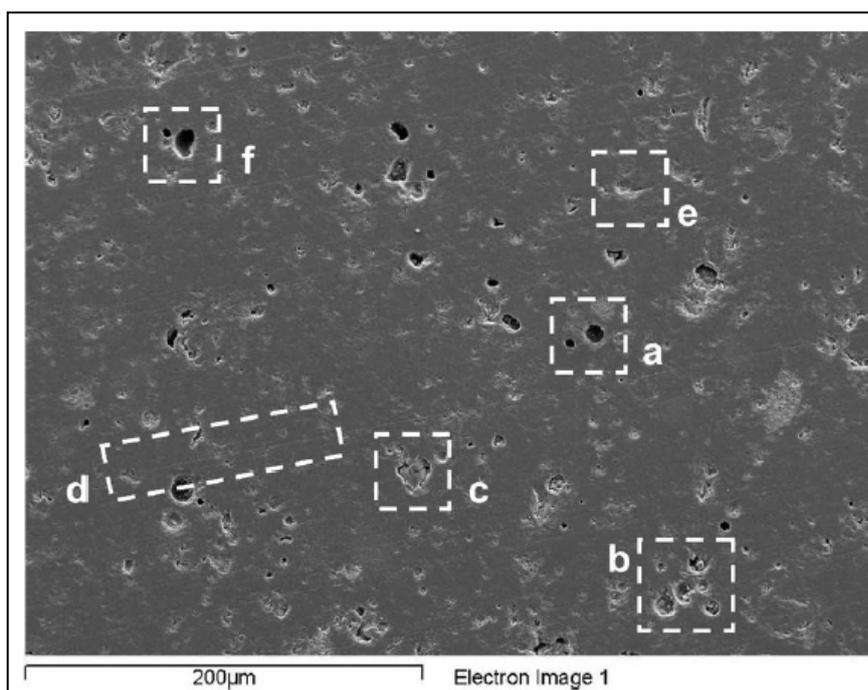


Figura 2.6 Exemplo de uma microestrutura típica de um porcelanato polido, com a indicação dos diversos elementos microestruturais presentes [50].

2.3 PREPARAÇÃO DE MASSAS PARA PRENSAGEM

A preparação de massas cerâmicas para prensagem envolve duas etapas fundamentais: a moagem e a granulação.

A moagem tem por objetivos promover o aumento da área superficial específica das matérias-primas [26], incrementar a intimidade de mistura dos constituintes e, no caso de massas constituídas por matérias-primas naturais, reduzir a granulometria das impurezas. A granulação, por sua vez, visa

promover a aglomeração das partículas da massa para a obtenção de grânulos de tamanhos e morfologias que favoreçam o preenchimento dos estampos das prensas. Simultaneamente, na operação de granulação normalmente também se ajusta o conteúdo de umidade das massas, que atua como plastificante, para que a operação de compactação durante a prensagem seja bem sucedida.

2.3.1 Moagem

A Figura 2.7 apresenta os principais mecanismos de moagem através dos quais se desenvolve a cominuição dos materiais cerâmicos, onde são representadas, de modo ilustrativo, as moagens por compressão, impacto, desagregação, choque recíproco, cisalhamento e corte [53].

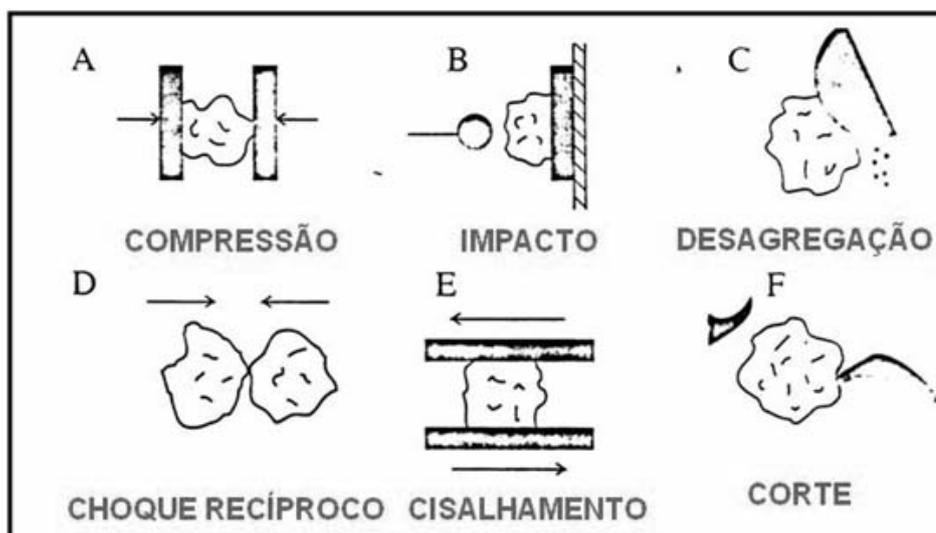


Figura 2.7 Mecanismos de moagem utilizados para materiais cerâmicos [53].

A energia mecânica empregada durante a moagem através dos mecanismos descritos é utilizada para gerar novas superfícies nas partículas constituintes, promovendo o aumento da área superficial específica. Este incremento de área superficial será fundamental para acelerar as reações que ocorrem durante a queima, as quais dependem dos pontos de contato entre as

partículas. Considerando ainda que as massas cerâmicas utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos são constituídas por diversos minerais (argilominerais, quartzo, carbonatos, etc.), a operação de moagem é responsável também pelo aumento da intimidade de mistura dos componentes, a qual também exerce influência sobre a reatividade durante a queima.

A literatura ainda apresenta trabalhos que relacionam a granulometria das impurezas que acompanham as matérias-primas com o surgimento de defeitos superficiais, tais como furos no esmalte, manchas escuras, etc. Os minerais que apresentam decomposições gasosas em temperaturas elevadas – superiores às temperaturas de amolecimento dos esmaltes – são geralmente responsáveis pela deterioração da superfície dos esmaltes, como é o caso das partículas de calcário [54] presentes em granulometrias grosseiras nas massas cerâmicas. Como as reações sempre ocorrem a partir da superfície e o calor leva tempo para ser conduzido ao interior das partículas, as liberações gasosas são retardadas durante a queima, quando os esmaltes já se encontram em temperaturas superiores ao ponto de amolecimento.

O método mais tradicionalmente utilizado para a moagem de massas cerâmicas é a moagem a úmido em moinhos de bolas. Neste tipo de moagem, as matérias-primas são moídas na forma de suspensões aquosas com concentrações de sólidos compreendidas entre 60 e 70% em peso. A moagem ocorre fundamentalmente através dos mecanismos de impacto e cisalhamento até que as distribuições de tamanhos de partículas almejadas para cada tipologia de produto sejam alcançadas.

A literatura apresenta estudos que relacionam as condições de operação dos moinhos de bolas com a eficiência de moagem [55]. Como pode ser verificado através da Figura 2.8, é necessário que a velocidade de rotação do moinho seja ajustada para promover o equilíbrio entre a aceleração centrífuga dos elementos moedores e a força gravitacional.

Caso a velocidade de rotação seja muito baixa, a moagem ocorre apenas por cisalhamento e deixa de ocorrer simultaneamente por impacto. O uso de velocidades de rotação muito elevadas, fazem com que a aceleração centrífuga seja muito maior que a força gravitacional e impede a movimentação em

cascata das esferas. Segundo Ribeiro [55], a movimentação em cascata, onde os corpos moedores perfazem ângulos 45° e 60° com o plano horizontal, ocorre quando a aceleração centrífuga equivale a 60% da força gravitacional. Este tipo de movimentação, controlado pela velocidade de rotação dos moinhos, favorece os mecanismos de moagem por impacto e cisalhamento. A moagem por impacto é importante para romper as partículas mais grosseiras dos minerais presentes na massa, ao passo que o cisalhamento é fundamental para reduzir a granulometria nos estágios finais da moagem. A operação dos moinhos nas condições acima descritas favorece a redução dos tempos de moagem e aumenta a eficiência energética do processo de preparação de massas.

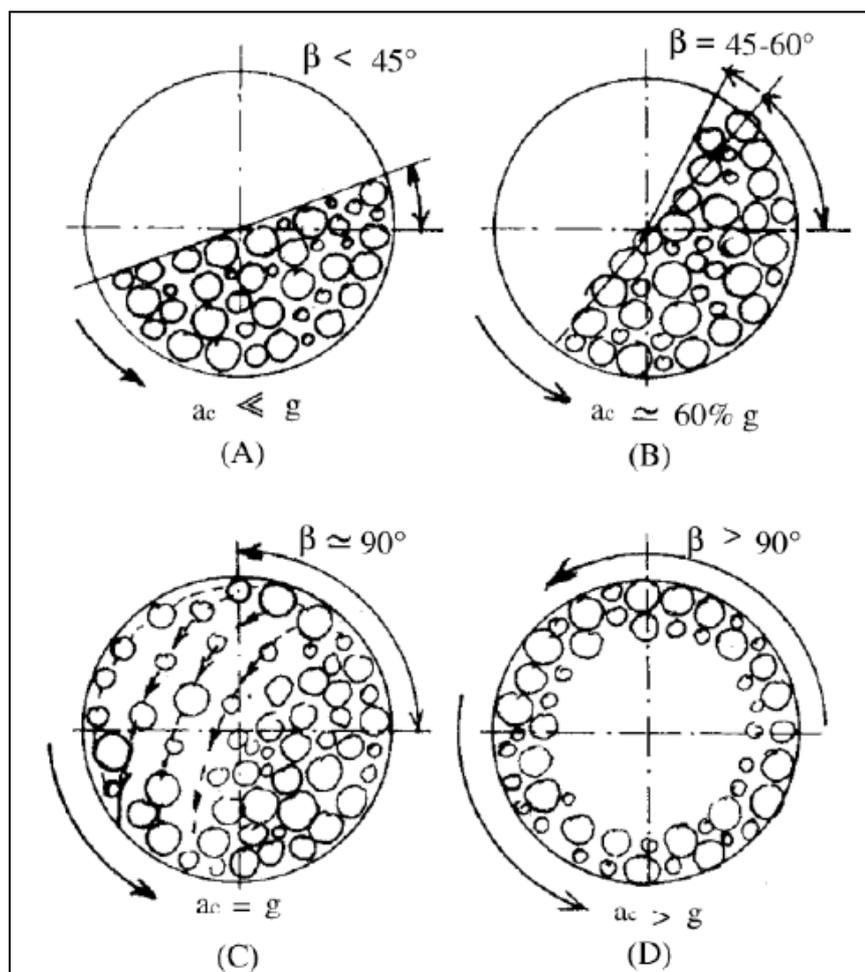


Figura 2.8 Representação ilustrativa da moagem em moinhos de bolas em função da velocidade de rotação do moinho [55].

O desempenho da moagem por via úmida em moinhos de bolas está ainda condicionado à natureza e a quantidade dos corpos moedores utilizados, que devem ser convenientemente definidos em função das características da massa a ser moída, tais como a dureza e a granulometria de entrada das matérias-primas, a viscosidade da suspensão formada e a redução de tamanhos de partículas almejada para a massa final [55].

Nos últimos anos, a produtividade e a eficiência energética da moagem a úmido em moinhos de bolas apresentaram evoluções expressivas com o advento dos moinhos contínuos [56-57].

A moagem a seco utilizada para a fabricação de revestimentos cerâmicos no Brasil faz uso de moinhos de martelos e moinhos pendulares para a redução de tamanhos das partículas constituintes das massas. Os mecanismos predominantes de moagem são compressão, impacto e desagregação [58]. Para o bom rendimento dos moinhos, é fundamental que as matérias-primas apresentem baixo conteúdo de umidade (geralmente inferiores a 4,0%). O moinho de martelos é classificado como um moinho primário, por realizar a moagem das matérias-primas a partir de granulometrias mais grosseiras. Em contrapartida, o moinho pendular é utilizado como um moinho secundário, que necessita de matérias-primas com granulometrias de entrada relativamente finas para apresentar bom desempenho [58]. Em alguns casos, pode-se trabalhar sem moinhos de martelos, que são substituídos por britadores, que exercem a função de moinhos primários previamente à moagem em moinhos pendulares. A Figura 2.9 apresenta imagens internas de um moinho de martelos e de um moinho pendular, utilizados industrialmente para a preparação de massas de revestimentos cerâmicos por via seca.

A seleção das matérias-primas que compõem a massa cerâmica atualmente depende, dentre outros fatores, do processo de fabricação utilizado. No caso dos revestimentos fabricados por via úmida, a massa é constituída por uma mistura de diversas matérias-primas (argilas, caulins, quartzo, feldspato, filito, calcita, etc.), ao passo que no processo via seca geralmente a composição da massa permanece restrita a utilização exclusiva de argilas. Esta diferenciação se deve a diversos fatores. Por um lado, o processo a úmido

permite maior homogeneização das matérias-primas e consegue reduzir consideravelmente a granulometria das mesmas durante a moagem, viabilizando o uso de diversos minerais. Por outro lado, as indústrias brasileiras de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo de via seca se desenvolveram fazendo uso de massas constituídas apenas por argilas. Em geral, tais argilas são misturas naturais de diversos minerais, o que lhes assegura uma excelente combinação de propriedades [4]. A menor homogeneização do processo a seco também restringe o número e a diversidade de componentes na composição.

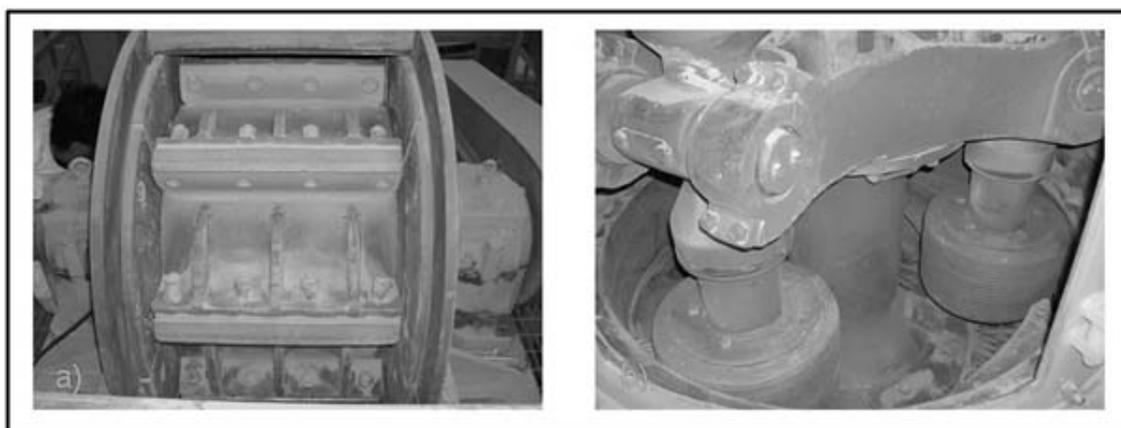


Figura 2.9 Imagens internas de moinhos industriais utilizados para a preparação de massas por via seca. a) Moinho de martelos; b) Moinho pendular.

2.3.2 Granulação

Após a moagem das matérias-primas, a etapa seguinte da preparação de massas para a prensagem é a granulação. A literatura [59] aponta para a existência de dois métodos principais de granulação: granulação a seco e granulação com presença de líquidos.

Na granulação a seco, os grânulos são produzidos por meio da aplicação de forças de compressão entre as partículas, ao passo que na granulação com

presença de líquidos geralmente se utiliza água para realizar a ligação entre as partículas, sem a aplicação de forças compressivas.

No caso das massas preparadas para prensagem no setor de revestimentos cerâmicos, no processo denominado via úmida, a secagem da suspensão e a granulação são realizadas por atomização em equipamentos denominados spray-dryer. As massas moídas a seco (processo via seca) são granuladas em umectadores verticais ou horizontais, que promovem a aglomeração das partículas para gerar os grânulos que serão utilizados na etapa de prensagem. Em ambos os casos, os processos de granulação devem ser classificados como granulação a úmido, pois a água é responsável pela aglomeração das partículas sem a aplicação de esforços de compressão sobre as partículas.

A Figura 2.10 ilustra o sistema de funcionamento de um atomizador spray dryer [60]. Neste equipamento, a massa na forma de suspensão é bombeada para bicos pulverizadores posicionados no interior de uma câmara aquecida, cujos gases encontram-se entre 400 e 500°C. Os bicos pulverizadores são responsáveis pela introdução da suspensão no interior da câmara na forma de pequenas gotas, as quais secam instantaneamente ao entrar em contato com os gases quentes. O material seco, na forma de grânulos aproximadamente esféricos, cai por gravidade em direção à extremidade inferior da câmara, ao passo que os gases são eliminados em uma chaminé. Podem existir diversas construções para os atomizadores, mas a representação da Figura 2.10 é a mais utilizada no setor de revestimentos cerâmicos.

A atomização visa eliminar a água empregada na moagem e aglomerar as partículas sob a forma de grânulos, originando aglomerados com melhores características para o preenchimento dos estampos das prensas. O conteúdo de umidade do pó atomizado também já se encontra adequado para a prensagem ao final da etapa de atomização.

As características das suspensões utilizadas exercem influência sobre as propriedades dos grânulos obtidos nos atomizadores. Segundo Bertrand e colaboradores [61], a tendência à sedimentação da suspensão, bem como o estado de dispersão das partículas e a natureza dos ligantes utilizados afeta o

formato dos grânulos obtidos através deste processo de granulação. O estado de defloculação das partículas pode conduzir a formação de grânulos ocus ou maciços, de acordo com os resultados obtidos por estes autores. A Figura 2.11 ilustra a seção transversal de grânulos atomizados, onde é possível verificar a presença das partículas aglomeradas em suas microestruturas internas.

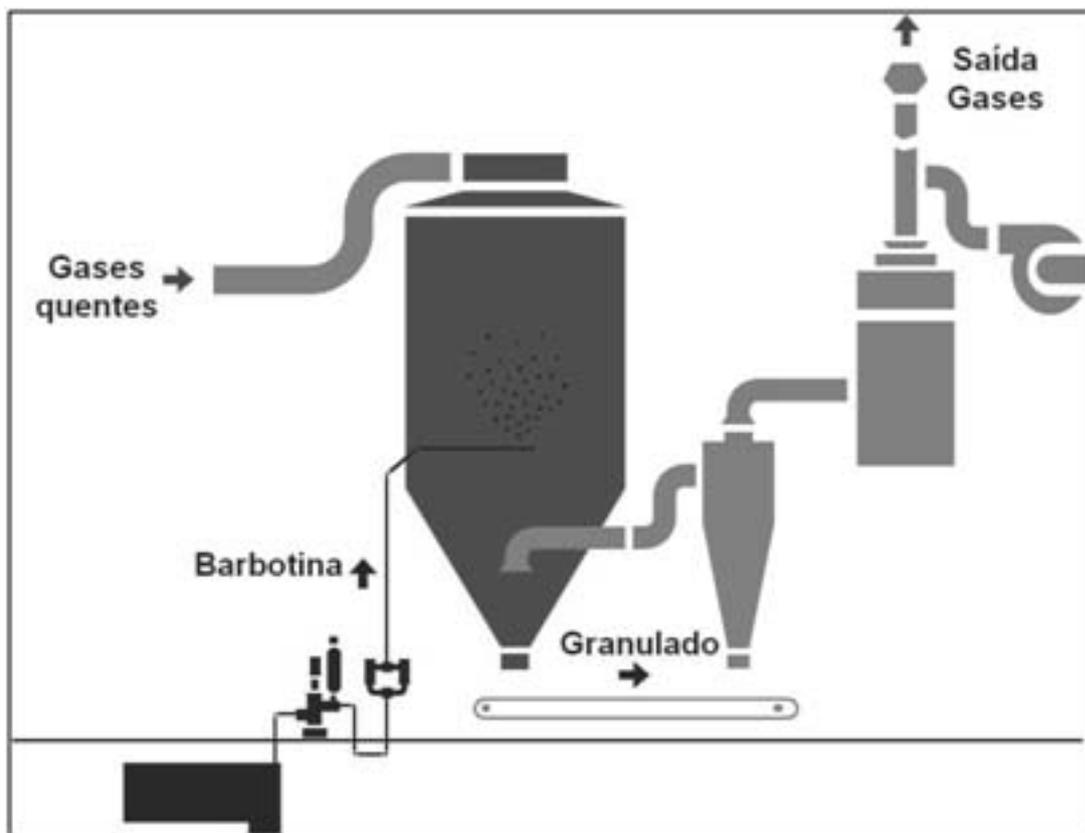


Figura 2.10 Representação de um atomizador spray dryer.

Além do formato, as distribuições de tamanhos dos grânulos atomizados também são determinantes para a fluidez das composições granulométricas obtidas e exercem influência durante a compactação dos suportes cerâmicos [62].

No caso do processo de fabricação por via seca, o material obtido é granulado em equipamentos umectadores que pulverizam água sob pressão sobre as partículas de argila, de tal maneira a obter teores de umidade para a prensagem compreendidos entre 8 e 11%. Estes conteúdos de umidade são

ajustados em função da natureza das massas utilizadas e das características das prensas utilizadas.

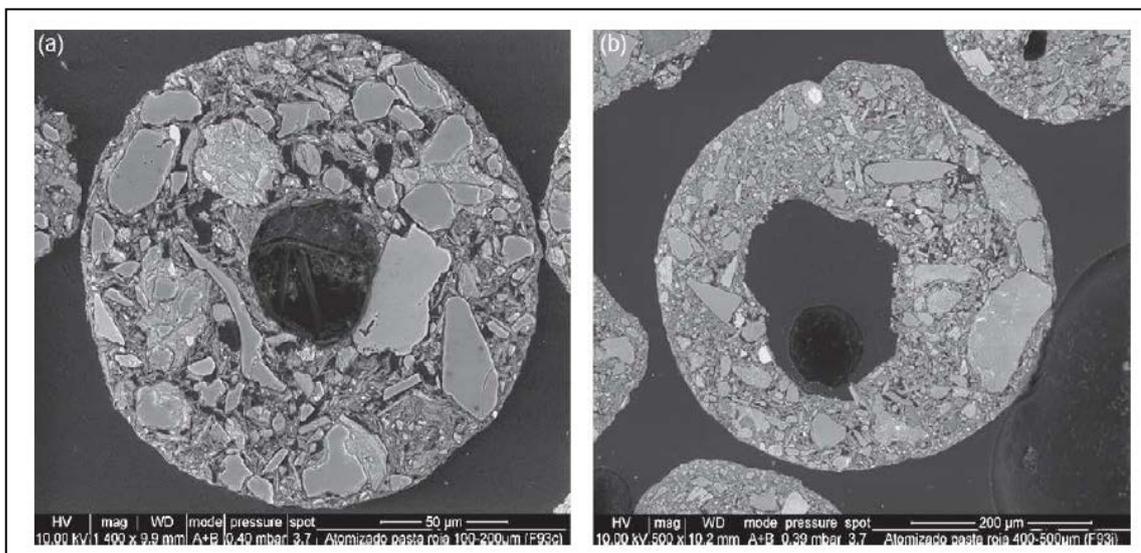


Figura 2.11 Imagens da seção transversal de grânulos atomizados [72].

Nestes granuladores, a água pulverizada é responsável pela aproximação das partículas, gerando inicialmente um núcleo de aglomeração de partículas [26]. As forças de capilaridade geradas mantêm o aglomerado coeso e a partir de então novas camadas de partículas ou de aglomerados de partículas se incorporam no núcleo original, fazendo com que os aglomerados aumentem de tamanhos. A Figura 2.12 representa esquematicamente os mecanismos descritos de nucleação e crescimento dos grânulos [26].

Evidentemente, a própria movimentação dos aglomerados durante o processo de granulação pode produzir a ruptura dos grânulos, em função do contato com as partes construtivas do equipamento ou em função dos choques entre os próprios grânulos. Por esta razão, a literatura [59] apresenta algumas alternativas para aumentar a resistência mecânica dos grânulos, tais como o uso de ligantes e a formação de pontes cristalinas que se formam entre os grânulos após a evaporação da água, em consequência da utilização de compostos solúveis em meio à massa.

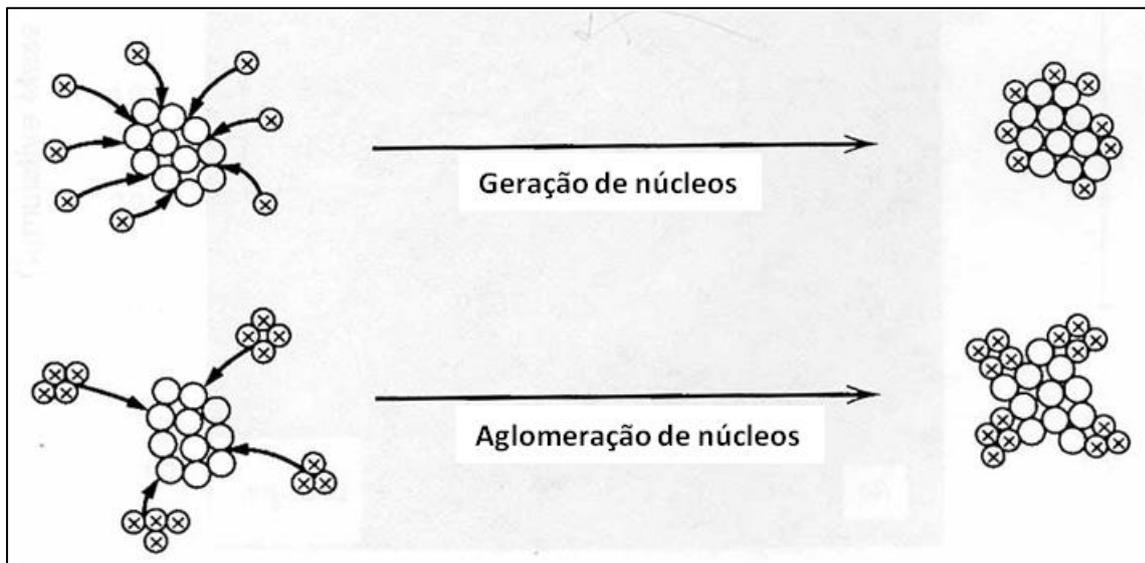


Figura 2.12 Nucleação e crescimento de grânulos [26].

Para a produção de grânulos a partir de massas moídas por via seca por meio dos processos descritos acima, existem diversos equipamentos de características construtivas distintas, que podem gerar grânulos de formatos e distribuições de tamanhos significativamente diferentes. Nasseti e colaboradores [63] publicaram extenso estudo a respeito do assunto, comparando o desempenho de granuladores de distintos fabricantes para a granulação de massas destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos. Os resultados dos trabalhos apresentados na literatura [64-65] sobre a utilização destes equipamentos indicam a possibilidade de produzir grânulos de características bastante similares aos grânulos atomizados e, conseqüentemente, revestimentos cerâmicos de boa qualidade.

As empresas brasileiras que produzem revestimentos cerâmicos pelo processo via seca utilizam, quase que em sua totalidade atualmente, granuladores denominados verticais, conforme indicado na Figura 2.13.

Nos granuladores verticais, a massa se movimenta da porção superior para a porção inferior do equipamento pela ação da força de gravidade. Simultaneamente, na porção central do mesmo, bicos pulverizadores introduzem controladamente gotículas de água sob pressão sobre a massa, que se encontra em movimentação por pás metálicas que giram em alta velocidade no centro do equipamento.



Figura 2.13 Vista externa de um granulador vertical utilizado para granulação de massas através do processo via seca.

Como alternativa para obter grânulos mais esféricos em relação aos granuladores verticais, a literatura aponta o sistema de microgranulação [66 – 68]. Desenvolvido na Europa no final dos anos 80, trata-se de um misturador e granulador rotativo de alta potência, que utiliza um sistema de movimentação do material em contracorrente com a movimentação da câmara do equipamento, conforme se verifica através da ilustração da Figura 2.14.

Neste tipo de equipamento, as matérias-primas são inicialmente homogêneas e a seguir realiza-se a adição de água durante períodos de tempo relativamente curtos (inferiores a 5 minutos). O conteúdo de água adicionado é elevado, entre 10 e 15% para garantir a formação de grânulos de morfologias regulares. Por meio da velocidade de rotação, do tempo de permanência da massa no interior do equipamento e da quantidade de água adicionada, consegue-se controlar as propriedades dos grânulos obtidos. Tendo em vista o elevado teor de água adicionado para a granulação,

normalmente se faz necessária a utilização de secadores do tipo leito fluidizado, que reduz a umidade da massa para o teor adequado para a prensagem. A literatura [64, 69] também apresenta estudos recentes com resultados favoráveis relacionados à utilização deste tipo de equipamento para a granulação de massas de revestimentos cerâmicos, ainda que as avaliações das características dos compactos obtidos não sejam muito aprofundadas.

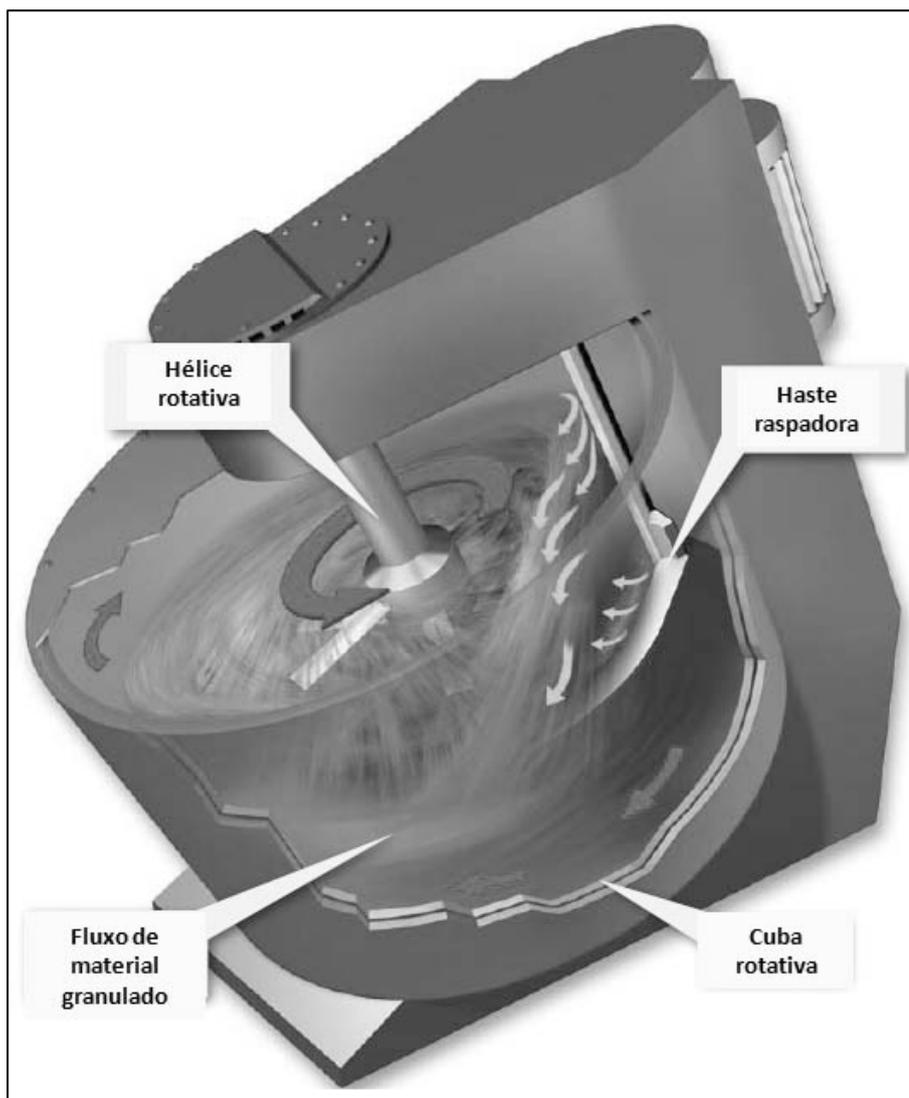


Figura 2.14 Representação esquemática de um equipamento utilizado para a microgranulação de massas cerâmicas.

Dentre as principais propriedades dos grânulos preparados para a prensagem, encontram-se a fluidez e as propriedades mecânicas.

A fluidez [70] é fundamental para garantir o preenchimento homogêneo dos estampos das prensas na operação de prensagem. Heterogeneidades nesta operação, decorrentes da baixa fluidez dos grânulos, tendem a gerar gradientes de densidade aparente nos corpos verdes, os quais causam diferenças de retração linear entre peças diferentes e dentro das mesmas peças durante a queima, produzindo defeitos de fabricação que afetam a precisão do formato [71] dos revestimentos cerâmicos, tais como calibres, trapézios, lunetas, etc.

A fluidez de pós depende fundamentalmente do atrito gerado nos pontos de contato entre os grânulos. Neste sentido, a redução do número de pontos de contato por unidade de volume deve ser almejada para maximizar a fluidez de massas cerâmicas granuladas. Por esta razão, a distribuição granulométrica e a morfologia dos grânulos devem ser vistas como características determinantes para a fluidez destes materiais. Quinteiro [70] concluiu que os grânulos de tamanhos intermediários (diâmetros entre 177 e 350 μm) presentes em composições industriais de massas atomizadas são aqueles que apresentam maior fluidez. Os grânulos finos apresentam fluidez mais baixa em virtude do maior número de pontos de contato entre os grânulos por unidade de volume. Por sua vez, os grânulos atomizados de diâmetros maiores geralmente apresentam menor esfericidade em relação aos tamanhos intermediários. A Figura 2.15 ilustra estes resultados e apresenta as imagens dos grânulos atomizados separados em faixas granulométricas.

A literatura aponta também para a importância da distribuição granulométrica de massas atomizadas sobre as propriedades mecânicas dos grânulos [62, 72]. Tendo em vista que a deformação plástica é o mecanismo através do qual ocorre o aumento de compacidade do compacto durante a operação de prensagem, é necessário que os grânulos sejam deformáveis. Nesse sentido, além da composição mineralógica, a distribuição granulométrica e a presença de grânulos maciços ou ocos tende a afetar a deformabilidade dos grânulos [73].

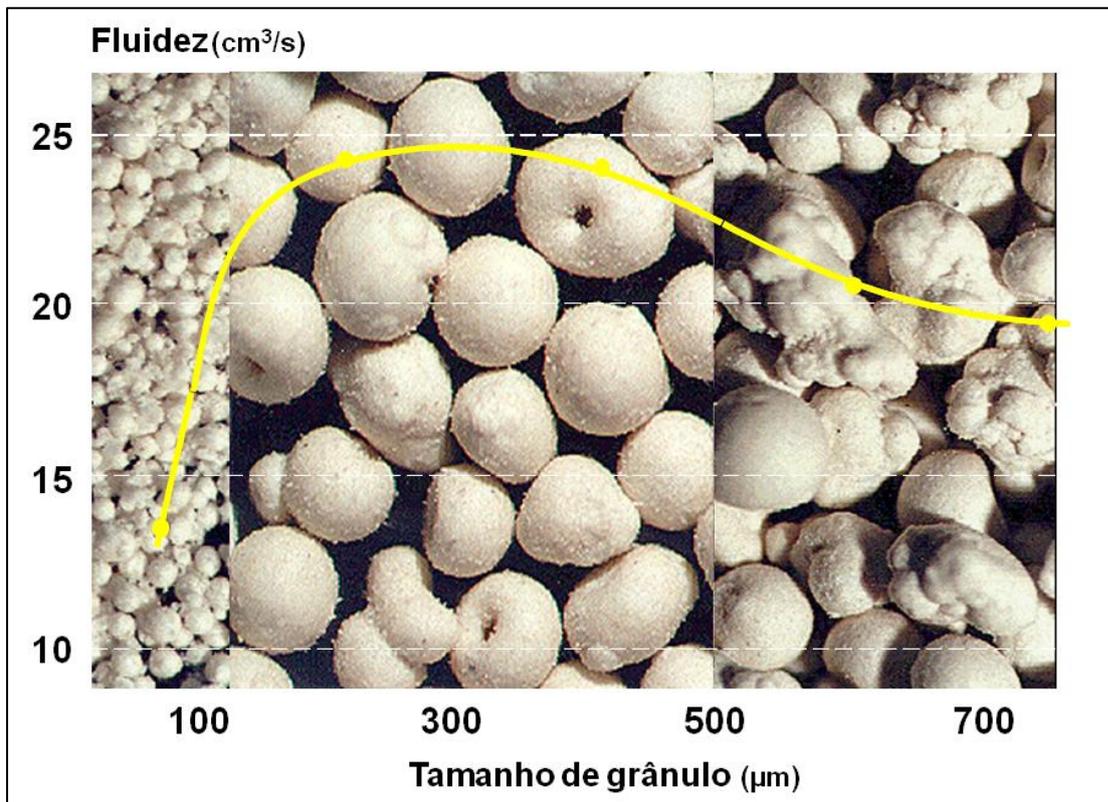


Figura 2.15 Efeitos dos tamanhos dos grânulos sobre a fluidez.

Dadas as diferenças de processamento destacadas entre as tecnologias de preparação de massas por via úmida e por via seca, são esperadas disparidades nas propriedades das massas preparadas pelos dois métodos.

Nasseti e Palmonari [74] realizaram estudo comparativo entre massas processadas a úmido e a seco para a fabricação de revestimentos cerâmicos vitrificados de suporte de cor de queima vermelha. Ainda que tenham sido evidenciadas algumas diferenças no comportamento antes da queima, os resultados indicam que é possível utilizar o processamento a seco sem prejuízos para a fabricação desta tipologia de produtos. Estudo anterior [75] indicou a importância da granulação das massas preparadas por via seca para a obtenção de comportamentos semelhantes aos das massas processadas por via úmida. No caso específico dos porcelanatos produzidos a partir de massas de cor de queima clara, não existem dados na literatura que apontem para a viabilidade do processamento para estes produtos, onde o grau de

densificação durante a queima é elevado e o suporte deve apresentar a cor de queima mais clara possível, por questões comerciais.

Convém ressaltar ainda que há evidências de que o processamento por via seca pode ser consideravelmente mais econômico do que o processamento por via úmida. A literatura [3] indica que a etapa de atomização representa cerca de 40% do consumo de energia térmica das indústrias brasileiras de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo de via úmida para a fabricação de revestimentos cerâmicos. Por sua vez, na fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca não se consome energia térmica para a preparação da massa.

CAPÍTULO 3. COMPARAÇÃO ENTRE MASSAS INDUSTRIAIS PREPARADAS POR VIA ÚMIDA E VIA SECA

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização comparativa realizada entre massas industriais destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos, preparadas pelas rotas via úmida e via seca. As massas foram coletadas em diferentes empresas nacionais e estrangeiras que se dispuseram a colaborar com o trabalho, fornecendo amostras representativas de suas massas destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos conformados por prensagem.

Foram coletadas amostras das massas após a moagem e a granulação e as mesmas foram caracterizadas comparativamente em laboratório para a identificação de suas principais diferenças. Os resultados obtidos foram de grande valia para a continuidade do projeto, pois uma vez identificadas as principais diferenças entre as massas industriais preparadas pelos dois processos, foi possível identificar algumas das principais variáveis a serem estudadas na sequência do trabalho, para avaliar a viabilidade da fabricação de porcelanatos por via seca.

3.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Esta etapa do trabalho foi realizada com os seguintes objetivos específicos, inseridos dentro do objetivo geral do projeto:

- Identificar as principais diferenças entre as características físico-químicas de massas industriais moídas por via úmida e por via seca;
- Avaliar as diferenças entre as características dos grânulos de massas industriais preparadas por atomização (via úmida) e por granulação de massas previamente moídas por via seca.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Seleção e coleta das amostras

Foram coletadas amostras de massas de revestimentos cerâmicos produzidas industrialmente por diferentes fabricantes para a realização desta etapa do trabalho. Para a seleção das amostras, foram contempladas três massas obtidas pelo processamento a úmido em empresas localizadas no estado de São Paulo e três massas preparadas por via seca em condições industriais (duas massas provenientes de empresas localizadas em Santa Gertrudes, SP e uma proveniente da Colômbia). As massas foram coletadas após a moagem e após a granulação e receberam as identificações apresentadas na Tabela 3.1.

As massas moídas por via úmida foram coletadas em forma de suspensão a partir dos tanques de armazenamento que antecedem o processo de atomização. Por sua vez, as massas moídas por via seca foram coletadas nas esteiras das saídas dos silos de armazenamento que conduzem as massas para o processo de granulação. As amostras das massas foram tomadas nas saídas dos silos que abastecem as prensas.

Tabela 3.1 Identificação das massas industriais coletadas.

Processo	Identificação	Descrição
Via úmida	VUM1, VUM2 e VUM3	Massas moídas por via úmida
	VUG1, VUG2 e VUG3	Massas moídas por via úmida e granuladas por atomização
Via seca	VSM1, VSM2 e VSM3	Massas moídas por via seca
	VSG1, VSG2 e VSG3	Massas moídas por via seca e granuladas por umectação

3.2.2 Caracterização comparativa das massas

Após a coleta, as amostras foram caracterizadas comparativamente em laboratório, com o objetivo de se detectar as principais diferenças decorrentes

da tecnologia de moagem e granulação utilizadas. As análises descritas a seguir foram empregadas para a caracterização comparativa.

3.2.2.1 Composições químicas

Determinada apenas com as amostras das massas moídas e não granuladas. As análises foram realizadas fazendo-se uso da técnica de fluorescência de raios X, a partir das amostras previamente desagregadas em almofariz até passagem completa pela peneira ABNT # 80 (abertura de 177 μm). Os óxidos dos seguintes elementos foram determinados quantitativamente, expressos na forma de % em peso: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, Mn, P e Ba. A perda ao fogo das amostras foi determinada por procedimento gravimétrico após calcinação a 1000°C.

3.2.2.2 Distribuições de tamanhos de partículas e grânulos

No caso das amostras moídas e não granuladas, as análises foram conduzidas com o objetivo de identificar a distribuição de tamanhos de partículas primárias. No caso das amostras granuladas, teve-se por objetivo determinar a distribuição de tamanhos dos aglomerados de partículas.

Para a realização destas análises, as amostras não granuladas (apenas moídas) foram previamente dispersas em água e defloculante (0,5% de tripolifosfato de sódio) e permaneceram em repouso por 24 horas para promover maior dispersão dos aglomerados. A seguir, as partículas foram classificadas por peneiramento a úmido, em uma bateria de peneiras de aberturas padronizadas (350, 250, 177, 125 e 63 μm) e as frações passantes analisadas quanto à distribuição de tamanhos de partículas por sedimentação. Para a análise das partículas menores que 63 μm foi utilizado um analisador de partículas Sedigraph 500D, fabricado pela Micromeritics. A distribuição de tamanhos de partículas das amostras foi estimada pela junção dos resultados das análises granulométricas por peneiramento a úmido com os resultados das análises das frações mais finas obtidas em analisador de partículas Sedigraph.

No caso das amostras granuladas, as análises foram realizadas somente por peneiramento a seco, empregando-se uma bateria de peneiras com as seguintes aberturas: 500, 250, 125 e 63 μm . Cerca de 100 g de cada amostra foi utilizada para a realização do ensaio, com a bateria de peneiras posicionada sobre um vibrador de peneiras durante 10 minutos.

3.2.2.3 Análise morfológica das partículas e grânulos

As frações granulométricas das amostras não granuladas separadas por peneiramento foram analisadas quanto à morfologia das partículas por meio de análises de microscopia ótica. Foram utilizadas as partículas retidas nas mesmas peneiras descritas no item 3.2.2.2

No caso das amostras granuladas, a análise foi realizada de maneira similar, não havendo necessidade de dispersão das amostras, tendo em vista que neste caso objetiva-se a análise morfológica dos aglomerados. Para complementar os resultados, amostras das massas granuladas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, depositadas em porta-amostras com fita adesiva condutiva. Para a realização destas análises foram selecionadas as amostras mais representativas do conjunto, com base nos resultados das análises granulométricas.

3.2.2.4 Fluidez, densidade de preenchimento e densidade de empacotamento

As amostras granuladas foram caracterizadas quanto à densidade aparente após preenchimento livre e após empacotamento em proveta. Os resultados destas análises foram utilizados para a determinação da fluidez, calculada indiretamente através do Índice de Hausner [70], tendo em vista que a fluidez das massas granuladas por umectação não podem ser determinadas por meio de testes de vazão, em função da baixa capacidade de escoamento. Tais caracterizações contemplaram apenas as massas granuladas,

considerando que estes parâmetros são particularmente importantes para o preenchimento dos estampos das prensas.

As análises foram realizadas mediante o emprego de uma proveta de vidro de 250 ml. A proveta utilizada fora previamente cortada na marca de 250 ml para permitir o preenchimento com um volume mais preciso e reproduzível.

Para a avaliação das densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E), posicionou-se a proveta sobre uma bancada isenta de vibrações e com o auxílio de um funil, realizou-se o preenchimento da proveta com as massas granuladas até a sua extremidade superior. A seguir, vedou-se a extremidade da proveta, golpeando a mesma sobre a bancada até que ocorresse a estabilização do volume, promovida pelo empacotamento dos grânulos. Conhecendo-se o volume inicial ($V_i = 250 \text{ cm}^3$) e obtendo-se o volume final (V_f) após o empacotamento, realizou-se a pesagem do material (m) contido no interior da proveta.

A partir dos procedimentos descritos, foram calculadas as densidades de preenchimento e empacotamento das massas granuladas, assim como Índice de Hausner (I.H.), fazendo-se uso das Equações 3.1 a 3.3.

$$\rho_P = \frac{m}{V_i} \quad (3.1)$$

$$\rho_E = \frac{m}{V_f} \quad (3.2)$$

$$I.H. = \frac{V_i}{V_f} \quad (3.3)$$

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Composições químicas

A Tabela 3.2 apresenta as composições químicas das seis massas envolvidas no estudo. Os resultados são expressos em % em peso na forma de óxidos e permitem a avaliação da natureza química das massas coletadas para a realização do trabalho.

Tabela 3.2 Composições químicas das massas envolvidas no estudo.

Óxidos	VUM1	VUM2	VUM3	VSM1	VSM2	VSM3
P.F. (%)	4,86	4,33	5,59	3,19	3,02	5,61
SiO ₂ (%)	68,26	70,43	68,02	69,03	68,94	66,86
Al ₂ O ₃ (%)	18,43	17,75	17,72	14,92	14,85	17,31
Fe ₂ O ₃ (%)	2,09	1,32	1,24	4,94	5,02	6,03
TiO ₂ (%)	0,88	0,55	0,42	0,63	0,61	0,91
CaO (%)	0,93	0,43	1,05	0,50	0,55	1,15
MgO (%)	1,68	0,88	1,50	1,73	1,68	0,77
Na ₂ O (%)	0,43	1,72	2,20	1,26	1,63	0,19
K ₂ O (%)	2,33	2,22	2,02	3,51	3,39	1,52
MnO (%)	0,01	-	-	-	0,03	0,10
P ₂ O ₅ (%)	0,02	0,06	0,02	0,16	0,18	0,09
BaO (%)	-	-	0,03	-	-	0,07

Os resultados apresentados na Tabela 3.1 evidenciam algumas diferenças do ponto de vista químico entre as massas caracterizadas. Observa-se que, de um modo geral, as massas utilizadas nos processos de via seca apresentam conteúdos de Fe₂O₃ mais elevados e razões SiO₂/Al₂O₃ mais altas em relação às massas preparadas por via úmida. Tais diferenças são motivadas pelas matérias-primas utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos através dos processos de fabricação estudados.

Em geral, os fabricantes de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo via seca, fazem uso de massas constituídas exclusivamente por argilas vermelhas. As massas VSM1 e VSM2, provenientes de fabricantes do pólo de Santa Gertrudes, apresentam composições químicas semelhantes entre si. Este resultado decorre do fato de que os fabricantes de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo via seca nesta região fazem uso de argilas da mesma formação geológica – a formação Corumbataí [4,5]. A massa VSM3, por sua vez, é uma massa preparada por via seca para a fabricação de revestimentos semi-porosos, proveniente de uma empresa instalada em outro país da América Latina. Em função do teor de Fe₂O₃, verifica-se que esta

massa também deve gerar um produto de cor vermelha. Contudo, apresenta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixa em relação às massas nacionais preparadas por via seca e teor de CaO ligeiramente mais elevado.

As massas coletadas dos fabricantes que utilizam o processo via úmida apresentam composições químicas com diferenças um pouco mais expressivas entre si. Todas elas se caracterizam, entretanto, por apresentarem menores conteúdos de Fe_2O_3 e relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixas em relação às massas utilizadas pelas empresas nacionais que utilizam a rota de preparação via seca, cujas composições são bastante similares.

É importante destacar que as características químicas das massas envolvidas nesta etapa do estudo não constituem o objeto principal de análise deste capítulo, tendo em vista que serão mais exploradas as diferenças físicas das massas industriais, que decorrem dos sistemas de preparação utilizados. Entretanto, o conhecimento prévio de suas composições químicas se faz necessário, tendo em vista que são comparadas as características físicas de massas que apresentam composições químicas e mineralógicas diferentes.

3.3.2. Distribuições de tamanhos de partículas e grânulos

A Figura 3.1 e a Tabela 3.3 apresentam os resultados das distribuições de tamanhos de partículas das seis massas incluídas no estudo. Evidentemente, para a comparação dos resultados deve-se levar em conta que as massas apresentam composições químico-mineralógicas distintas e que, em função disso, os resultados não dependem exclusivamente das características do processo de preparação de massas utilizado.

Ainda assim, analisando cautelosamente os resultados obtidos é possível verificar que, de uma forma geral, as massas preparadas por via seca – VSM1, VSM2 e VSM3 – apresentam elevada participação de partículas com diâmetros superiores a 100 μm , sendo que a presença de partículas destas dimensões é bastante inferior nas massas coletadas nas empresas que utilizam o processo via úmida. Em contrapartida, as frações de partículas com dimensões inferiores a 1,0 μm também são mais elevadas nas massas preparadas por via seca,

provavelmente em decorrência das composições mineralógicas destas massas, que são constituídas essencialmente por argilas [4], ao contrário das massas preparadas por via úmida que possuem maiores participações de minerais não-plásticos em suas composições.

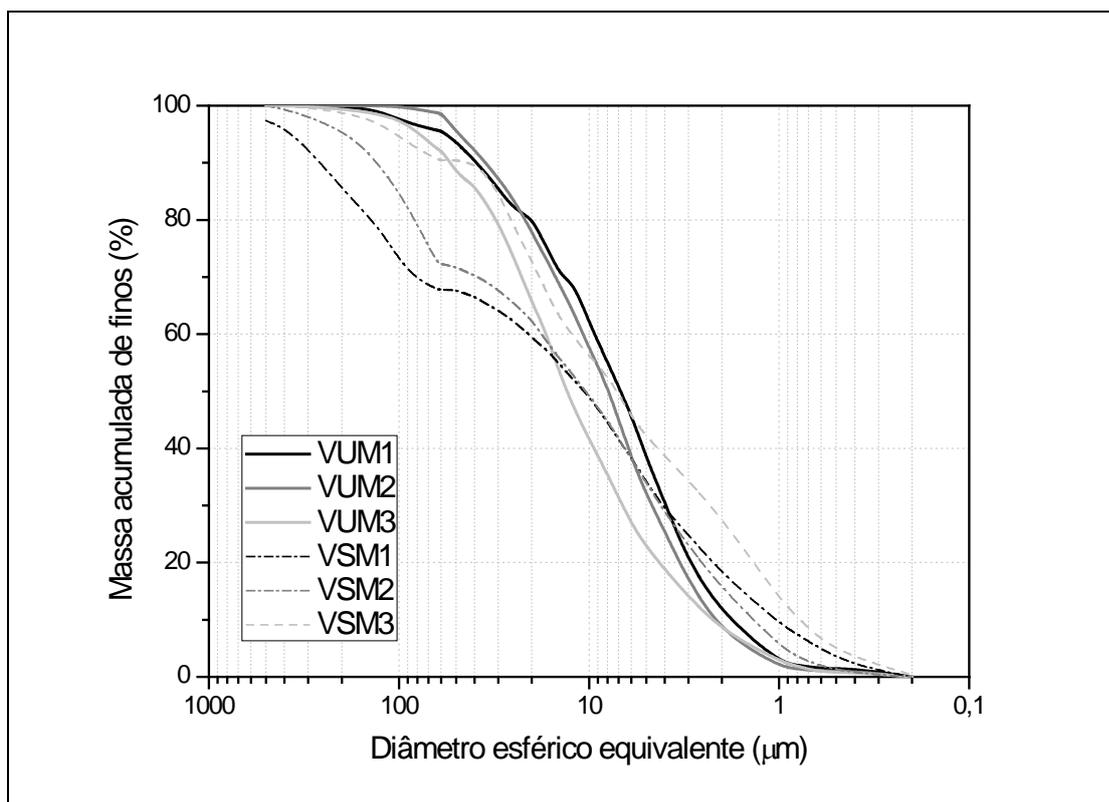


Figura 3.1 Distribuições de tamanhos de partículas das massas industriais.

Tabela 3.3 Parâmetros destacados das distribuições de tamanhos de partículas das massas industriais.

Processo	Amostras	D ₅₀ (µm)	% > 100 µm	% < 10 µm	% < 1 µm
Via úmida	VUM1	6,8	2,2	62,0	2,6
	VUM2	7,9	0,2	57,4	1,8
	VUM3	13,0	3,0	41,5	2,8
Via seca	VSM1	10,7	29,5	49,2	9,4
	VSM2	10,8	17,4	49,2	5,5
	VSM3	7,2	6,6	56,1	13,8

Deste modo, pode-se dizer que as massas preparadas por via seca apresentam distribuições de tamanhos de partículas mais largas que as massas preparadas por via úmida, ainda que os diâmetros médios de partículas (D_{50}) sejam muito semelhantes nas massas preparadas pelas duas rotas.

Convém destacar os resultados obtidos pela massa VSM3 que destoam dos resultados das demais massas industriais preparadas por via seca. Observa-se que esta massa apresenta a maior participação de partículas finas dentre as massas de via seca caracterizadas, com destaque para a baixa participação de partículas maiores que $100 \mu\text{m}$. Este resultado se deve ao fato de que esta massa VSM3 é uma massa preparada por uma indústria de revestimentos cerâmicos localizada fora do Brasil, que utiliza um sistema de moagem distinto em relação aos sistemas empregados nas indústrias nacionais para a preparação de massas por via seca. O sistema de moagem industrial da massa VSM3 é constituído por um britador seguido de um moinho a rolos, que consegue gerar granulometrias consideravelmente mais finas em relação ao tradicional sistema de moagem constituído por moinhos de martelos e pendulares, empregados nas fábricas brasileiras que produzem através do processo via seca.

Nas Figuras 3.2 a 3.4 são apresentados os resultados das análises de microscopia ótica realizadas com as partículas constituintes das massas moídas por via úmida e via seca. Tendo em vista a similaridade de resultados de algumas das massas envolvidas no estudo, são apresentadas apenas as imagens das partículas das massas VUM1 (via úmida), VSM1 (via seca) e VSM3 (via seca), para fins comparativos.

Os resultados obtidos através das análises de microscopia apresentados nas Figuras 3.2 a 3.4 confirmam os resultados das distribuições de tamanhos de partículas anteriormente descritos e ainda apontam para as maiores diferenças de intimidade de misturas das massas preparadas por via seca, o que pode ser verificado qualitativamente pela distribuição de cores das partículas presentes nas imagens. Das análises realizadas, nas frações mais grosseiras das massas, não é possível afirmar que existam diferenças

significativas de morfologia entre as partículas obtidas através dos distintos processos de moagem analisados.

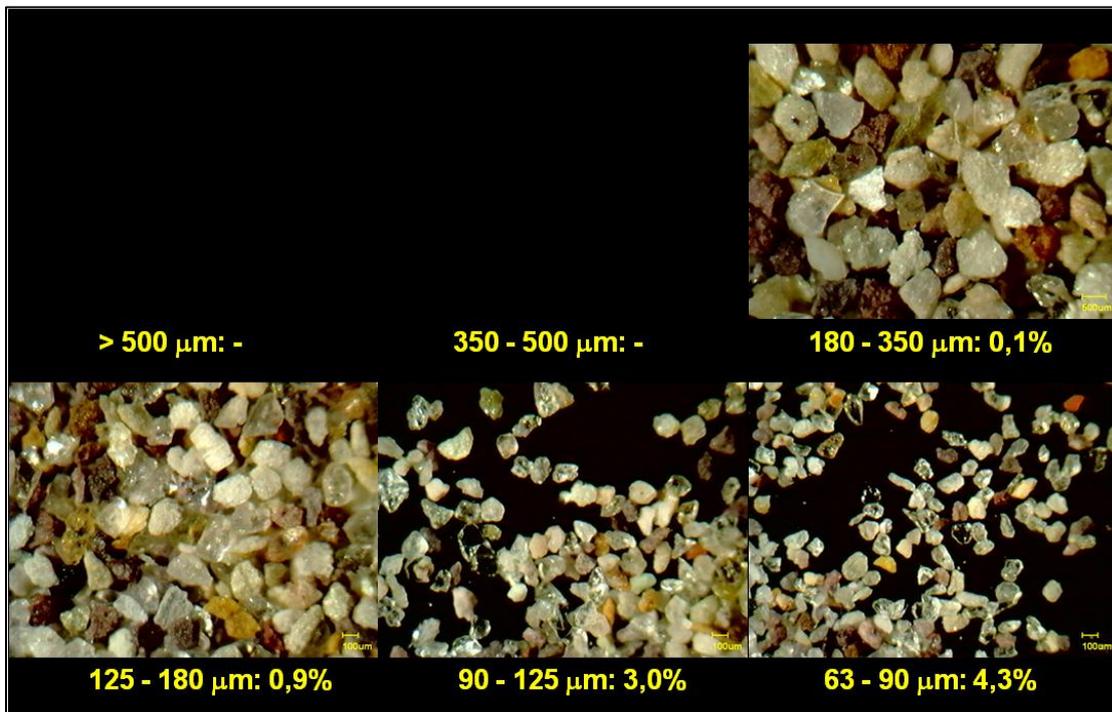


Figura 3.2 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VUM1.

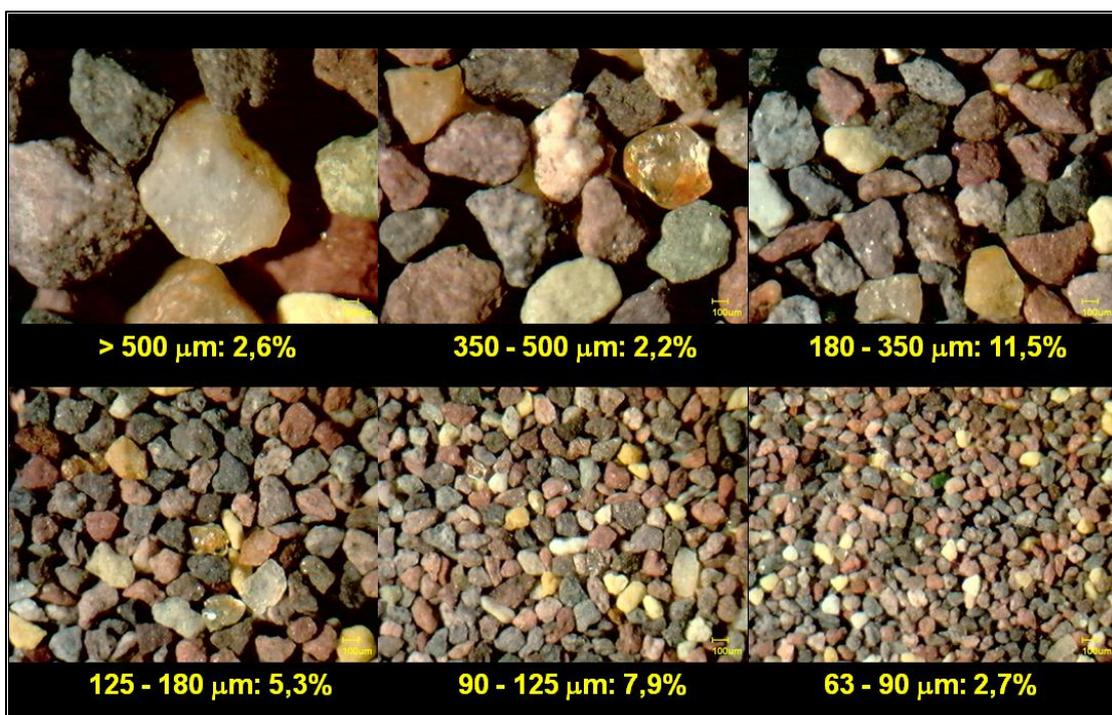


Figura 3.3 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VSM1.

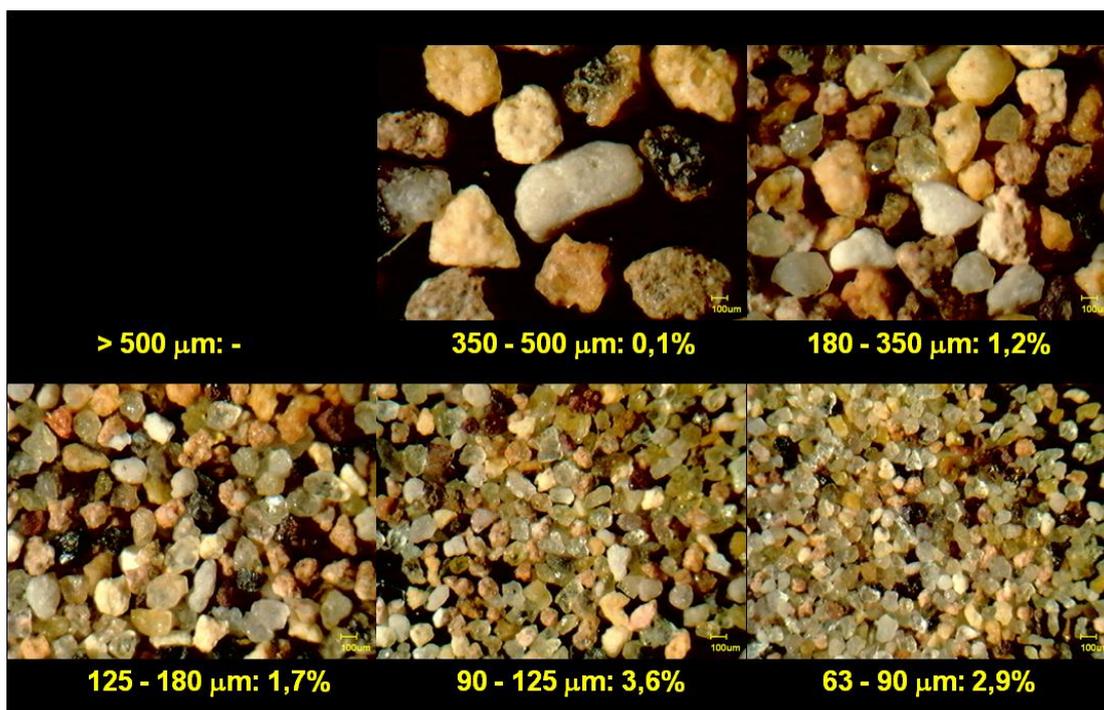


Figura 3.4 Imagens das partículas maiores que 63 μm da massa VSM3.

Nas Figuras 3.5 a 3.8 e na Tabela 3.4 são apresentados os resultados das mesmas análises realizadas com as massas industriais granuladas preparadas através dos processos via úmida e via seca envolvidas no estudo.

É possível verificar pelas análises granulométricas que as amostras atomizadas (VUG1, VUG2 e VUG3) apresentam distribuições de tamanhos de grânulos muito parecidas entre si e que, em geral, possuem grânulos de tamanhos maiores do que as amostras granuladas por via seca (VSG1, VSG2 e VSG3). Estes resultados podem ser facilmente observados nas curvas granulométricas apresentadas na Figura 3.5 e nos parâmetros destacados na Tabela 3.4. Nota-se que os diâmetros médios dos grânulos das massas atomizadas são maiores em relação aos diâmetros médios das massas granuladas por via seca. Entretanto, destaque ainda maior deve ser dado à considerável participação de grânulos com diâmetros inferiores a 125 μm nas massas preparadas por via seca. A presença destes grânulos é responsável pelo incremento do atrito entre os mesmos (por aumentar o número de pontos de contato) e debilita a fluidez [70] das massas granuladas por via seca.

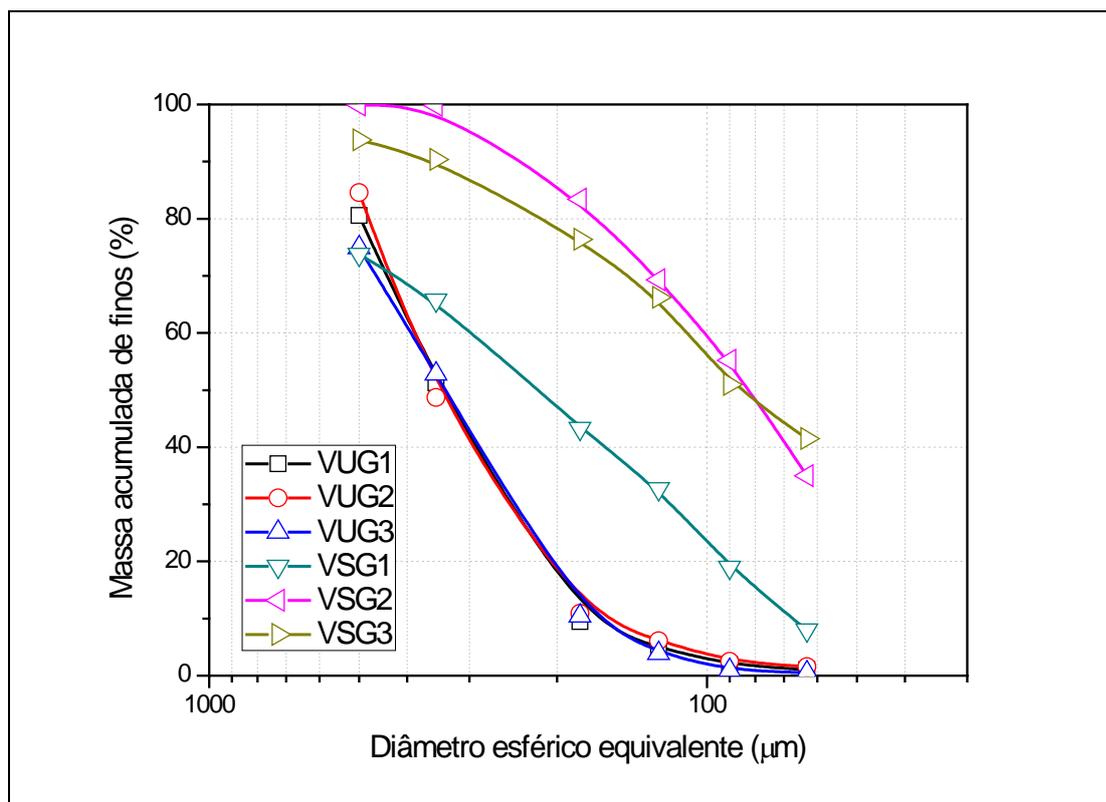


Figura 3.5 Distribuições de tamanhos dos grânulos das massas industriais.

Tabela 3.4 Parâmetros destacados das distribuições de tamanhos de grânulos.

Processo	Amostras	D ₅₀ (µm)	% > 500 µm	% < 125 µm
Via úmida	VUG1	339	19,5	4,9
	VUG2	340	15,4	6,1
	VUG3	343	25,1	3,9
Via seca	VSG1	221	26,2	32,8
	VSG2	82	0,1	69,3
	VSG3	85	6,2	66,2

Dentre as massas granuladas por via seca, observa-se uma dispersão maior entre os resultados obtidos. A massa VSG1 apresenta distribuição granulométrica mais grosseira em relação às outras duas massas granuladas por via seca, mas ainda assim, a presença de grânulos inferiores a 125 µm nesta amostra é muito elevada, em comparação com os valores encontrados nas massas atomizadas.

Nas Figuras 3.6 a 6.8 encontram-se as imagens obtidas por microscopia ótica dos grânulos das amostras VUG1, VSG1 e VSG3, que podem ser consideradas representativas do conjunto de amostras de massas industriais selecionado para esta etapa do trabalho. Além das diferenças de tamanhos, já detectadas nas análises granulométricas, as imagens obtidas por microscopia ótica indicam diferenças notáveis na morfologia dos grânulos. Os grânulos atomizados apresentam esfericidades consideravelmente maiores em relação aos grânulos das massas VSG1 e VSG3 (via seca), onde são observados formatos irregulares, que se afastam bastante dos formatos esféricos. Na amostra VSG1 (granulada por via seca), é possível notar que, ainda que exista uma elevada fração de grânulos de tamanhos maiores, nas frações de diâmetros inferiores a 125 μm são observados grânulos muito finos, aparentemente com aglomeração muito baixa e morfologia irregular. Os grânulos da amostra VSG3 possuem maior esfericidade que o da composição VSG1, especialmente nas frações mais finas.

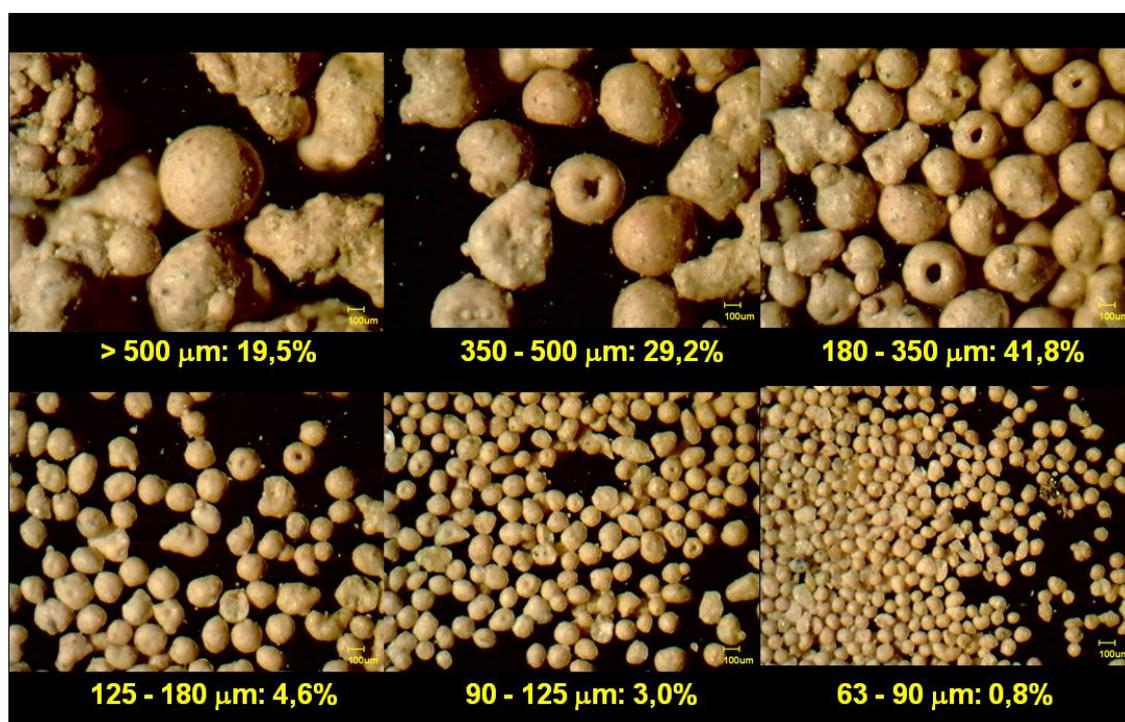


Figura 3.6 Imagens dos grânulos maiores que 63 μm da massa VUG1.

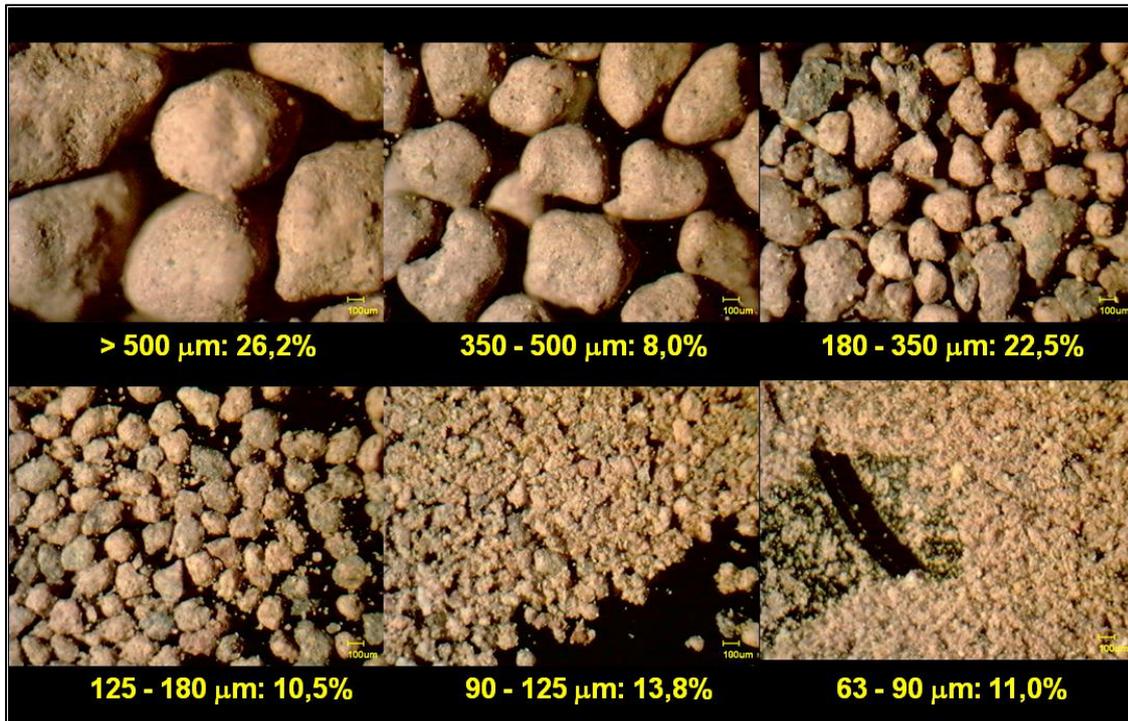


Figura 3.7 Imagens dos grânulos maiores que 63 µm da massa VSG1.

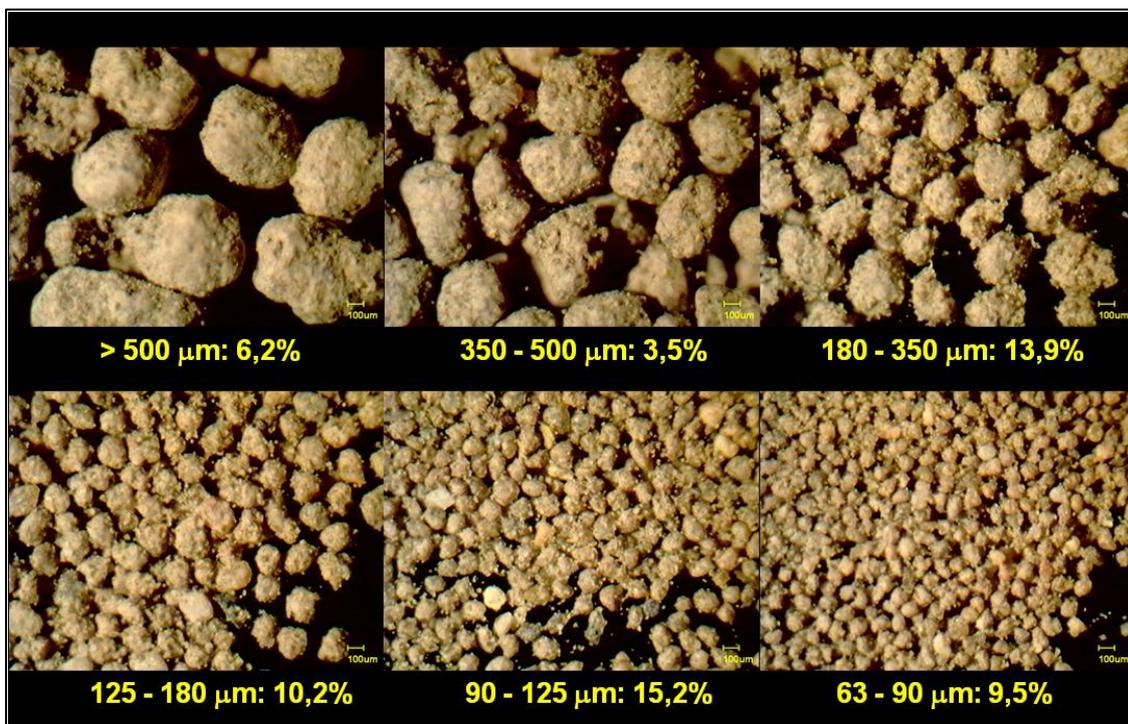


Figura 3.8 Imagens dos grânulos maiores que 63 µm da massa VSG3.

Para complementar os resultados, na Figura 3.9 são apresentadas imagens obtidas no MEV dos grânulos das amostras VUG1 e VSG3 – amostras granuladas por via úmida e via seca, respectivamente. Observa-se, além das diferenças de tamanho e morfologia acima discutidas, que os grânulos das massas atomizadas apresentam-se ocos, ao contrário dos grânulos das massas preparadas por via seca, os quais são sempre maciços. Estas disparidades são apontadas na literatura [72] e podem ser responsáveis por diferenças nas propriedades mecânicas dos grânulos. Convém destacar ainda que a presença de grânulos ocos nas massas atomizadas ocorre preferencialmente nas frações granulométricas mais grosseiras, ao passo que os grânulos finos são maciços e, conseqüentemente, menos deformáveis durante a operação de prensagem [70].

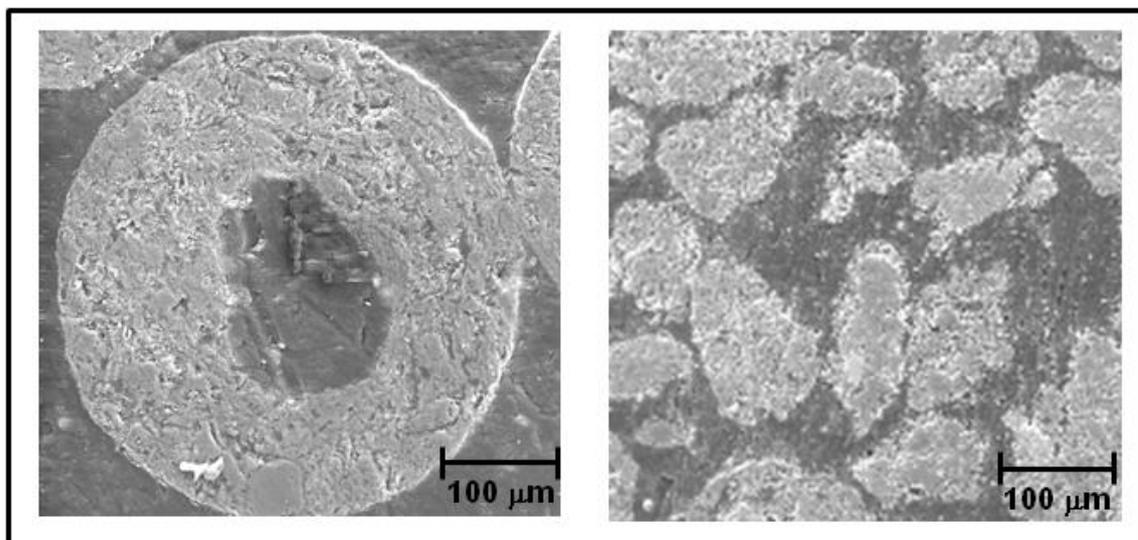


Figura 3.9 Imagens obtidas no MEV dos grânulos das amostras VUG1 (à esquerda) e VSG3 (à direita).

3.3.3 Fluidez, densidades de preenchimento e empacotamento

Os resultados das análises de densidade de preenchimento, densidade de empacotamento e índice de Hausner das massas granuladas encontram-se expressos na Tabela 3.5. O Índice de Hausner é uma medida indireta da fluidez de granulados e baseia-se no princípio de que os grânulos de elevada fluidez já

atingem elevados graus de empacotamento durante o preenchimento livre dos recipientes, de modo que as operações subsequentes de acomodação dos grânulos afetam de maneira pouco expressiva o empacotamento dos mesmos. Por sua vez, as composições granulométricas de baixa fluidez obtêm baixos graus de empacotamento durante o preenchimento livre e podem obter incrementos de empacotamento notáveis mediante operações de acomodação dos grânulos. Assim, a fluidez das composições granulométricas será tão mais elevada quanto mais próximos da unidade forem seus Índices de Hausner.

Tabela 3.5 Índice de Hausner (I.H.), densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E) das massas granuladas.

Processo	Amostras	I.H.	ρ_P (g/cm ³)	ρ_E (g/cm ³)
Via úmida	VUG1	1,115	1,00	1,11
	VUG2	1,145	1,02	1,17
	VUG3	1,160	1,03	1,19
Via seca	VSG1	1,326	0,95	1,25
	VSG2	1,422	0,96	1,37
	VSG3	1,248	1,14	1,42

A análise dos resultados indica genericamente que as massas preparadas através do processo via úmida apresentam fluidez mais elevadas e densidades de empacotamento mais baixas em relação às massas preparadas por via seca. Tais resultados podem ser analisados como reflexos diretos das distribuições granulométricas e das morfologias dos grânulos anteriormente analisadas. As massas atomizadas, por apresentarem distribuições granulométricas com maiores participações de grânulos grossos e principalmente por apresentarem grânulos mais esféricos, possuem fluidez mais elevadas, conforme detectado pelos Índices de Hausner, cujos valores se aproximam mais da unidade. Por outro lado, como estas mesmas massas apresentam curvas granulométricas mais estreitas em relação às massas granuladas por via seca, as densidades de empacotamento tendem a ser mais baixas. A elevada presença de grânulos de pequenas dimensões nas massas

via seca em conjunto com grânulos de tamanhos maiores são responsáveis pela maior densidade de empacotamento destas massas. Estes parâmetros devem ser considerados por atuarem como indicadores da quantidade de ar que permanece retido entre os grânulos na operação de carregamento dos estampos das prensas, podendo originar defeitos de fabricação como a laminação das peças, que decorrem da inclusão de bolsões de ar no interior das peças prensadas [76].

Dentre os resultados obtidos, deve-se destacar ainda o Índice de Hausner mais baixo obtido pelos grânulos da massa VSG3, quando comparado com as demais massas via seca caracterizadas. Este resultado decorre da maior esfericidade dos grânulos finos presentes nesta composição granulométrica.

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A caracterização comparativa das massas industriais coletadas permite que as seguintes conclusões sejam estabelecidas:

- As massas industriais utilizadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos através dos processos via úmida e via seca apresentam diferenças em suas composições químicas. As maiores diferenças estão nas concentrações de Fe_2O_3 e nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e decorrem da natureza das matérias-primas comumente empregadas nas massas destinadas a estes processos;
- As massas industriais preparadas por via seca no Brasil apresentam expressiva participação de partículas grosseiras (diâmetros superiores a $100 \mu\text{m}$), que não são encontradas nas massas industriais preparadas por via úmida;
- A presença significativa de partículas grosseiras nas massas preparadas por via seca é uma particularidade das condições de moagem praticadas pelos fabricantes brasileiros que utilizam este processo. Verificou-se através da massa VSM3 – massa industrial preparada por via seca em outro país da América Latina – que tamanhos de partículas

consideravelmente mais finos também podem ser obtidos através da moagem a seco, empregando-se equipamentos de moagens de características construtivas distintas;

- Não foram detectadas diferenças qualitativas importantes no formato das partículas constituintes das massas preparadas por via seca e via úmida. Entretanto, pode-se estimar qualitativamente que as massas preparadas por via seca tendem a apresentar menores intimidades de mistura que as massas preparadas por via úmida;
- As massas industriais granuladas por via seca apresentam grânulos com morfologias irregulares (menos esféricos em relação aos grânulos atomizados) e distribuições granulométricas com participações mais expressivas de finos (diâmetros inferiores a 125 μm). Em virtude destas características, a fluidez das massas granuladas por via seca é inferior em à fluidez das massas atomizadas;
- Os grânulos obtidos por via seca e via úmida diferem ainda com relação à estrutura interna, tendo em vista que os grânulos atomizados maiores se apresentam ocos (com cavidades internas), ao passo que os grânulos preparados por via seca são sempre maciços.

Considerando o objetivo geral do projeto, onde pretende-se discutir a viabilidade da fabricação de porcelanatos de boas características técnicas e estéticas através do processo via seca, os resultados obtidos nesta etapa do trabalho indicam que:

- As massas industriais preparadas atualmente pelo processo via seca são constituídas primordialmente por argilas de cor de queima vermelha, ricas em Fe_2O_3 . Para a fabricação de porcelanatos de elevado valor agregado, considera-se necessária a utilização de massas de cor de queima mais clara, que apresentem conteúdos de Fe_2O_3 mais baixos, de magnitudes semelhantes aos valores encontrados nas massas industriais preparadas através do processo via úmida caracterizadas nesta etapa do trabalho;

- Em vista da presença expressiva de partículas grosseiras após a moagem e de intimidades de misturas inferiores detectadas nas massas industriais preparadas por via seca, são previstas dificuldades para a obtenção de porcelanatos de boas propriedades técnicas por via seca, fazendo-se uso das condições de moagem atualmente utilizadas pelos fabricantes nacionais que empregam o processamento a seco. Neste sentido, as condições ideais de moagem devem ser estudadas para a fabricação de porcelanatos por via seca, considerando a influência desta etapa do processamento sobre as propriedades dos compactos verdes e especialmente sobre o processo de sinterização;
- A baixa fluidez dos grânulos das massas industriais preparadas por via seca também deve ser destacada como uma barreira para a obtenção de porcelanatos por este processo, tendo em vista que esta tipologia de produto deve apresentar alto grau de vitrificação e que atualmente são fabricados em formatos cada vez maiores. Neste sentido, considera-se importante a obtenção de grânulos de maior fluidez para favorecer o preenchimento homogêneo dos estampos das prensas e, conseqüentemente, gerar compactos verdes menos heterogêneos.

CAPÍTULO 4. EFEITOS DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS E DA INTIMIDADE DE MISTURA EM PORCELANATOS PREPARADOS POR VIA SECA

Tendo em vista as principais diferenças destacadas nas conclusões do capítulo anterior com relação às características das partículas das massas industriais preparadas por via úmida e por via seca, nesta etapa do trabalho foram determinados os efeitos dos tamanhos de partículas e da intimidade de mistura em massas de porcelanatos preparadas por via seca. Inicialmente foram realizados testes experimentais visando identificar isoladamente os efeitos destas duas variáveis e posteriormente foi realizado um estudo mais detalhado a respeito da influência dos tamanhos de partículas sobre as propriedades de porcelanatos de cor de queima clara, preparados a partir de massas moídas por via seca. Os resultados obtidos apontam para a importância da realização de ajustes nas condições de moagem de massas preparadas por via seca, para viabilizar a fabricação de porcelanatos através desta rota de preparação de massas.

4.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Os objetivos específicos estabelecidos para este capítulo foram:

- Avaliar isoladamente a influência da intimidade de mistura e dos tamanhos das partículas sobre as propriedades de massas de porcelanatos preparadas por via seca;
- Determinar as reduções de tamanhos de partículas necessárias na moagem a seco para a obtenção de porcelanatos de cor de queima clara e boas características técnicas;
- Identificar os ajustes necessários nos sistemas de moagem via seca atualmente utilizados no setor cerâmico brasileiro, de forma a viabilizar a preparação de massas de porcelanato por meio desta rota de processamento.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Tamanhos de partículas vs. Intimidade de mistura

Após a identificação das principais diferenças existentes entre as características das partículas e dos grânulos obtidos em processos industriais que utilizam as tecnologias via úmida e via seca, nesta etapa do trabalho foram avaliados os efeitos isolados de duas importantes variáveis que diferem entre as massas via úmida e via seca: os tamanhos das partículas e a intimidade de mistura dos componentes.

Para isso, foi preparada em laboratório uma composição típica de porcelanato esmaltado de cor de queima clara, utilizando as tecnologias via úmida e via seca. Foram selecionadas as matérias-primas tipicamente utilizadas em massas de porcelanato a partir de um conjunto de matérias-primas disponíveis. As matérias-primas foram caracterizadas com relação à composição química por fluorescência de raios X e a seguir definiu-se a composição da massa, conforme indicação da Tabela 4.1.

As condições de preparação das massas em laboratório foram definidas de forma a reproduzir ao máximo as características das partículas e grânulos encontradas nas massas industriais, tendo por base os resultados obtidos com a caracterização anteriormente descrita no Capítulo 3.

Sendo assim, a massa com a composição descrita na Tabela 4.1 foi preparada por via úmida empregando moagem em moinho de bolas de laboratório com adição de 55% de água e 0,5% de silicato de sódio sobre a massa seca até obtenção de teor de resíduo de 5,0% em peneira ABNT #230 (abertura de 63 μm).

A mesma massa também foi preparada por via seca, com a moagem realizada em moinho de martelos de laboratório, seguida da posterior desagregação em almofariz até passagem completa pela peneira ABNT #45 (abertura de 350 μm).

Adicionalmente, uma massa de mesma composição foi preparada por uma rota denominada via mista, através da qual as matérias-primas foram

moídas individualmente por via úmida e homogeneizadas por via seca. A moagem individual das matérias-primas por via úmida foi realizada nas mesmas condições descritas anteriormente para a moagem da massa por via úmida. Após a dosagem das matérias-primas na proporção devida, a homogeneização do material já moído foi realizada manualmente, sem adição de água.

A preparação das massas nestas condições permitiu uma avaliação isolada da influência dos efeitos dos tamanhos de partículas e da intimidade de mistura das matérias-primas sobre o comportamento das massas, tendo em vista que a composição preparada pela via mista foi planejada para obter a distribuição de tamanhos de partículas da massa preparada por via úmida, porém com a intimidade de mistura da massa preparada por via seca.

Tabela 4.1 Composição da massa preparada pelas três rotas de processamento.

Matérias-primas	% peso
Argila 1	19,6
Argila 2	3,5
Argila 3	4,7
Feldspato	23,4
Filito 1	28,1
Filito 2	13,2
Talco	7,5

Em resumo, nesta etapa do trabalho, as três massas abaixo descritas foram preparadas e posteriormente caracterizadas comparativamente:

- Via úmida: moagem a úmido em moinho de bolas até obtenção de 95% das partículas com diâmetro inferior a 63 μm ;
- Via seca: moagem a seco até obtenção de 100% das partículas com diâmetro inferior a 350 μm ;
- Via mista: moagem a úmido individual das matérias-primas em moinho de bolas até obtenção de 95% das partículas com diâmetro inferior a 63

μm . A seguir as suspensões das matérias-primas foram secas, dosadas para gerar a mesma composição das outras duas massas e misturadas manualmente por via seca.

Após a moagem, todas as massas foram granuladas em peneiras de laboratório com 7,0% de umidade, forçando a passagem dos aglomerados obtidos por peneiras com aberturas de 1,0 mm de diâmetro. As massas granuladas repousaram por 24 horas para a homogeneização da umidade utilizada para a granulação e posteriormente foram caracterizadas através das seguintes análises.

4.2.1.1 Distribuições de tamanhos de partículas

Realizada através da técnica de sedimentação, em equipamento analisador de partículas Sedigraph 5000d, com os resultados complementados através de análises de peneiramento a úmido, de maneira análoga a descrição apresentada no item 3.2.2.2.

4.2.1.2 Diagramas de compactação

O comportamento das massas durante a compactação foi avaliado mediante a prensagem de corpos de prova em prensa hidráulica de laboratório. Empregou-se para a realização dos testes um molde metálico para gerar corpos de prova de dimensões aproximadas $60 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$. A pressão de compactação das massas foi variada mediante a aplicação de diferentes forças de prensagem até a obtenção de corpos de prova de mesma densidade aparente a partir das três massas anteriormente descritas. A densidade aparente foi calculada com a determinação geométrica do volume, nos corpos de prova secos a 110°C para a eliminação da umidade utilizada para a conformação.

4.2.1.3 Módulos de ruptura à flexão após secagem

Os corpos de prova obtidos a partir de pressões variáveis para a obtenção de mesma densidade aparente nas três massas foram caracterizados mecanicamente através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro Nannetti CC-96-2006. Após a prensagem, os mesmos foram secos em estufa elétrica a 110°C até peso constante. Após a retirada da estufa, foram acondicionados em dessecador e os testes mecânicos realizados à temperatura ambiente. O módulo de ruptura à flexão após secagem (MRF) das massas foi então calculado fazendo-se uso da Equação 4.1, onde F é a carga aplicada até a ruptura dos corpos de prova, L é a distância entre os apoios, b é a largura dos corpos de prova e h é a espessura dos mesmos.

$$MRF = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4.1)$$

4.2.1.4 Curvas de gresificação

O comportamento das massas durante a queima foi avaliado por meio da determinação da variação da absorção de água e da retração linear de queima em distintas temperaturas de sinterização. As queimas foram realizadas em forno Maitec FSQC-1300 em ciclos de queima com duração total aproximada de 45 minutos, com taxas de aquecimento de 50°C/min, 5 minutos na temperatura máxima do ciclo de queima e resfriamento forçado 50°C/min. Para conferir maior comparabilidade aos resultados, a densidade aparente dos corpos de prova antes da queima foi fixada, sendo necessário empregar diferentes pressões de compactação em cada uma das massas. Os corpos de prova foram previamente secos em estufa elétrica a 110°C para a realização das queimas.

A determinação da absorção de água dos corpos de prova foi realizada de acordo com o procedimento descrito pela norma NBR 13.818, onde se determina o ganho de massa percentual dos corpos de prova após um período de 2 horas de imersão em água fervente. A retração linear de queima foi

determinada geometricamente no sentido do comprimento dos corpos de prova com auxílio de um paquímetro com precisão de 0,01 mm.

Os valores de absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq) foram obtidos a partir das Equações 4.2 e 4.3, onde Ms é a massa dos corpos de prova secos após a queima, Mu é a massa dos mesmos após 2 h de imersão em água fervente, Cs é o comprimento dos corpos de prova antes da queima e Cq é o comprimento após queima.

$$AA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} 100 \quad (4.2)$$

$$RLq (\%) = \frac{C_s - C_q}{C_s} 100 \quad (4.3)$$

4.2.2 Efeitos dos tamanhos de partículas

A mesma massa utilizada na etapa anterior do trabalho (Tabela 4.1) foi preparada em laboratório por moagem a seco em distintas granulometrias. A moagem foi realizada em moinho de martelos e auxiliada por almofariz e pistilo, de forma a produzir as seguintes condições a partir da mesma composição química:

- Via seca < 350 μm : 100% passante em peneira ABNT #45 (abertura de 350 μm);
- Via seca < 180 μm : 100% passante em peneira ABNT #80 (abertura de 180 μm);
- Via seca < 105 μm : 100% passante em peneira ABNT #140 (abertura de 105 μm);
- Via seca < 63 μm : 100% passante em peneira ABNT #230 (abertura de 63 μm).

Para fins comparativos, a massa de mesma composição química preparada por via úmida em moinho de bolas com 55% de água foi moída até obter resíduo de 5,0% em peneira ABNT #230 (abertura de 63 μm) e também caracterizada comparativamente.

As distribuições de tamanhos de partículas de cada uma destas massas foram caracterizadas por sedimentometria de raios X e peneiramento a úmido, de acordo com os procedimentos já descritos no item 3.2.2.2.

A seguir, o comportamento destas massas foi avaliado por meio de corpos de prova prensados com pressão de compactação variável de forma a obter densidade aparente fixa após secagem ($D_{ap} = 1,90 \text{ g/cm}^3$) em todas as massas. Os procedimentos empregados para a prensagem e determinação da densidade aparente após secagem dos corpos de prova foram os mesmos anteriormente apresentados nos itens 4.2.1.2 e 4.2.1.3.

Os corpos de prova obtidos com as mesmas densidades aparentes após secagem foram queimados em distintas temperaturas para a obtenção dos diagramas de gresificação. A metodologia utilizada para esta análise encontra-se descrita em detalhes no item 4.2.1.4.

Para complementar a análise da influência da distribuição de tamanhos de partículas das massas moídas por via seca sobre as características da massa de porcelanato moída a seco, foram avaliados a seguir o módulo de ruptura à flexão, o coeficiente de expansão térmica e o índice de piroplasticidade destas massas, queimadas em suas respectivas temperaturas de máxima densificação, determinadas a partir das curvas de gresificação. Os procedimentos utilizados nestas análises são descritos a seguir.

4.2.2.1 Módulos de ruptura à flexão após queima

Os corpos de prova queimados na temperatura de máxima densificação das massas foram caracterizados quanto ao módulo de ruptura à flexão através do ensaio de flexão em três pontos, em flexímetro Nannetti CC-96-2006. As condições dos ensaios foram as mesmas apontadas no item 4.2.1.3, com a diferença de que neste caso foram utilizados corpos de prova queimados das diferentes massas envolvidas nesta etapa do trabalho.

4.2.2.2 Coeficientes de expansão térmica linear

Os coeficientes de expansão térmica foram determinados em corpos de prova de dimensões 50 x 10 x 5 mm³, previamente queimados na temperatura de máxima densificação de cada massa. As análises dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000 com velocidade de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 1000°C. Para a análise dos resultados foram utilizados os coeficientes de expansão térmica (α_{25-325}), calculados no intervalo de temperaturas compreendido entre 25 e 325°C, através da Equação 4.4. Nesta equação, ΔL corresponde à diferença detectada no comprimento da amostra no intervalo de temperaturas da análise e L_0 é o comprimento do corpo de prova a 25°C.

$$\alpha_{25-325} = \frac{\Delta L}{300 L_0} \quad (4.4)$$

4.2.2.3 Índices de piroplasticidade

Corpos de prova de 100 x 10 x 5 mm³ foram prensados em prensa hidráulica com as mesmas pressões de compactação anteriormente determinadas para a obtenção de densidades aparentes após secagem de 1,90 g/cm³ em cada uma das massas. Os corpos de prova foram secos em estufa elétrica e queimados na temperatura de máxima densificação de cada massa determinada através das curvas de gresificação. A queima foi realizada sobre dois apoios refratários distantes entre si por 80 mm, conforme ilustrado pela Figura 4.1. O índice de piroplasticidade (IP) foi determinado após a queima levando-se em consideração, além da distância entre os apoios (L), a espessura do corpo de prova (h) e a flecha de curvatura (S), sendo esta última determinada geometricamente com auxílio de um paquímetro com precisão de 0,01 mm. A Equação 4.5 foi utilizada para o cálculo do IP das massas.

$$IP = \frac{4 S h^2}{3 L^4} \quad (4.5)$$

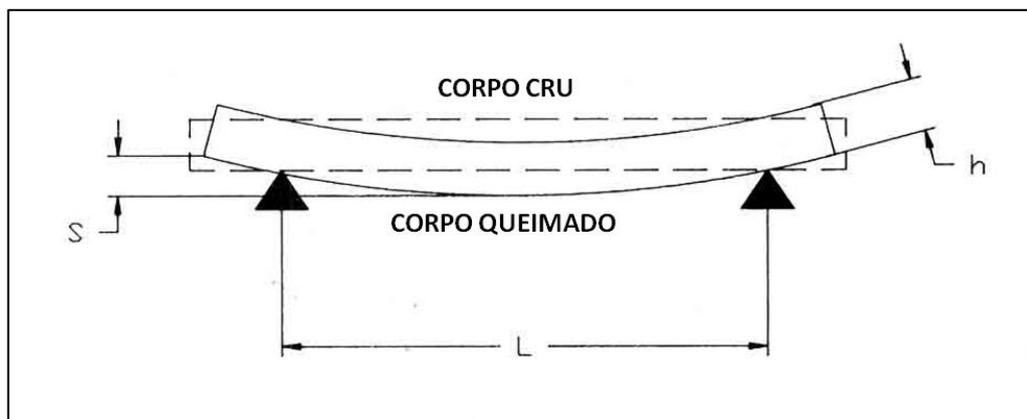


Figura 4.1 Representação esquemática da determinação do índice de piroplasticidade.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1 Tamanhos de partículas vs. Intimidade de mistura

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados das análises químicas das matérias-primas utilizadas para a formulação das massas de mesma composição química, a partir das rotas denominadas via úmida, via seca e via mista. Destaca-se que foram usadas matérias-primas tipicamente empregadas em massas de porcelanato preparadas por via úmida: (argilas de caráter caulínítico, feldspato sódico, filitos e talco para compor a massa). Tendo em vista que o trabalho visa o desenvolvimento de produtos de cor de queima clara, as matérias-primas utilizadas apresentam baixos teores de elementos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2). As argilas utilizadas apresentam diferenças importantes nos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Os filitos, por sua vez, diferem entre si especialmente nos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O .

Na Tabela 4.3, encontra-se a composição química da massa utilizada no trabalho, estimada a partir das análises químicas das matérias-primas e da proporção em peso entre as mesmas, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 Análises químicas das matérias-primas utilizadas nas massas.

Óxidos	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Feldspato	Filito 1	Filito 2	Talco
P.F. (%)	11,25	8,05	2,61	0,38	2,62	3,76	7,34
SiO ₂ (%)	56,53	71,29	54,55	75,50	78,68	64,77	53,20
Al ₂ O ₃ (%)	28,74	15,90	28,23	15,76	12,12	19,26	8,39
Fe ₂ O ₃ (%)	1,13	1,27	0,69	0,20	0,58	3,41	4,84
TiO ₂ (%)	1,54	1,08	0,12	0,04	0,56	1,75	0,45
CaO (%)	0,05	0,23	7,41	0,37	0,02	0,03	1,81
MgO (%)	0,13	0,19	0,45	0,06	1,62	1,14	22,55
Na ₂ O (%)	0,04	0,05	4,53	6,03	0,05	0,07	0,18
K ₂ O (%)	0,48	1,68	1,32	1,42	3,61	5,54	0,05
MnO (%)	-	-	-	0,11	-	-	0,15
P ₂ O ₅ (%)	0,04	0,07	0,04	0,13	0,04	0,06	1,00
BaO (%)	0,03	0,10	0,03	-	0,10	0,09	-

Tabela 4.3 Análise química estimada da massa preparada.

Óxidos	Massa
P.F. (%)	4,48
SiO ₂ (%)	68,45
Al ₂ O ₃ (%)	17,78
Fe ₂ O ₃ (%)	1,32
TiO ₂ (%)	0,78
CaO (%)	0,60
MgO (%)	2,36
Na ₂ O (%)	1,67
K ₂ O (%)	2,30
MnO (%)	0,04
P ₂ O ₅ (%)	0,14
BaO (%)	0,05

A Figura 4.2 apresenta as curvas de distribuição de tamanhos de partículas das massas de porcelanato de mesma composição química preparadas através das três rotas anteriormente descritas.

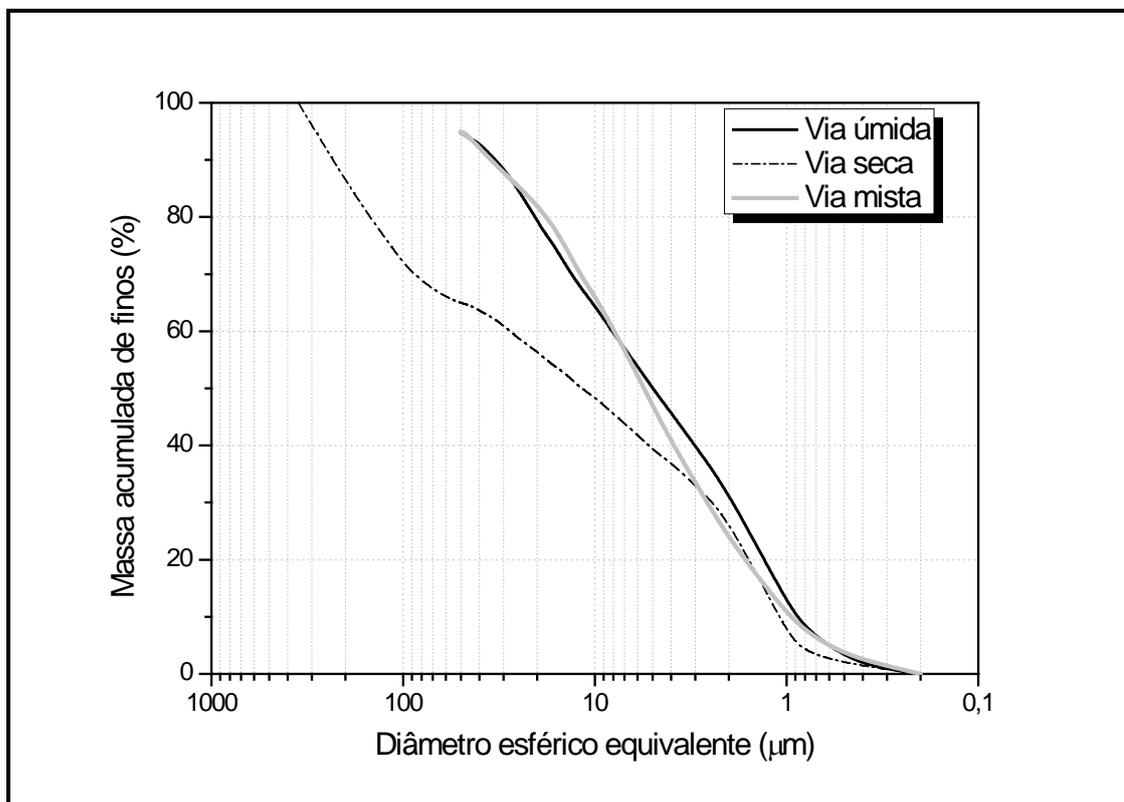


Figura 4.2 Distribuições de tamanhos de partículas das massas.

Como esperado, as massas preparadas pelas vias úmida e mista apresentam distribuições de tamanhos de partículas muito semelhantes, tendo em vista que foram moídas pelo mesmo processo, com a única diferença que as matérias-primas foram moídas individualmente no caso da massa denominada via mista. A massa preparada por via seca, por sua vez, apresenta distribuição de tamanho de partículas consideravelmente mais larga, com participação bem mais expressiva de partículas de diâmetros maiores, reproduzindo de maneira fiel as distribuições de tamanhos de partículas de massas industriais preparadas por via seca caracterizadas na etapa anterior do trabalho. Através destes procedimentos utilizados para a preparação das massas, é possível avaliar isoladamente os efeitos dos tamanhos de partículas

e das intimidades de misturas, que representam as principais diferenças entre as massas industriais moídas por via seca e via úmida, no que diz respeito às características de suas partículas primárias.

Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados das análises realizadas com os corpos de prova prensados sob pressões de compactação variáveis, buscando obter densidades aparentes similares nas três composições envolvidas nesta etapa do estudo. São apresentadas as pressões de compactação utilizadas, as densidades aparentes obtidas nos corpos de prova e os módulos de ruptura à flexão obtidos nos corpos de prova após secagem a 110°C.

Tabela 4.4 Características dos corpos de prova antes da queima.

Composições	Pressão de compactação (Kgf/cm²)	Densidade aparente (g/cm³)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)
Via úmida	380	1,95 ± 0,01	2,0 ± 0,3
Via seca	200	1,97 ± 0,01	0,6 ± 0,2
Via mista	400	1,94 ± 0,01	1,4 ± 0,2

Como pode ser verificado, as massas apresentam diferentes comportamentos durante a prensagem. A massa preparada por via seca necessita de pressões de compactação muito mais baixas para obter a mesma densidade aparente das outras duas massas. Entretanto, o módulo de ruptura à flexão desta mesma massa é mais baixo em relação às demais, mesmo apresentando volume de poros de mesma magnitude.

Por sua vez, a massa denominada via mista apresenta comportamento mais parecido com o comportamento da massa via úmida, cabendo destacar a necessidade de pressões de compactações ligeiramente mais altas para a obtenção da mesma densidade aparente da via úmida e o módulo de ruptura à flexão após secagem mais baixo.

Os resultados obtidos podem ser explicados com base nas distribuições de tamanhos de partículas das massas e em suas intimidades de misturas. A massa via seca apresenta o melhor empacotamento em função de sua

distribuição de tamanhos de partículas mais larga, a qual favorece a redução dos espaços vazios entre as partículas durante a prensagem [11, 77]. Por esta razão, obtém densidades aparentes elevadas sob baixas pressões de compactação. A massa via mista, provavelmente em virtude da intimidade de mistura mais baixa em relação à massa via úmida, necessita de pressões um pouco mais altas para obter a mesma densidade aparente. A baixa intimidade de mistura desta massa pode dificultar o empacotamento das partículas, tendo em vista que é possível que apresente aglomerados de partículas de tamanhos similares que impedem que as partículas mais finas das argilas penetrem nos espaços vazios deixados entre as partículas maiores.

Para compreender os resultados do teste de resistência mecânica à flexão é preciso considerar a equação de Griffith, que explica o comportamento mecânico de materiais frágeis [6]. Segundo Griffith, além do volume de poros, o tamanho do maior defeito na microestrutura de corpos frágeis exerce considerável influência sobre a tensão de ruptura destes materiais. Neste sentido, a massa via seca, ainda que possua volume de poros ligeiramente inferior às outras duas massas, certamente apresenta poros maiores em sua microestrutura verde, em consequência da elevada participação de partículas grosseiras em sua composição. Dada a elevada intimidade de mistura e os reduzidos tamanhos de partículas da massa via úmida, esta amostra deve apresentar a microestrutura verde mais homogênea e com poros de menores dimensões, de modo a apresentar comportamento mecânico superior.

O comportamento durante a queima das três massas envolvidas no estudo foi avaliado mediante o levantamento dos diagramas de absorção de água e retração linear em função da temperatura de queima, expressos nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente. Estes diagramas fornecem importantes informações a respeito do processo de vitrificação das massas durante a sinterização. O aumento da temperatura de queima gera a formação de fases líquidas em virtude da fusão progressiva de alguns dos minerais presentes na composição. As fases líquidas formadas são responsáveis pela redução da porosidade aparente e pelo aumento da retração linear de queima do produto, motivada por forças de capilaridade. [78, 79].

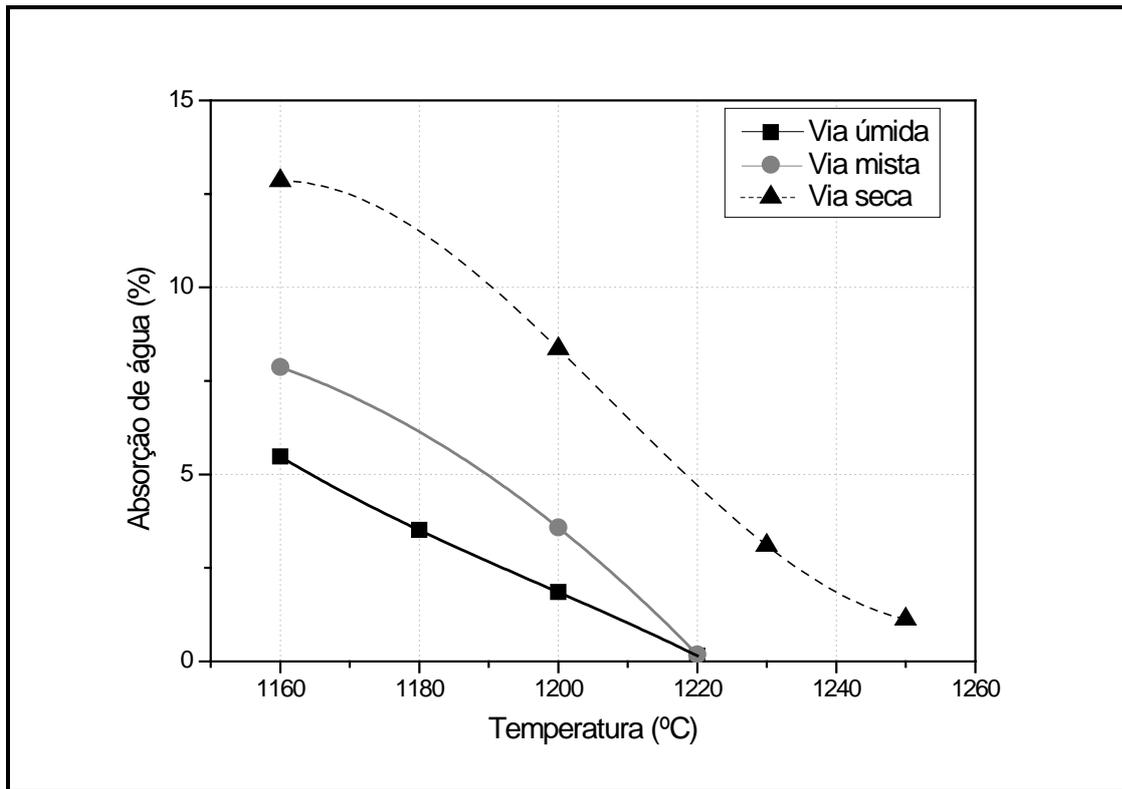


Figura 4.3 Absorção de água vs. temperatura de queima das massas.

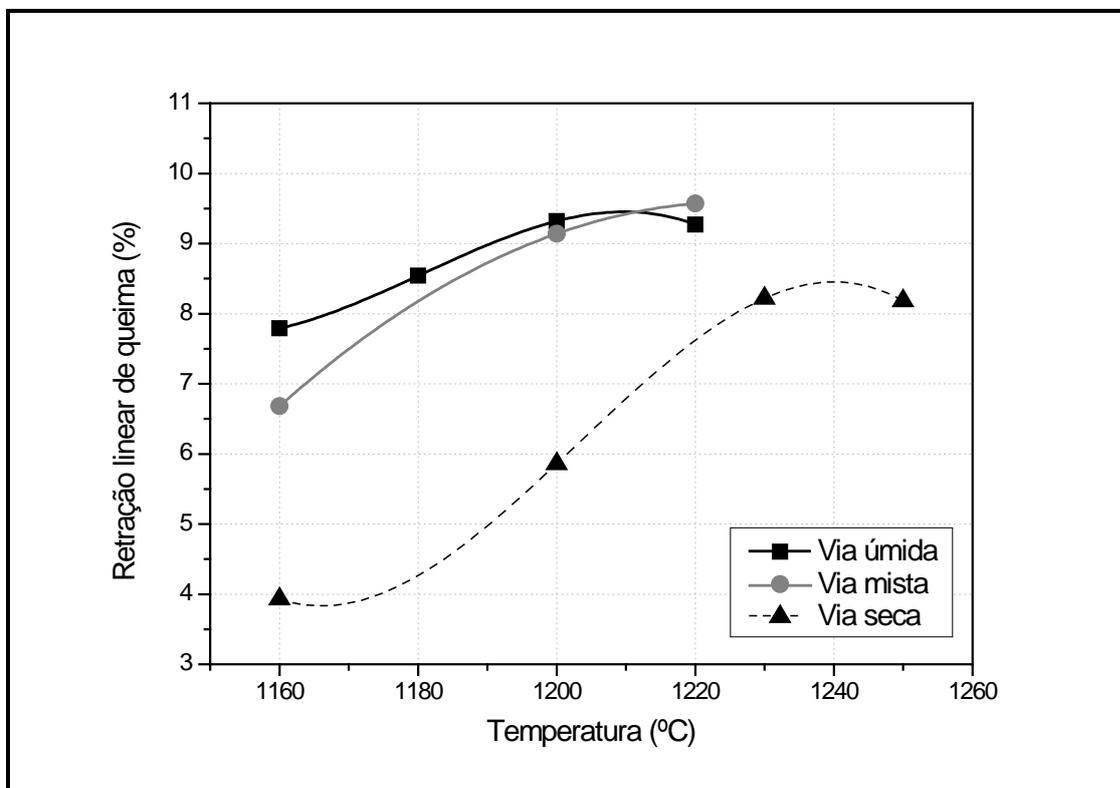


Figura 4.4 Retração linear vs. temperatura de queima das massas.

Os resultados obtidos expressos nas Figuras 4.3 e 4.4 indicam que a fusibilidade da massa é altamente influenciada pela rota de preparação utilizada. Foram necessárias diferenças superiores a 40°C na temperatura máxima de queima para a obtenção da mesma absorção de água nas massas de mesma composição química, preparadas por rotas distintas.

Entretanto, as curvas de gresificação das massas preparadas por via úmida e via mista foram bastante semelhantes entre si, indicando que as temperaturas de máximas densificações destas massas são bastante próximas. Por sua vez, a massa preparada por via seca apresentou comportamento mais refratário, exigindo temperaturas de queima tão elevadas para a obtenção da absorção de água necessária para a fabricação de porcelanatos que impediriam a fabricação deste produto em condições economicamente praticáveis do ponto de vista industrial.

Tais resultados indicam que a obtenção de partículas finas durante a moagem por via seca é um requisito consideravelmente mais relevante do que a intimidade de mistura das matérias-primas, no que diz respeito ao processo de vitrificação das massas. A cinética do processo de vitrificação que ocorre durante a queima está diretamente relacionada com as áreas superficiais das partículas constituintes das massas, que são determinadas pelos tamanhos e formatos das partículas constituintes. A baixa intimidade de mistura dificulta o contato entre os distintos minerais que compõem a massa, necessário para o desenvolvimento de algumas reações, tais como a formação de eutéticos que aceleram o processo de vitrificação. Entretanto, os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, indicaram a preponderância da área superficial das partículas para o desenvolvimento do processo de vitrificação.

Através da análise dos corpos de prova, verificou-se que a intimidade de mistura, avaliada através da comparação dos resultados obtidos entre as massas via úmida e via mista, exerce maior influência sobre o aspecto visual dos corpos após a queima. Como pode ser observado pelos corpos de prova apresentados através de imagem digitalizada na Figura 4.5, a massa preparada por via úmida gerou a obtenção de corpos de prova de aspecto bastante homogêneo e textura menos rugosa após a queima. Por sua vez, os

corpos produzidos por via mista muito embora tenham apresentado vitrificação equiparável à via úmida, demonstraram aspecto mais heterogêneo, com pigmentações visíveis a olho nu, além da textura ligeiramente mais grosseira.

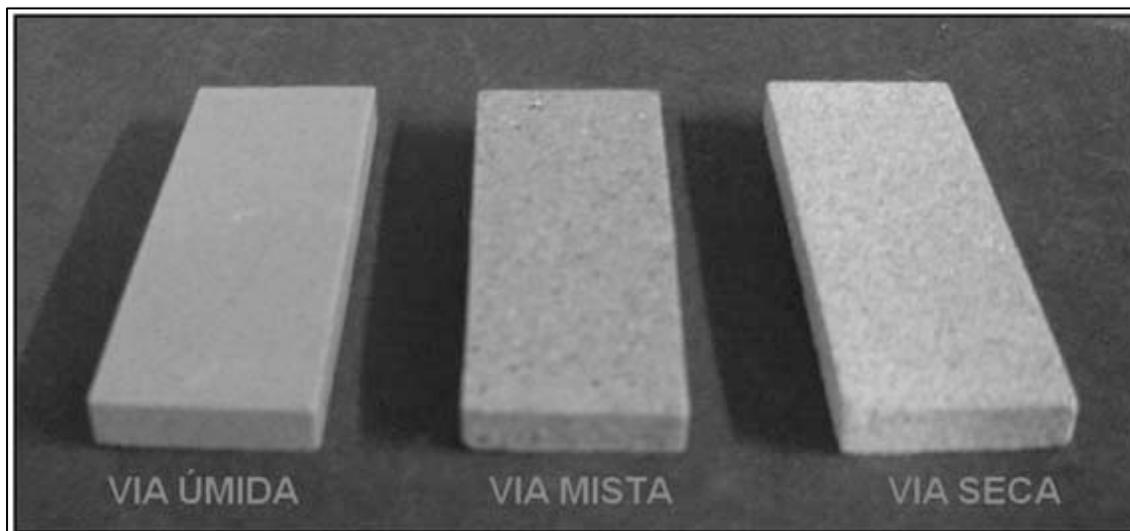


Figura 4.5 Imagem dos corpos de prova das massas após queima nas respectivas temperaturas de máxima densificação.

4.3.2 Efeitos dos tamanhos de partículas

Em vista da importância dos tamanhos de partículas das massas sobre as propriedades antes da queima e especialmente durante a queima dos porcelanatos identificada no item anterior, nesta etapa do trabalho realizou-se um estudo sistemático da influência desta variável sobre o comportamento de massas de porcelanato preparadas por via seca.

Considerando que atualmente as massas industriais de revestimentos cerâmicos preparadas por via seca apresentam frações expressivas de partículas grosseiras (diâmetros superiores a 100 μm), esta etapa do estudo visou determinar quais seriam as mínimas alterações das condições de moagem por via seca necessárias em relação às condições praticadas atualmente, que pudessem viabilizar a fabricação de porcelanatos de cor de queima clara por esta rota de processamento. Neste sentido, a massa de porcelanato de mesma composição utilizada nos testes descritos no item

anterior foi preparada por via úmida e por via seca com distintas distribuições granulométricas, produzidas através de alterações das condições de moagem por via seca em laboratório.

A Figura 4.6 indica as distribuições de tamanhos de partículas das massas obtidas. Como pode ser apreciado, as massas apresentam diferenças nos trechos iniciais das curvas granulométricas, onde se concentram as partículas de tamanhos maiores das composições.

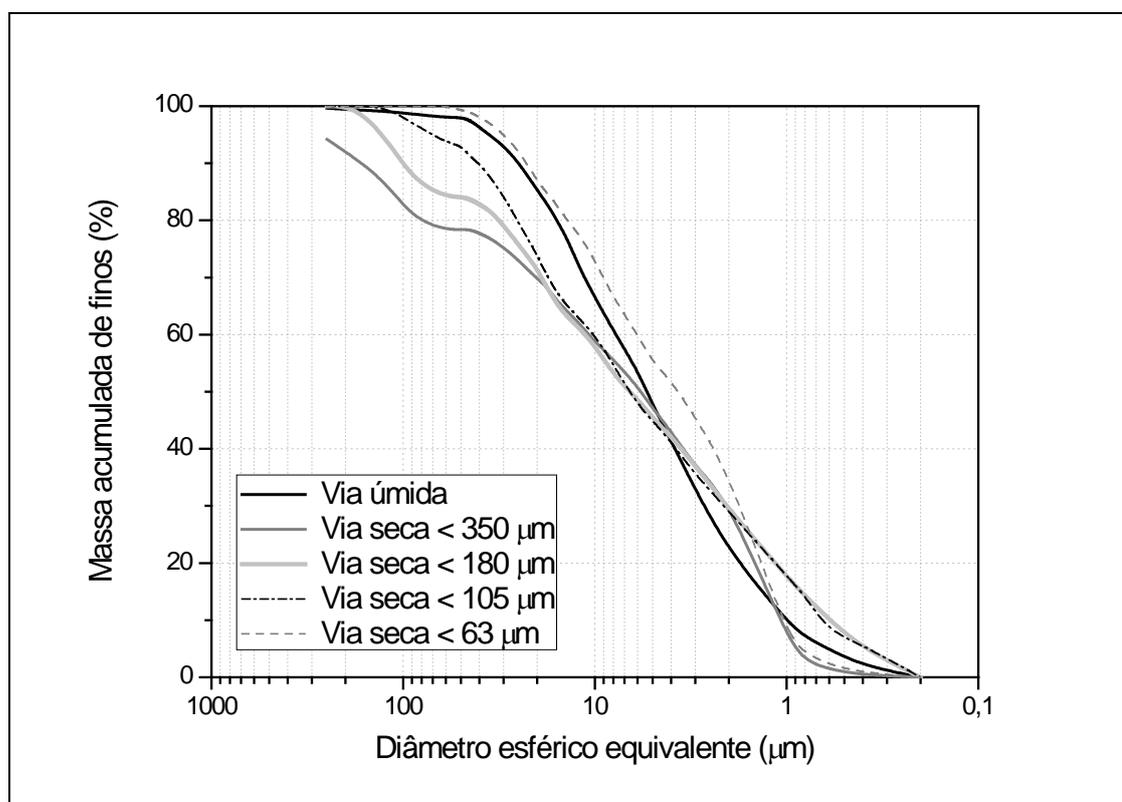


Figura 4.6 Distribuições de tamanhos de partículas das massas.

Observa-se que o procedimento utilizado para produzir as diferenças de granulometrias nas massas preparadas por via seca – moagem das massas até passagem completa por peneiras de distintas aberturas – foi eficaz para obter massas de tamanhos de partículas progressivamente menores. Embora existam algumas diferenças não previstas nas frações mais finas das distribuições, dentre as massas preparadas por via seca, somente a composição Via seca < 63 µm se equipara à distribuição de tamanhos de

partículas da massa via úmida, especialmente nas frações granulométricas mais grosseiras. As demais massas preparadas por via seca, ainda apresentam participações mais expressivas de partículas grossas em comparação com a massa de mesma composição química preparada através do processo via úmida.

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados das caracterizações dos corpos de prova antes da queima, incluindo as determinações de densidade aparente e módulo de ruptura de flexão após secagem, bem como as pressões de compactação utilizadas para produzir corpos de prova de densidades similares em todas as composições envolvidas no estudo.

Tabela 4.5 Características dos corpos de prova antes da queima.

Composições	Pressão de compactação (Kgf/cm²)	Densidade Aparente (g/cm³)	Módulo de ruptura à flexão (MPa)
Via úmida	380	1,95 ± 0,01	2,0 ± 0,3
Via seca < 350 µm	200	1,95 ± 0,02	0,7 ± 0,1
Via seca < 180 µm	230	1,96 ± 0,02	0,8 ± 0,1
Via seca < 105 µm	250	1,95 ± 0,01	1,2 ± 0,1
Via seca < 63 µm	300	1,95 ± 0,01	1,5 ± 0,1

Conforme evidenciado pela Tabela 4.5, as massas preparadas por via seca com partículas de tamanhos mais finos necessitam de pressões de compactação maiores para produzir corpos de prova de densidades aparentes similares às massas que contém partículas mais grosseiras. Tais resultados, claramente se manifestam em virtude das reduções das amplitudes das distribuições de tamanhos de partículas, observadas à medida que são utilizadas massas com moagens que produzem partículas mais finas. Destaca-se a necessidade de um considerável incremento de pressão de compactação – de 200 a 300 Kgf/cm² – para produzir corpos de prova das massas Via seca < 63 µm e Via seca < 350 µm com densidades aparentes similares. Entretanto, convém destacar que todas as massas produzidas por via seca ainda

necessitaram de pressões de compactação inferiores em relação à massa preparada por via úmida.

Resultados expressivos para a identificação da importância dos tamanhos de partículas para as massas produzidas por via seca foram obtidos nas análises dos módulos de ruptura à flexão após secagem dos corpos de prova obtidos com as diferentes massas utilizadas nesta etapa do estudo. Como pode ser observado pela Tabela 4.5, nota-se que todas as massas preparadas por via seca apresentaram resistência mecânica à flexão inferior em relação à massa via úmida. Além disso, diferenças expressivas foram encontradas entre as massas de via seca preparadas com distintas granulometrias.

Estes resultados evidenciam a importância das distribuições de tamanhos de partículas e da intimidade de mistura para o comportamento mecânico dos corpos verdes das massas cerâmicas. O fato da massa Via seca < 63 μm ter apresentado módulo de ruptura à flexão inferior em relação à massa Via úmida indica a possibilidade de que sua intimidade de mistura inferior esteja afetando os resultados, provavelmente em virtude da obtenção de uma microestrutura mais heterogênea contendo poros maiores. Em adição, na comparação dos resultados obtidos pelas massas preparadas por via seca verifica-se a influência marcante da redução da participação de frações granulométricas grosseiras sobre o comportamento mecânico dos corpos verdes.

Como pode ser interpretado através da Figura 4.7, que representa a variação do módulo de ruptura à flexão após secagem em função do diâmetro máximo de partículas ($D_{\text{máx}}$) das composições preparadas por via seca, as condições de moagem das massas via seca alteram de maneira marcante o comportamento mecânico dos corpos verdes obtidos. Os resultados indicam ainda, através de uma regressão polinomial, que a redução do diâmetro máximo de partícula produz efeitos pouco expressivos sobre as propriedades mecânicas, quando praticadas entre 350 e 150 μm . Entretanto, efeitos marcantes foram observados quando o diâmetro máximo de partículas é reduzido para valores inferiores a 150 μm . Tais resultados podem ser convenientemente compreendidos através da Equação de Griffith, que condiciona o comportamento mecânico de corpos frágeis com o volume de

poros e o tamanho dos defeitos microestruturais, conforme já discutido anteriormente.

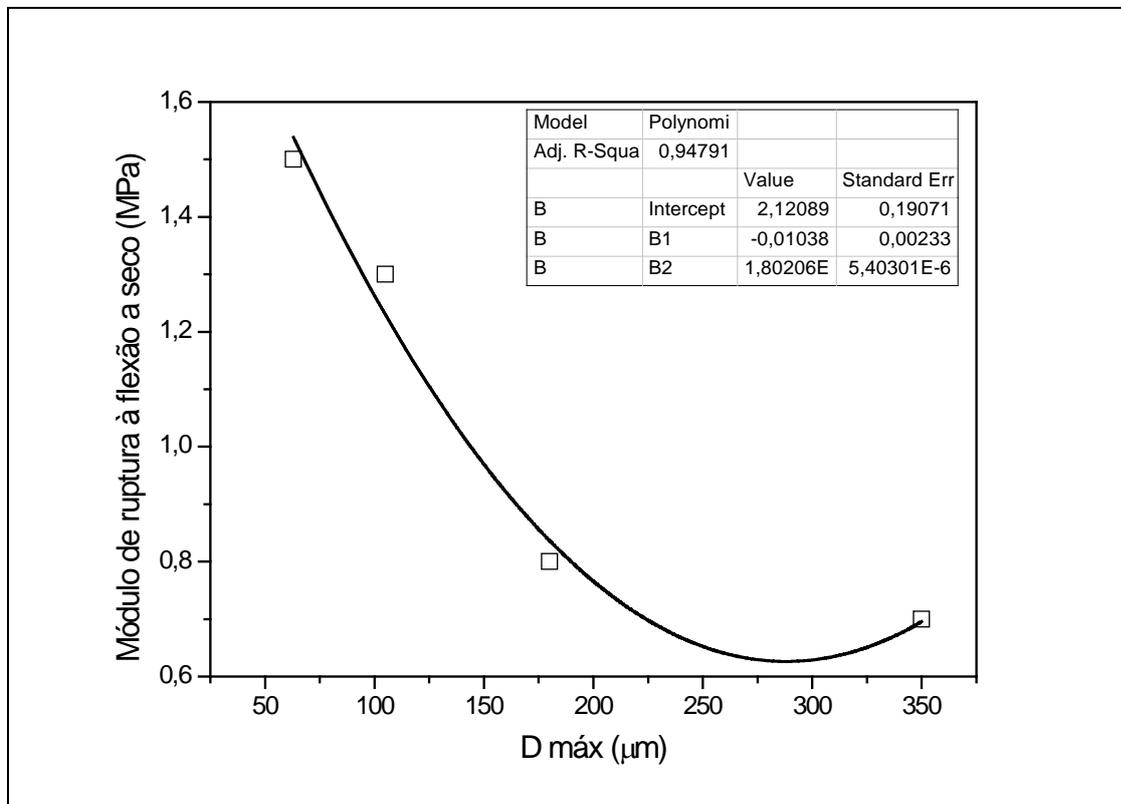


Figura 4.7 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas via seca sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem.

O comportamento das massas durante a queima foi avaliado através dos diagramas de gresificação representados na Figura 4.8. Os resultados apontam para a existência de grandes diferenças de velocidade vitrificação entre as massas estudadas. Observa-se que a massa Via seca < 350 μm necessita de temperaturas superiores a 1260°C para obter absorção de água inferior a 0,5%, que se trata de um requisito necessário para a fabricação de porcelanatos. À medida que o diâmetro máximo de partículas das massas preparadas por via seca é reduzido, a fusibilidade se incrementa até que resultados muito similares ao da massa Via úmida sejam obtidos pela massa Via seca < 63 μm . Estas duas massas atingem absorções de água de porcelanatos em temperaturas de aproximadamente 1200°C. Estes resultados podem ser

explicados pelo aumento da reatividade das massas produzido pelo aumento de área superficial nas composições constituídas por partículas mais finas. Áreas superficiais maiores incrementam os pontos de contato entre as partículas dos distintos minerais presentes na composição e aceleram as reações que favorecem a formação de fases vítreas [26, 78], promovendo a densificação das massas de porcelanato em velocidades maiores e conseqüentemente requisitando temperaturas de queimas mais baixas para a obtenção das características exigidas para esta tipologia de produtos.

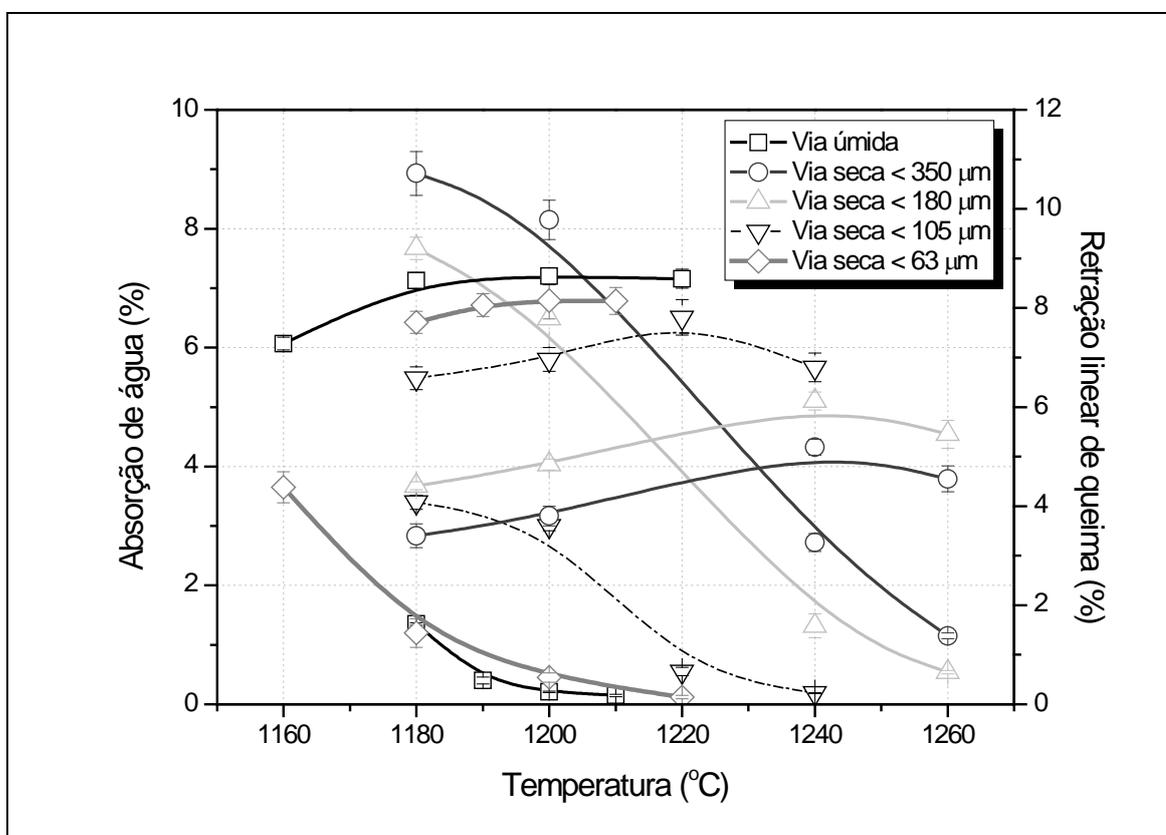


Figura 4.8 Curvas de gresificação das massas via seca com distintas granulometrias em comparação com a massa via úmida.

As curvas de gresificação apresentadas na Figura 4.8 demonstram ainda que a máxima retração linear de queima das massas preparadas por via seca também são alteradas em função da granulometria, sendo que os resultados

tendem a se aproximar dos resultados da massa Via úmida na medida em que são utilizadas massas constituídas por partículas mais finas.

As Figuras 4.9 e 4.10 evidenciam de maneira mais clara, os efeitos do diâmetro máximo de partículas das massas moídas por via seca sobre o processo de vitrificação durante a queima. Na Figura 4.9 são apresentados os efeitos do diâmetro máximo de partículas sobre as absorções de água das massas queimadas a 1200°C. Observa-se que, nesta temperatura de queima, as absorções de água variam entre 0,5% e 8,5% e que a redução do diâmetro máximo de partículas produz efeitos notáveis sobre a formação de fases vítreas, especialmente quando são utilizadas massas com diâmetros máximos de partículas inferiores a 200 μm .

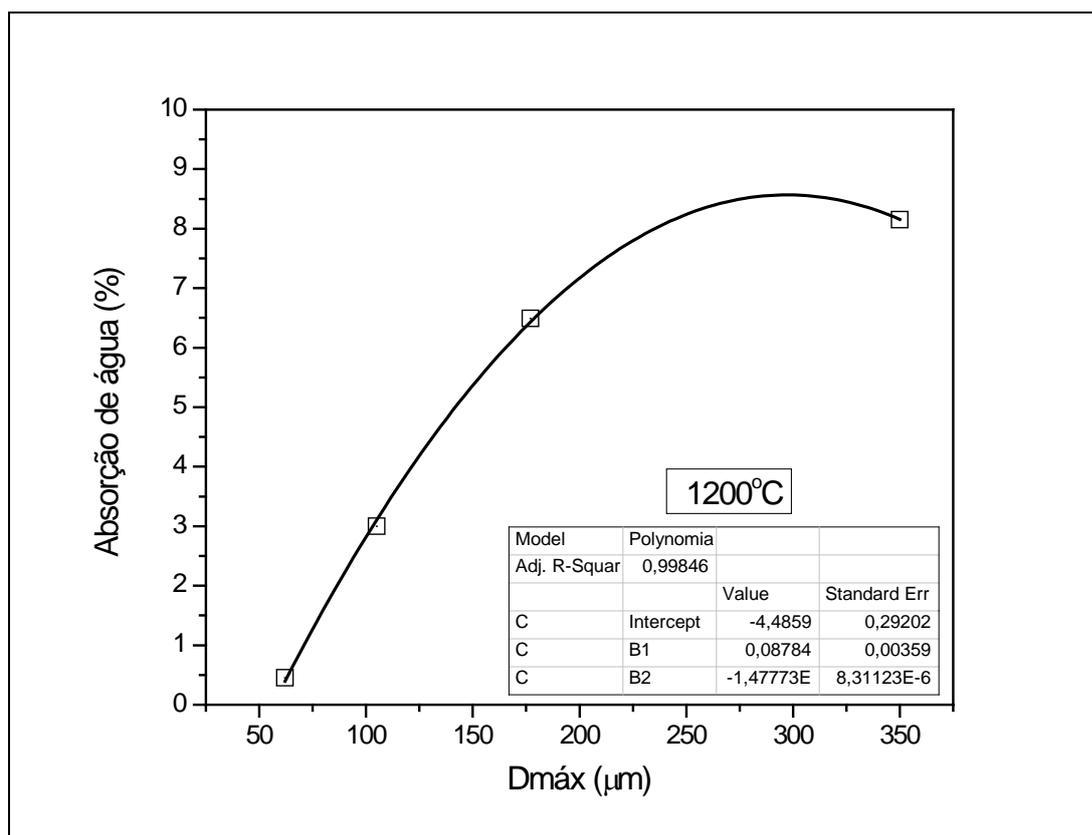


Figura 4.9 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas via seca sobre a absorção de água a 1200°C.

Na Figura 4.10 representa-se a variação da temperatura de máxima densificação (T_d) das massas preparadas por via seca em função do diâmetro

máximo de partículas. Mais uma vez, torna-se evidente a influência do tamanho máximo de partículas das massas processadas por via seca e a necessidade de se trabalhar com granulometrias finas para evitar a utilização de temperaturas de queima demasiadamente elevadas, que poderiam inviabilizar a fabricação de porcelanatos por via seca em processos industriais economicamente vantajosos.

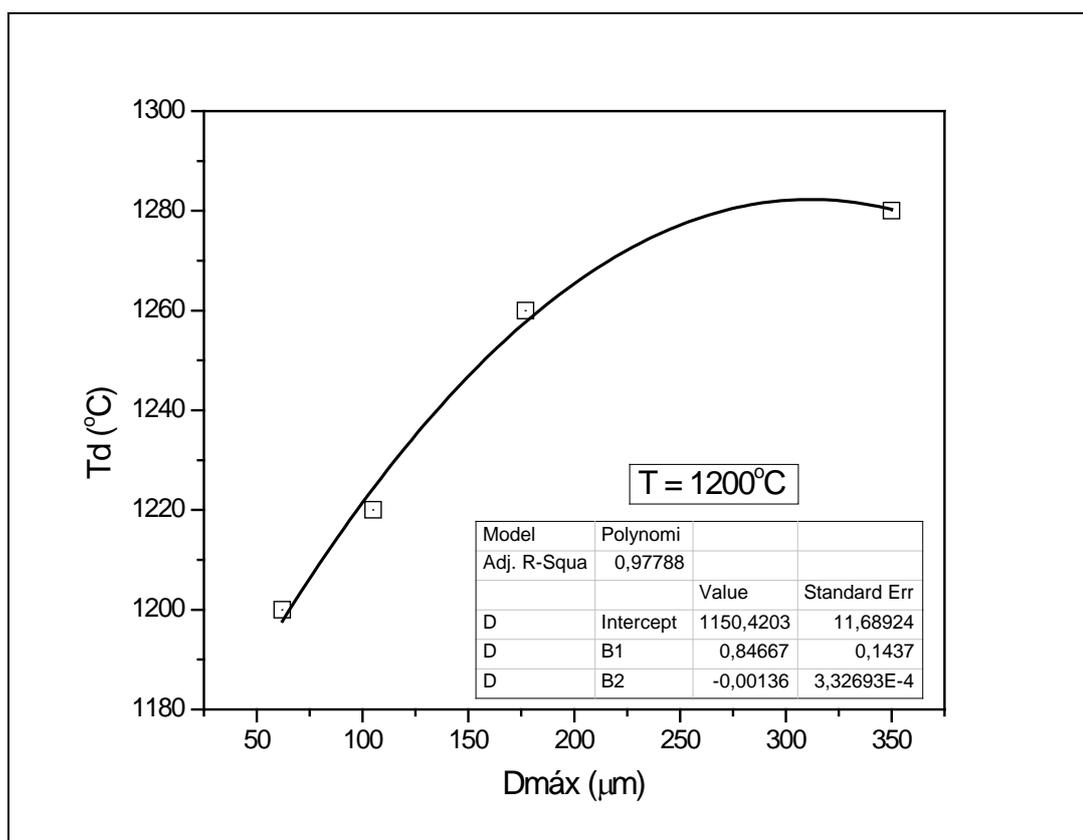


Figura 4.10 Efeitos do tamanho máximo de partícula das massas via seca sobre a temperatura de máxima densificação.

Do ponto de vista estético, também foram observados os efeitos da variação do diâmetro máximo de partículas nas massas preparadas por via seca. Como pode ser verificado na Figura 4.11, as composições granulométricas mais grosseiras deram origem a corpos de prova mais heterogêneos, com visíveis efeitos sobre as propriedades estéticas. Estes mesmos efeitos são atenuados e deixam de ser visualizados nas massas Via seca < 105 µm e Via seca < 63 µm, em decorrência da redução do diâmetro

máximo de partículas, que provavelmente segue acompanhada pelo aumento da intimidade de mistura.

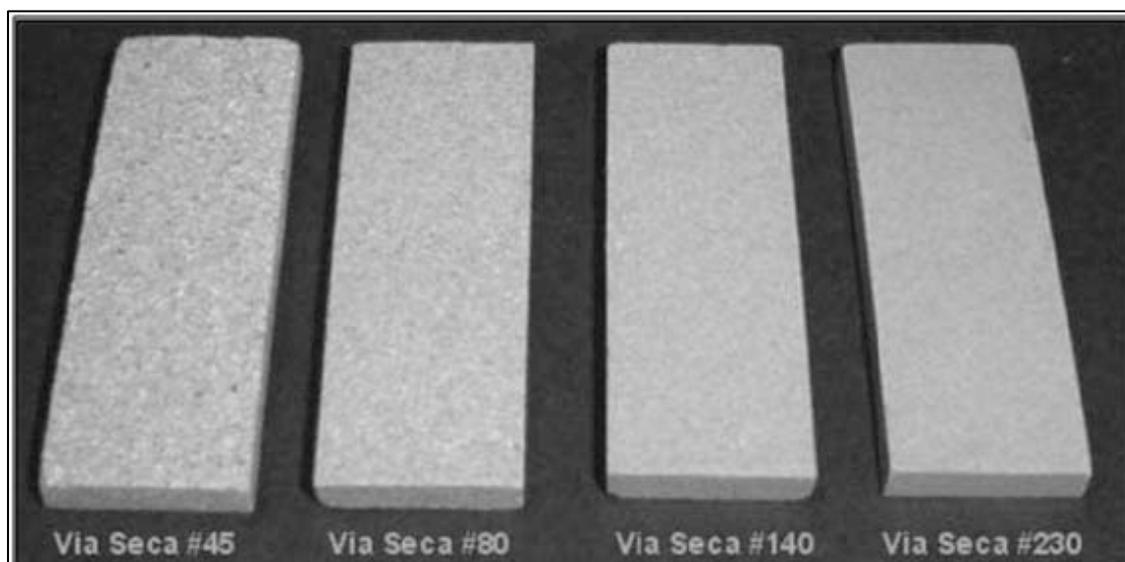


Figura 4.11 Imagem dos corpos de prova das massas após queima nas respectivas temperaturas de máxima densificação.

Para finalizar esta etapa do trabalho, são apresentados na Tabela 4.6 os resultados das determinações do módulo de ruptura à flexão (MRFq), do coeficiente de expansão térmica (α_{25-325}) e do índice de piroplasticidade (I.P.) das massas envolvidas no estudo, após queima nas temperaturas de máxima densificação.

Tabela 4.6 Características das massas após queima em suas respectivas temperaturas de máxima densificação.

Composições	MRFq (MPa)	α_{25-325} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	I.P. (cm^{-1})
Via úmida	$43,0 \pm 0,7$	$66,2 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-5}$
Via seca < 350 μm	$26,4 \pm 0,7$	$58,3 \times 10^{-7}$	$18,5 \times 10^{-5}$
Via seca < 180 μm	$28,1 \pm 1,0$	$56,8 \times 10^{-7}$	$17,5 \times 10^{-5}$
Via seca < 105 μm	$38,9 \pm 1,9$	$59,7 \times 10^{-7}$	$14,4 \times 10^{-5}$
Via seca < 63 μm	$43,6 \pm 1,1$	$65,6 \times 10^{-7}$	$9,4 \times 10^{-5}$

Os resultados de MRFq indicam que a microestrutura verde exerce influência nas características da microestrutura final, tendo em vista que mesmo com todas as massas apresentando porosidades abertas praticamente nulas, existem diferenças em suas propriedades mecânicas. As massas preparadas por via seca que possuem elevada participação de partículas grossas apresentaram menores resistências mecânicas após a queima, provavelmente em virtude da presença de defeitos críticos de maiores dimensões na microestrutura, conforme já fora detectado nos corpos verdes.

Com relação aos coeficientes de expansão térmica, as massas Via seca < 350 μm , Via seca < 180 μm e Via seca < 105 μm apresentaram valores muito baixos, que dificultariam o desenvolvimento dos esmaltes (para a fabricação de porcelanatos esmaltados). Este fenômeno provavelmente está relacionado com a presença de grãos grosseiros de quartzo na microestrutura dos corpos obtidos a partir destas massas, os quais podem se desprender da matriz vítrea no resfriamento, em função de suas variações dimensionais [80]. Por este motivo, sua contribuição para o coeficiente de expansão térmica da massa seria reduzida.

Por fim, os resultados ainda evidenciam que as massas constituídas por partículas mais grosseiras apresentam índices de piroplasticidade consideravelmente mais elevados. Este fato decorre da utilização de temperaturas de queima mais altas, as quais promovem reduções na viscosidade da fase vítrea formada, que é principal fenômeno responsável pelo incremento das deformações piropásticas [40, 49].

Dos resultados acima expostos, mais uma vez torna-se evidente a necessidade de utilização de tamanhos máximos de partículas reduzidos para obter resultados aceitáveis para a fabricação de porcelanatos de boas características técnicas e estéticas pelo processo via seca. Através dos resultados obtidos, pode-se dizer que para viabilizar a utilização de massas com a mesma composição química de uma massa de porcelanato tipicamente utilizada nos processos via úmida, seria necessário reduzir o tamanho máximo de partículas para 63 μm (peneira ABNT #230) na moagem via seca.

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho permitem o estabelecimento das seguintes conclusões:

- A utilização de massas moídas a seco com distribuições de tamanhos de partículas similares às obtidas industrialmente por este processo de preparação de massas favorece o empacotamento das partículas durante a conformação, gerando compactos verdes de elevadas densidades aparentes. Em contrapartida, os mesmos são mecanicamente mais fracos antes da queima em relação aos compactos produzidos a partir da mesma massa moída a úmido com partículas mais finas. A presença de partículas grosseiras (diâmetros superiores a 100 μm) nas massas moídas a seco favorece a formação de poros de grandes dimensões, que aumentam os tamanhos dos defeitos críticos microestruturais;
- Durante a queima, a utilização de massas de porcelanato moídas a seco com distribuições de tamanhos de partículas grosseiras atrasa o processo de vitrificação e impede a obtenção de baixas porosidades em temperaturas de queima praticáveis industrialmente para a fabricação desta tipologia de produtos;
- A intimidade de mistura, por sua vez, nos testes realizados apresentou influência menos significativa no comportamento da massa durante a conformação e a sinterização. Seus efeitos mais pronunciados se manifestaram sobre a homogeneidade dos corpos queimados;
- A redução progressiva do diâmetro máximo de partículas por moagem a seco da massa de porcelanato estudada trouxe expressivas melhoras nas propriedades dos compactos verdes e dos corpos queimados, cabendo destacar os aumentos dos módulos de ruptura à flexão antes e após a queima, a redução da temperatura de máxima densificação e do índice de piroplasticidade e o aumento do coeficiente de expansão térmica do produto.

Com relação aos objetivos gerais do projeto, as conclusões estabelecidas nesse capítulo conduzem às seguintes considerações:

- Para a produção de porcelanatos de boas características técnicas e estéticas é fundamental a obtenção de partículas finas durante a moagem. Características insatisfatórias foram obtidas antes e após a queima com a utilização de uma massa de porcelanato moída nas mesmas condições de moagem atualmente utilizadas pelos fabricantes brasileiros que utilizam o processo via seca para a fabricação de revestimentos cerâmicos;
- Os resultados obtidos apontam para a necessidade de utilização de massas com diâmetros máximos de partículas inferiores a 63 μm para a fabricação de porcelanatos de boas propriedades a partir de massas preparadas por via seca. Neste sentido, se fazem necessários ajustes nas condições de operação e/ou nas características construtivas dos moinhos utilizados atualmente no setor cerâmico brasileiro para a viabilização da fabricação de porcelanatos através do processo via seca;
- Ainda que a intimidade de mistura dos componentes das massas preparadas por via seca seja reduzida, seus efeitos são pouco expressivos sobre as propriedades dos porcelanatos obtidos por esta rota e podem ser atenuados com a preparação de massas de tamanhos de partículas mais finos, conforme destacado acima.

CAPÍTULO 5. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE GRANULAÇÃO ENVOLVIDAS NA PREPARAÇÃO DE MASSAS POR VIA SECA

No Capítulo 3 foram apontadas diferenças importantes entre as características dos grânulos de massas industriais de revestimentos cerâmicos atomizadas e granuladas por via seca. As diferenças encontradas impactam diretamente sobre a fluidez das massas produzidas por via seca, que é consideravelmente mais baixa em relação à fluidez das massas atomizadas. A baixa fluidez dificulta o preenchimento uniforme dos estampos das prensas e tende a gerar compactos verdes com gradientes de porosidade. Estas deficiências podem ser toleradas mais facilmente nos revestimentos cerâmicos atualmente fabricados por via seca, mas podem ser barreiras expressivas para a fabricação de porcelanatos por este processo, pois os porcelanatos são produtos que apresentam graus de vitrificações muito elevados durante a queima e atualmente são fabricados em formatos de grandes dimensões. Os gradientes de densidade aparente nos compactos verdes oriundos da utilização de massas de baixa fluidez para o carregamento dos estampos tendem a gerar significativas variações de retrações entre regiões distintas das peças durante a queima, produzindo deformações que podem comprometer a qualidade do produto fabricado, especialmente em produtos altamente vitrificados.

Em vista dos argumentos apresentados acima, nesta etapa do trabalho avaliou-se o desempenho e as consequências da utilização de um sistema de granulação de massas por via seca, que apresenta potencial para a obtenção de grânulos de tamanhos e morfologias similares aos atomizados. Para isso, foram realizados testes comparativos entre o desempenho de uma massa industrial de porcelanato esmaltado preparada por atomização e o desempenho da mesma massa moída a seco e granulada em diferentes condições pelo método de microgranulação a seco.

Os resultados indicaram que o sistema de granulação testado gera grânulos de fluidez significativamente mais elevada em relação aos atuais sistemas de granulação utilizados nos processos via seca. Entretanto, também

foi encontrada uma série de diferenças em relação ao comportamento da massa atomizada, as quais serão discutidas em detalhes neste Capítulo.

5.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Os testes experimentais realizados nesta etapa do trabalho foram realizados com os seguintes objetivos:

- Avaliar o desempenho de massas preparadas por microgranulação a seco, que difere dos tradicionais sistemas de granulação utilizados pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos no Brasil;
- Comparar os resultados das massas microgranuladas a seco com o desempenho de massas atomizadas e massas granuladas por via seca utilizadas no setor cerâmico;
- Concluir a respeito da viabilidade do sistema de microgranulação testado para a fabricação de porcelanatos por via seca.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta etapa do trabalho foi realizada com a utilização de uma massa industrial empregada para a fabricação de porcelanatos esmaltados. Foram coletadas amostras desta massa na forma de grânulos atomizados produzidos em escala industrial e das respectivas matérias-primas previamente dosadas na proporção em que são utilizadas na composição da massa.

A amostra da massa atomizada coletada (denominada AT) foi previamente caracterizada quanto à composição química por fluorescência de raios X, de acordo com o procedimento anteriormente descrito no item 3.2.2.1 e por difração de raios X através do método do pó. A mesma amostra foi dispersa em água e caracterizada quanto à distribuição de tamanhos de partículas, por peneiramento e sedimentação em equipamento analisador de

partículas – Sedigraph 5000d – seguindo os mesmos procedimentos descritos no item 3.2.2.2.

As matérias-primas dosadas na mesma proporção da massa atomizada foram moídas por via seca em moinho de martelos de laboratório, com complementação da moagem realizada a seco em almofariz e moinho de bolas de moagem rápida de laboratório. A moagem foi realizada controlando-se o teor de resíduo por peneiramento a úmido, até obtenção de partículas de tamanhos máximos similares às partículas primárias presentes na massa atomizada, anteriormente determinadas.

Após a moagem a seco, a massa obtida foi caracterizada com relação à distribuição de tamanhos de partículas por peneiramento e sedimentação em analisador de partículas (conforme procedimento descrito na seção 3.2.2.2) e os resultados comparados com os valores obtidos pela massa atomizada (AT). Nesta etapa do trabalho, teve-se por objetivo a obtenção de distribuições de tamanhos de partículas similares entre a massa moída industrialmente a úmido e a massa moída a seco em laboratório, para avaliação dos efeitos das condições de granulação.

A massa moída a seco foi granulada em 3 distintas condições em um microgranulador de laboratório Eirich Intensive Mixer Type R, alterando-se o tempo de permanência das massas no interior do equipamento e a velocidade de rotação do equipamento, de forma a gerar três composições granulométricas distintas, assim identificadas:

- VSF – granulação com maior participação de grânulos finos;
- VSI – granulação com maior equilíbrio entre grânulos finos e grossos;
- VSG – granulação com maior participação de grânulos grossos;

Para a granulação das três massas acima mencionadas, foi adicionado aproximadamente 12% de água. A seguir, o teor de umidade das massas foi reduzido para 6,5% (mesmo teor de umidade da massa atomizada) por secagem natural. Este procedimento é usual no processo de microgranulação, sendo a umidade mais elevada utilizada para a granulação, necessária para promover uma maior aglomeração das partículas.

As quatro massas envolvidas nesta etapa do trabalho (AT, VSF, VSI e VSG) foram então caracterizadas através das seguintes análises:

5.2.1. Distribuições granulométricas

As análises foram realizadas com alíquotas de 100 g de cada uma das amostras por peneiramento a seco. Para a realização das análises foi utilizada uma bateria de peneiras com aberturas de 500, 250, 125 e 63 μm . O peneiramento foi realizado com auxílio de vibrador de peneiras de laboratório, durante 10 minutos. O procedimento foi repetido duas vezes para cada amostra e os resultados apresentados correspondem aos valores médios obtidos. Para a análise dos resultados, os dados foram apresentados na forma de curvas granulométricas cumulativas (frações mássicas) e foram destacados alguns parâmetros granulométricos numéricos, tais como o diâmetro médio dos grânulos (D_{50}), a fração mássica de grânulos com diâmetros superiores a 500 μm ($\% > 500 \mu\text{m}$) e a fração mássica de grânulos com diâmetros inferiores a 125 μm ($\% < 125 \mu\text{m}$).

5.2.2 Fluidez, densidades de preenchimento e empacotamento

A facilidade de escoamento dos grânulos juntamente com os empacotamentos obtidos após preenchimento livre e mediante ação mecânica de um determinado volume foram analisados através do Índice de Hausner (I.H.) e das densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E) das massas envolvidas nesta etapa do trabalho.

Para a realização das análises, foram utilizados os mesmos procedimentos já descritos na seção 3.2.2.4.

5.2.3 Análise morfológica dos grânulos

Os grânulos das massas AT, VSF, VSI e VSG foram observados por microscopia ótica e eletrônica de varredura em distintas ampliações.

A microscopia ótica foi realizada em alíquotas dos grânulos coletadas após quarteamento das composições granulométricas originais. As amostras foram depositadas livremente sobre lâminas de vidro e observadas em Microscópio Ótico Digital Olympus MIC-D.

Para as análises no microscópio eletrônico de varredura, as amostras foram previamente embutidas em resina acrílica, fazendo-se uso de moldes poliméricos de 20 mm de diâmetro. Após a cura da resina, os corpos de prova obtidos foram polidos através do uso de uma bateria sequencial de lixas abrasivas. As análises foram então conduzidas em Microscópio Eletrônico de Varredura Leo Stereoscan 440, sob distintas ampliações.

5.2.4 Densidade aparente dos grânulos

Para explicar o comportamento dos grânulos durante o preenchimento dos estampos e durante a própria operação de prensagem, a densidade aparente dos grânulos que constituem as composições granulométricas foi determinada em um porosímetro de mercúrio (Micromeritics AutoPore III). O equipamento foi utilizado para a determinação do volume aparente de uma alíquota de aproximadamente 0,5 g de grânulos, previamente pesada em balança analítica.

O volume aparente da alíquota de grânulos coletada foi determinado por diferenças de peso da câmara do equipamento quando completamente preenchida por mercúrio e quando preenchida pelos grânulos e mercúrio simultaneamente. Considerou-se a densidade do mercúrio utilizado na temperatura de realização do teste para converter a massa em volume de mercúrio. A equação 5.1 indica o cálculo realizado para a determinação da densidade aparente dos grânulos (D_{apG}), sendo M_{Hg} = massa da câmara cheia de mercúrio; M_{AM} = massa de amostra e M_{AM+Hg} = massa da câmara preenchida com amostra e mercúrio; e D_{Hg} = densidade do mercúrio na temperatura de realização do ensaio.

$$D_{apG} (g/cm^3) = \frac{M_{AM} \times D_{Hg}}{M_{Hg} - M_{AM+Hg} + M_{AM}} \quad (5.1)$$

5.2.5 Curvas de compactação

Cada uma das massas foi utilizada para a conformação de corpos de prova de dimensões $60 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$ por prensagem uniaxial em molde metálico. A prensagem foi realizada em prensa automática de laboratório, Nannetti modelo SSN-EA, em três distintas pressões de compactação: 250, 350 e 450 Kgf/cm^2 .

Os corpos de prova obtidos foram secos em estufa elétrica a 110°C até peso constante e suas densidades aparentes foram determinadas, sendo o volume dos mesmos determinado geometricamente com um paquímetro com precisão de 0,01 mm e a massa determinada em balança semi-analítica com precisão de 0,001 g.

As medidas foram realizadas em sete corpos distintos de cada massa, prensados nas três pressões de compactação acima descritas. Os valores médios da densidade aparente dos corpos foram utilizados para a elaboração das curvas de compactação – indicação da variação da densidade aparente em função da pressão de compactação utilizada.

5.2.6 Pressão de fluência dos grânulos

Para avaliar a facilidade de deformação dos grânulos nos estágios iniciais da prensagem, determinou-se a pressão de fluência das composições granulométricas envolvidas nesta etapa do trabalho. As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios Instron MT, onde foram prensados corpos de prova de dimensões $60 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$ por prensagem uniaxial em molde metálico, com monitoramento da carga aplicada e da deformação produzida durante a prensagem.

A velocidade de aplicação de carga utilizada foi de 1,2 mm/min até a obtenção de pressões da ordem 100 Kgf/cm^2 . Os corpos de prova obtidos foram extraídos e tiveram suas densidades aparentes determinadas.

A pressão de fluência foi determinada graficamente através da identificação do ponto de inflexão das curvas de pressão vs. deformação, que

representa a mínima pressão necessária para produzir deformações plásticas nos grânulos, tendo em vista que nos estágios iniciais da compactação, sob pressões reduzidas, ocorre apenas a reordenação dos grânulos no interior dos moldes.

5.2.7 Distribuição de tamanhos de poros nos corpos verdes

Para auxiliar a interpretação dos resultados da caracterização realizada com os corpos de prova antes da queima, a distribuição de tamanhos de poros foi determinada por porosimetria de mercúrio (Micromeritics, AutoPore III).

Neste caso, foram empregados apenas os corpos de prova prensados a 350 Kgf/cm² para a comparação das diferenças decorrentes da utilização das distintas composições granulométricas sob as mesmas condições de prensagem.

A técnica de porosimetria de mercúrio foi utilizada com a finalidade de fornecer informações sobre a distribuição dos diâmetros de intrusão de mercúrio nos poros dos compactos verdes. Como o mercúrio apresenta elevada tensão superficial e não penetra nos poros de diâmetros reduzidos, se faz necessário aumentar a pressão aplicada sobre o sistema, para que ocorra a penetração do mercúrio nos poros menores. Sendo assim, pode-se relacionar o aumento da pressão aplicada com os diâmetros de intrusão dos poros preenchidos por mercúrio, através da equação de Washburn [81].

Deve-se destacar, todavia, que os diâmetros de intrusão de mercúrio não necessariamente apresentam relação direta com os diâmetros médios dos poros. Por sua vez, o volume de mercúrio que penetra em uma amostra pode ser relacionado com o volume de poros permeáveis presentes na mesma.

5.2.8 Retração linear de secagem

Os mesmos corpos de prova preparados para a determinação das curvas de compactação (item 5.2.4) foram utilizados para a determinação da retração linear de secagem.

Após a conformação por prensagem nas três pressões de compactação anteriormente descritas, o comprimento dos corpos de prova (C_i) foi determinado com o uso de um paquímetro de 0,01 mm de precisão. Após secagem em estufa elétrica a 110°C até que os corpos de prova apresentassem peso constante, os comprimentos dos corpos de prova foram novamente determinados (C_s) e os resultados das medidas utilizados para a determinação da retração linear de secagem (RLs), conforme a Equação 5.1.

$$RLs (\%) = \frac{C_i - C_s}{C_i} 100 \quad (5.1)$$

5.2.9 Módulo de ruptura à flexão após secagem

Os mesmos corpos de prova utilizados para as determinações das curvas de compactação e retração linear de secagem foram empregados para as análises dos módulos de ruptura à flexão após secagem.

Os procedimentos utilizados nesta etapa do trabalho foram análogos aos procedimentos descritos na seção 4.2.1.3.

Os resultados obtidos foram utilizados para a avaliação da influência da pressão de compactação sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem de cada uma das massas envolvidas nesta etapa do estudo.

5.2.10 Curvas de gresificação

As curvas de gresificação foram utilizadas para acompanhar os processos de vitrificação e conseqüentemente de densificação das massas durante a queima. Foram utilizados os mesmos procedimentos descritos na seção 4.2.1.4 para a determinação das variações da retração linear de queima e da absorção de água das massas em função da temperatura de queima.

Para a realização destas análises, foram prensados corpos de prova de dimensões 60 x 20 x 6 mm³ de cada uma das massas com 370 Kgf/cm² de pressão de compactação.

Os corpos de prova prensados foram secos em estufa elétrica a 110°C e posteriormente queimados em ciclos de 45 minutos de duração, com velocidade de aquecimento de 50°C/min e 5 minutos de permanência nas máximas temperaturas de queima.

Além das determinações de absorção de água e retração linear de queima, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2, também foram determinadas as porosidades aparentes (PA) e densidades aparentes (D_{apq}) dos corpos queimados, através de procedimento baseado no princípio de Arquimedes, fazendo-se uso das Equações 5.2 e 5.3. Nestas equações deve-se considerar que M_u é a massa dos corpos de prova após 2 horas de imersão em água fervente, M_s é a massa dos corpos de prova queimados e M_i é a massa dos corpos de prova após 2 horas de imersão em água fervente, pesados imersos em água, em dispositivo apropriado para tal finalidade em balança com precisão de 0,001 g

$$PA (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} 100 \quad (5.2)$$

$$D_{apq} (g/cm^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i} 100 \quad (5.3)$$

Tendo em vista que as massas granuladas a seco apresentaram comportamentos bastante distintos em relação à massa atomizada durante a conformação e a sinterização, foram realizadas algumas análises complementares com o objetivo de explicar alguns dos resultados obtidos a respeito da influência das condições de granulação.

Para isso, especificamente nesta etapa do trabalho foi incluída uma massa denominada VSL. Esta massa de porcelanato esmaltado de mesma composição da massa AT foi moída a seco em laboratório e granulada em laboratório através da adição de umidade e passagem forçada em peneira com 1,5 mm de abertura. A curva de gresificação desta massa foi obtida através do mesmo procedimento acima descrito para a comparação dos resultados com as massas AT, VSF, VSI e VSG.

Esta massa foi incluída no trabalho para a avaliação isolada da influência o processo de microgranulação – realizado nas massas VSF, VSI e VSG – tendo em vista que estas massas diferiam em relação à massa AT no processo de moagem também. Sendo assim, a massa VSL foi moída a seco em laboratório nas mesmas condições das massas VSF, VSI e VSG e sua única diferença em relação às últimas era o método de granulação utilizado após a moagem a seco.

5.2.11 Módulos de ruptura à flexão após queima

Os corpos de prova queimados nas temperaturas de máxima densificação das massas, determinadas através das curvas de gresificação foram caracterizados quanto ao módulo de ruptura através do ensaio de flexão em três pontos, em flexímetro Nannetti CC-96-2006. Os procedimentos relacionados com estes testes foram descritos em detalhes na seção 4.2.1.3.

5.2.12 Cor de queima

Os mesmos corpos de prova selecionados para a determinação dos módulos de ruptura à flexão após queima nas respectivas temperaturas de máxima densificação de cada massa foram utilizados para análise da cor de queima. As análises colorimétricas foram executadas com auxílio de um espectrofotômetro Minolta CM-2600d e os resultados obtidos apresentados através das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* , do sistema CIELab.

A coordenada L^* indica o grau de luminosidade das amostras, o parâmetro a^* o grau de vermelho ou verde e o parâmetro b^* o grau de amarelo ou azul.

As análises foram realizadas com o equipamento configurado para operar com iluminante D65 e observador padrão a 10° . Todos os resultados apresentados também incluem a reflexão especular para a determinação dos valores numéricos das coordenadas cromáticas dos corpos de prova.

5.2.13 Análises microestruturais

Após a conclusão das análises conduzidas para a avaliação das principais características das massas durante o processamento e das propriedades dos porcelanatos obtidos a partir das mesmas, a análise da evolução da microestrutura foi realizada por difratometria de raios X, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura, após queima em distintas temperaturas, empregando os mesmos ciclos de queima utilizados para o levantamento das curvas de gresificação das massas.

Para a realização desta etapa do trabalho, foram selecionadas as massas AT e VSI. Optou-se pela seleção destas massas, considerando que as diferenças de comportamento entre as massas preparadas por via seca foram pequenas e que a massa VSI poderia representar de modo adequado as massas preparadas por microgranulação.

As análises de difração de raios X foram realizadas com corpos de provas preparados por corte e lixamento das amostras queimadas em diversas temperaturas, com dimensões aproximadas de 10 x 10 x 5 mm³. Os difratogramas de raios X foram realizados em difratômetro Siemens D5005, de 5° a 80° (escala 2θ) e passo de 0,02°.

As avaliações de volume e de distribuições de tamanhos de poros foram conduzidas através de análises de porosidade aparente pelo método de Arquimedes e porosimetrias de mercúrio em porosímetro Micromeritics AutoPore III, cujos procedimentos foram descritos na seção 5.2.7.

A complementação das análises microestruturais foi obtida por meio de observações no microscópio eletrônico de varredura das microestruturas dos corpos de prova das amostras queimados em diferentes temperaturas. Os corpos de prova foram previamente fragmentados e tiveram suas superfícies polidas, mediante abrasão em uma bateria de lixas de diferentes gramaturas. A seguir foram analisados no MEV – modelo Leo Stereoscan 440, sob distintas ampliações.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química da massa AT, utilizada como referência para a realização desta etapa do trabalho encontra-se apresentada na Tabela 5.1. Por sua vez, os resultados da análise mineralógica realizada por difração de raios X são apresentados na Figura 5.1. A combinação dos resultados da análise química e da difração de raios X permite que a composição mineralógica da massa seja estimada por meio da análise racional [82], cujos resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 Composição química da massa AT. Resultados em % em peso.

Óxidos	Massa AT
P.F. (%)	5,59
SiO ₂ (%)	68,02
Al ₂ O ₃ (%)	17,72
Fe ₂ O ₃ (%)	1,24
TiO ₂ (%)	0,42
CaO (%)	1,05
MgO (%)	1,50
Na ₂ O (%)	2,20
K ₂ O (%)	2,02
MnO (%)	-
P ₂ O ₅ (%)	0,02
BaO (%)	0,03

Os resultados obtidos indicam que a massa AT apresenta composição química típica das massas de porcelanato esmaltados utilizadas atualmente no Brasil [44]. Destaca-se seu conteúdo de Fe₂O₃ e TiO₂ relativamente mais baixo em relação aos revestimentos cerâmicos tradicionais, ainda que estes mesmos teores sejam significativamente altos quando comparados aos valores

encontrados nos porcelanatos técnicos, cujas exigências com relação à cor de queima são maiores.

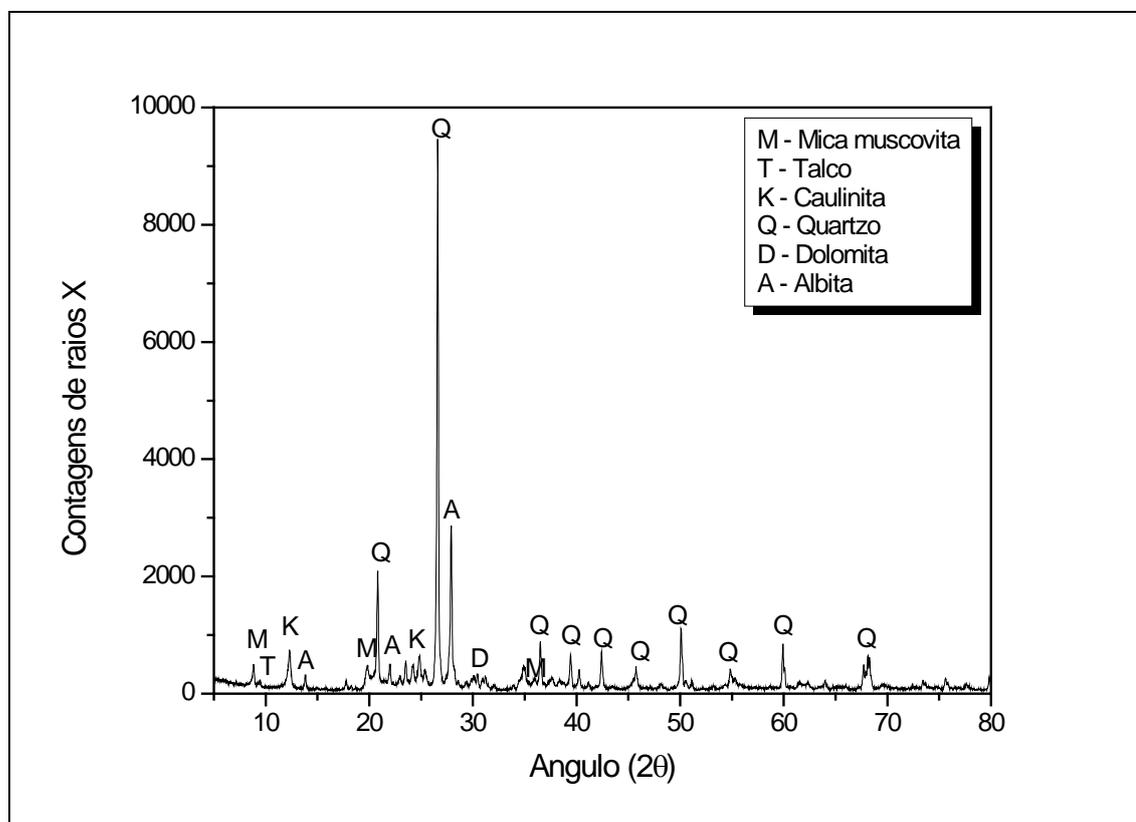


Figura 5.1 Difractometria de raios X da massa AT.

Dentre os óxidos fundentes (Na_2O e K_2O), nota-se que seus teores em peso são bastante semelhantes. A análise racional indica teores similares de albita e mica muscovita, sendo estes minerais responsáveis por aportar os óxidos fundentes mencionados. Os elevados teores de mica muscovita possivelmente estão associados à utilização de filito, que tem sido bastante utilizado como matéria-prima fundente nas massas de porcelanato esmaltado brasileiras, como alternativa para redução dos teores de feldspatos, que são menos abundantes no sul do país.

A análise racional indica ainda, além da presença de caulinita e quartzo, a existência de fundentes auxiliares na massa, representados pela presença de talco e dolomita em teores estimados inferiores a 3,0%.

Tabela 5.2 Composição mineralógica estimada da massa AT.

Minerais	Massa AT
Caulinita (%)	19,0
Quartzo (%)	37,1
Albita (%)	18,6
Mica muscovita (%)	17,1
Dolomita (%)	3,5
Talco (%)	2,4
Outros (%)	2,3

A distribuição de tamanhos de partículas primárias da massa AT é representada na Figura 5.2 juntamente com a distribuição de tamanhos de partículas da massa de mesma composição química moída em laboratório por via seca utilizada na sequência do trabalho para a granulação em distintas condições. Para auxiliar a interpretação dos resultados, a Tabela 5.3 demonstra alguns dos parâmetros mais relevantes das distribuições de tamanhos de partículas indicadas na Figura 5.2, tais como D_{50} (diâmetro médio de partículas), % < 63 μm (fração retida por peneiramento a úmido em peneira ABNT #230), % < 10 μm (fração mássica de partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a 10 μm) e % < 1 μm (fração mássica de partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a 10 μm).

Conforme pode ser verificado através da Figura 5.2 e da Tabela 5.3 a massa AT apresenta baixa retenção de partículas em peneira ABNT #230, tendo em vista que se destina a fabricação de porcelanatos, onde a presença de partículas finas favorece a reatividade durante a queima. Apesar disso, a fração máxima de partículas de diâmetro esférico equivalente inferior a 1 μm é relativamente baixa, tendo em vista a necessidade de utilização de teores elevados de matérias-primas não argilosas para obter as propriedades necessárias ao produto.

A massa moída por via seca em laboratório reproduziu relativamente bem a distribuição de tamanhos de partículas da massa via úmida, conforme almejado nesta etapa do trabalho. Destaca-se apenas que, ainda que o teor de

resíduo em peneira ABNT #230 (abertura de 63 μm) tenha sido o mesmo em relação à massa AT, a massa moída por via seca apresentou participação ligeiramente mais alta de partículas finas.

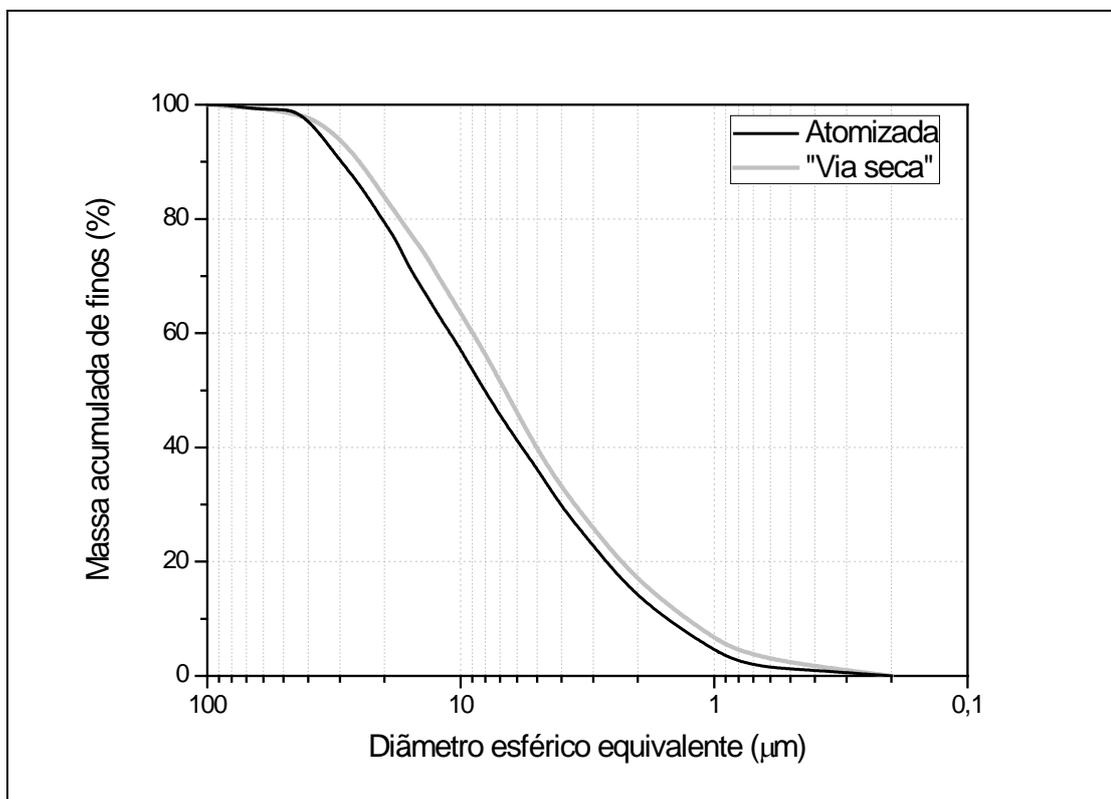


Figura 5.2 Distribuições de tamanhos de partículas da massa AT e da massa moída por via seca em laboratório.

Esta massa moída por via seca foi granulada nas condições distintas descritas no item 5.2.1 e as distribuições granulométricas obtidas comparadas entre si e com a distribuição granulométrica da massa AT. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.3 e sumarizados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3 Parâmetros granulométricos destacados da massa AT e da massa moída por via seca em laboratório.

Amostras	D ₅₀ (μm)	% > 63 μm	% < 10 μm	% < 1 μm
AT	7,9	0,8	57,7	4,4
Via seca	6,7	0,8	63,6	6,4

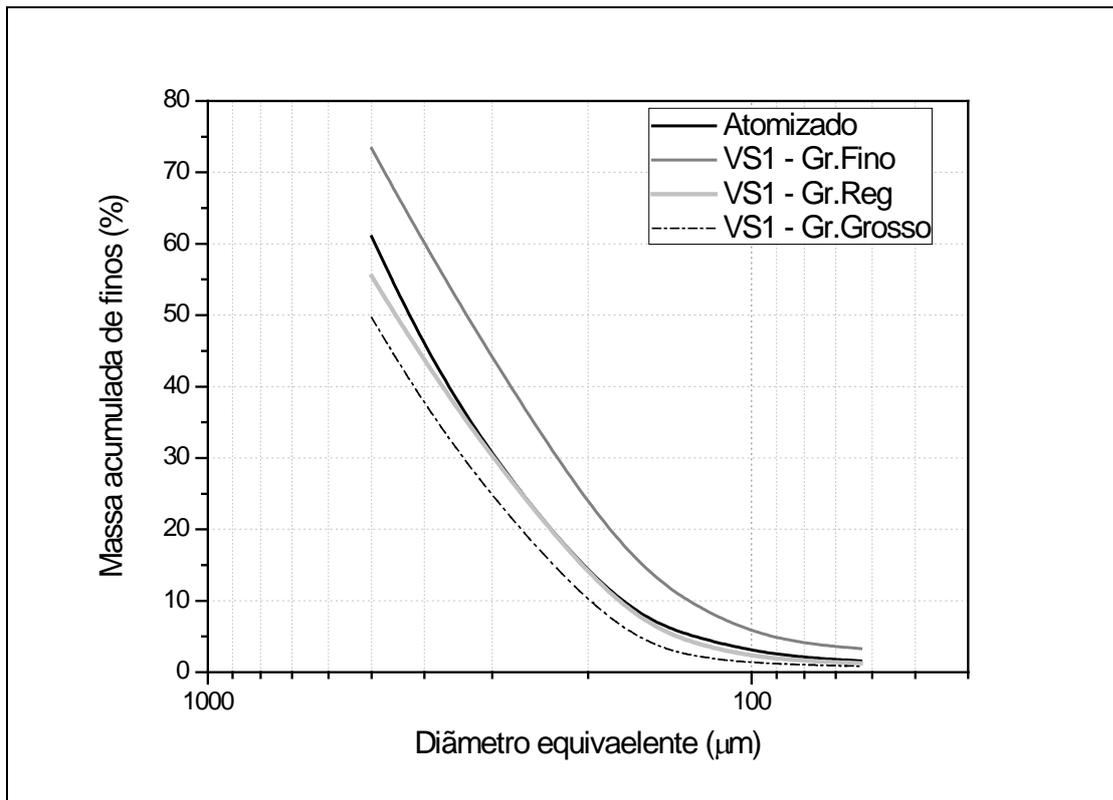


Figura 5.3 Distribuições granulométricas das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Os resultados das análises granulométricas por peneiramento realizadas com os granulados indicam que o microgranulador Eirich utilizado para a realização da granulação da massa moída a seco é capaz de produzir distribuições granulométricas próximas em relação à massa atomizada. Tais resultados merecem ser destacados, tendo em vista que os resultados da avaliação de massas industriais preparadas por via seca apresentados no Capítulo 3 indicaram que as massas granuladas atualmente por via seca no Brasil apresentam baixa fluidez em decorrência do processo de granulação atualmente utilizado, que gera aglomerados excessivamente finos e de morfologias irregulares.

Considerando os objetivos do presente capítulo, as massas VSF, VSI e VSG foram obtidas com variações expressivas em suas distribuições granulométricas. O granulado VSI apresenta distribuições de tamanhos mais próximas em relação à massa AT, sendo que no granulado VSF existe maior

participação de grânulos pequenos (diâmetros inferiores a 125 μm) e no granulado VSG a presença de grânulos grossos é mais pronunciada.

Tabela 5.4 Parâmetros granulométricos das massas granuladas.

Amostras	D ₅₀ (μm)	Fração > 500 μm (%)	Fração < 125 μm (%)
AT	420	39,0	4,6
VSF	340	26,6	8,6
VSI	460	44,5	3,5
VSG	> 500	50,3	1,5

Nas Figuras 5.4 a 5.11 encontram-se imagens obtidas nos microscópios ótico digital (MOD) e eletrônico de varredura (MEV) das composições granulométricas AT, VSF, VSI e VSG.

Nas imagens de microscopia, nota-se que os grânulos obtidos por microgranulação além de apresentarem tamanhos compatíveis com os tamanhos dos grânulos atomizados, também possuem morfologias consideravelmente regulares. Em relação aos grânulos das massas industriais preparadas por via seca caracterizadas, cujos resultados foram apresentados no Capítulo 3, verifica-se que os grânulos das massas VSF, VSI e VSG são significativamente mais esféricos e possuem frações menos expressivas de grânulos de diâmetros inferiores a 125 μm . Tais constatações são

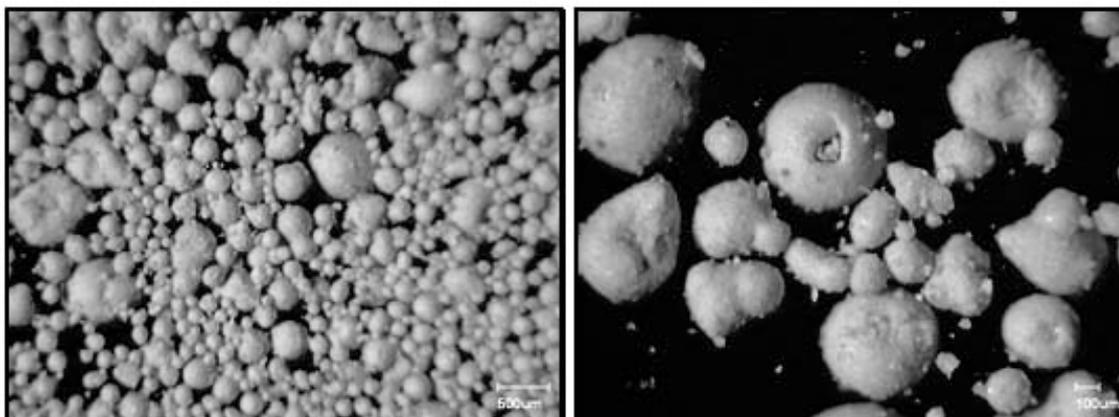


Figura 5.4 Imagens dos grânulos da massa AT obtidas no MOD.

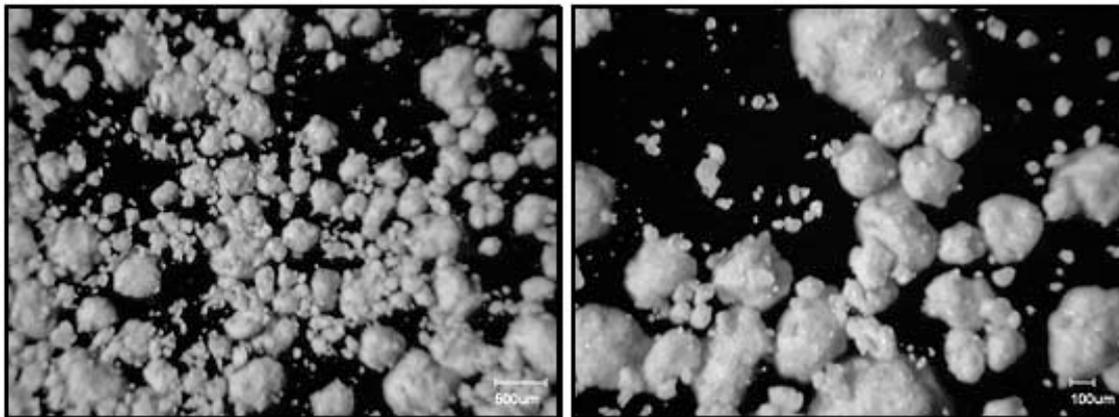


Figura 5.5 Imagens dos grânulos da massa VSF obtidas no MOD.

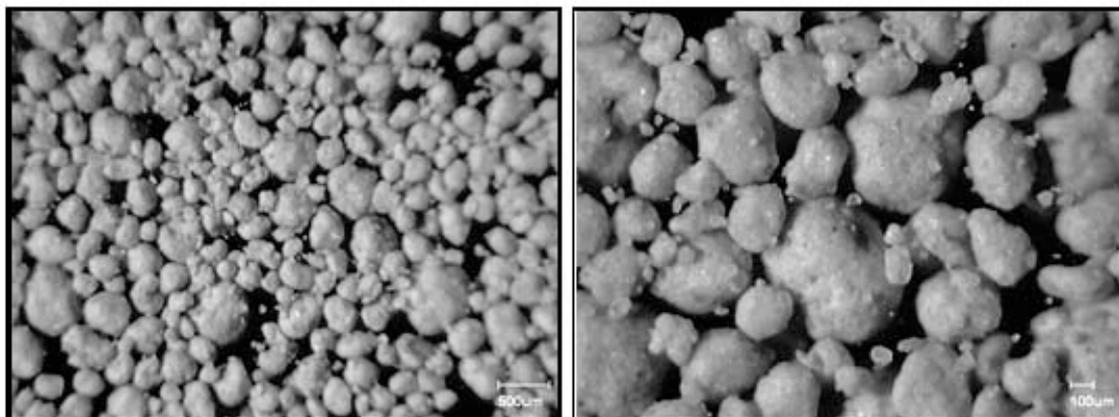


Figura 5.6 Imagens dos grânulos da massa VSI obtidas no MOD.

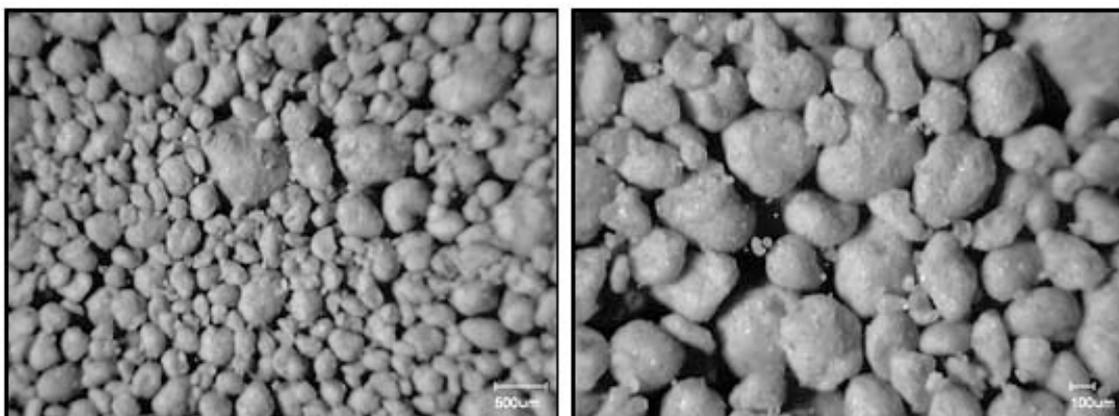


Figura 5.7 Imagens dos grânulos da massa VSG obtidas no MOD.

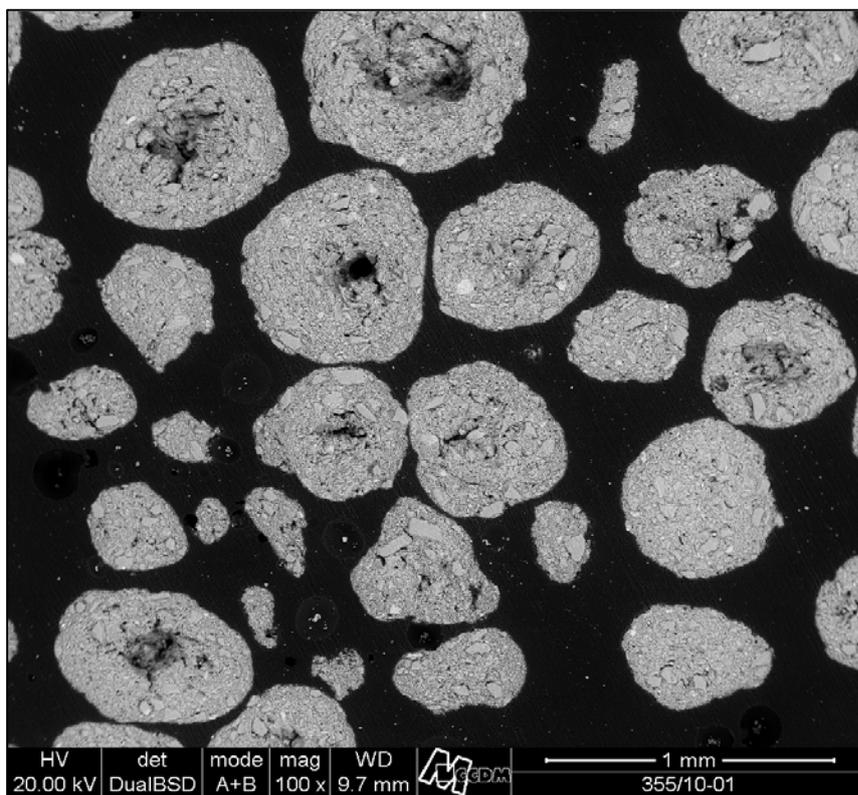


Figura 5.8 Imagem dos grânulos massa AT obtida no MEV.

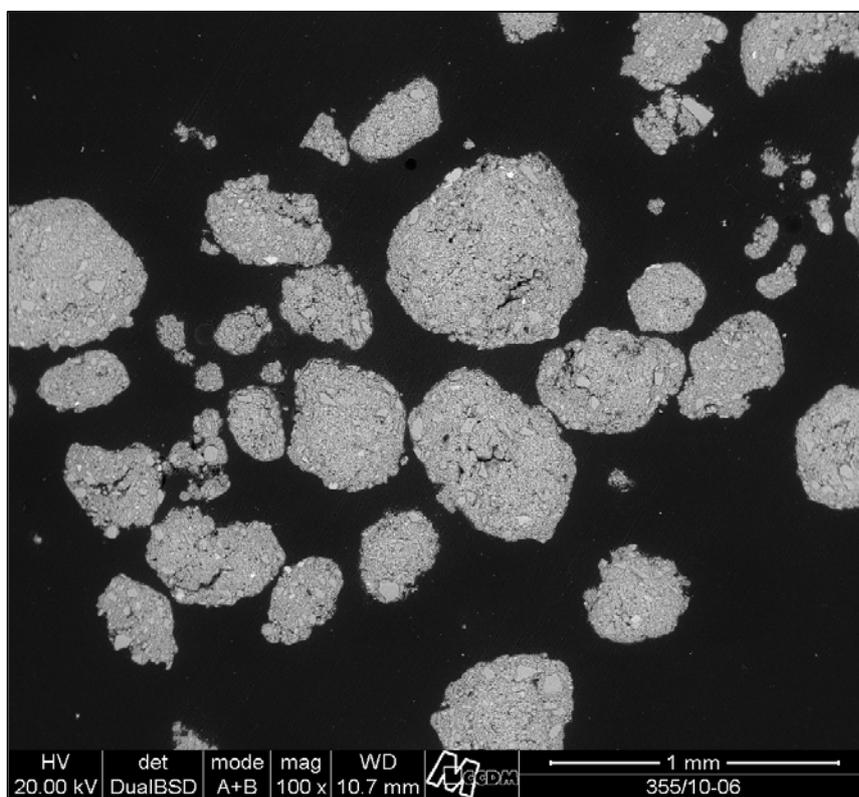


Figura 5.9 Imagem dos grânulos da massa VSF obtida no MEV.

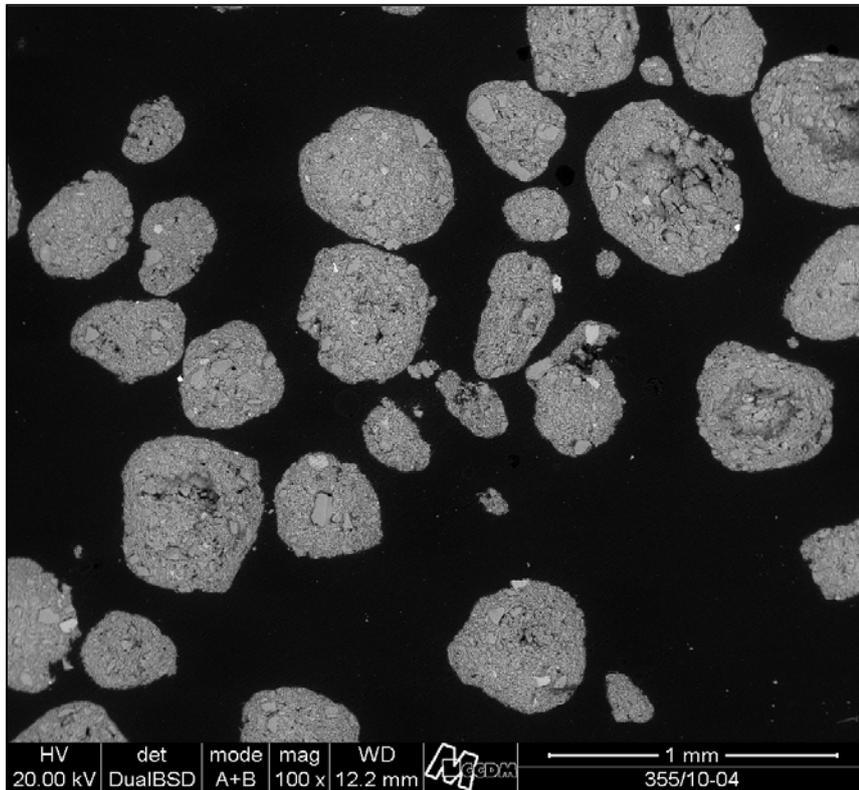


Figura 5.10 Imagem dos grânulos massa VSI obtida no MEV.

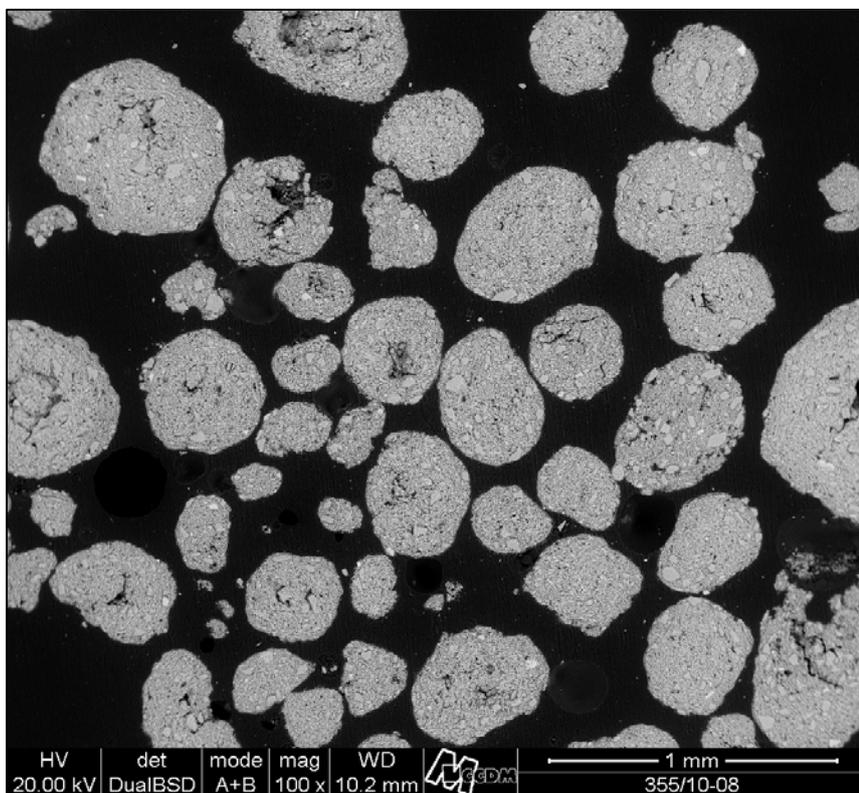


Figura 5.11 Imagem dos grânulos da massa VSG obtida no MEV.

especialmente válidas para os grânulos das massas VSG e VSI, sendo que na massa VSF é observada a presença mais expressiva de grânulos finos e irregulares. Os resultados das análises realizadas no MEV também indicam a existência de grânulos ocos, dentre os grânulos atomizados da massa AT. Os grânulos das massas preparadas por via seca, por sua vez, são sempre maciços.

A presença de grânulos de morfologia regular e de tamanhos maiores em relação às massas industriais preparadas por via seca favorece a fluidez dos grânulos das massas VSF, VSI e VSG, conforme pode ser concluído a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5. A fluidez das composições granulométricas é prejudicada pelo atrito gerado nos pontos de contato entre os grânulos. Deste modo, quanto mais finos forem os grânulos e quanto mais irregulares seus formatos, maior o número de pontos de contato por unidade de volume e conseqüentemente mais baixa é a fluidez [70].

Os resultados expressos na Tabela 5.5 indicam que as massas obtidas por microgranulação apresentam índices de Hausner bastante semelhantes entre si e muito próximos em relação à massa AT. Considerando as características das massas industriais preparadas por via seca, pode-se dizer que melhoras expressivas de fluidez podem ser obtidas através do processo de microgranulação realizado com as massas moídas a seco.

De acordo com a Tabela 5.5, resultados bastante semelhantes foram obtidos entre as massas VSG e VSI, sendo que a massa VSF, por possuir uma maior fração de grânulos finos (diâmetros inferiores a 125 μm) apresenta fluidez um pouco inferior. Deve-se destacar ainda que as densidades de preenchimento e empacotamento das massas microgranuladas foram consideravelmente superiores em relação à massa AT. Tais resultados, possivelmente se devem às diferenças de densidade entre os grânulos atomizados e os grânulos das massas VSF, VSI e VSG. Enquanto os atomizados possuem ocos internos, os grânulos obtidos por microgranulação são sempre maciços, conforme identificado através das análises de microscopia realizadas.

Tabela 5.5 Índice de Hausner (I.H.), densidades de preenchimento (ρ_P) e empacotamento (ρ_E) das composições granulométricas.

Amostras	I.H.	ρ_P (g/cm ³)	ρ_E (g/cm ³)
AT	1,140	1,02	1,16
VSF	1,186	1,08	1,28
VSI	1,152	1,17	1,35
VSG	1,159	1,19	1,38

O comportamento dos grânulos durante a etapa de compactação através da aplicação de forças de prensagem pode ser avaliado, dentre outras formas, através das curvas de compactação, que relacionam a densidade aparente dos corpos de prova com a pressão de prensagem aplicada. A Figura 5.12 expressa os resultados obtidos para as amostras AT, VSF, VSI e VSG.

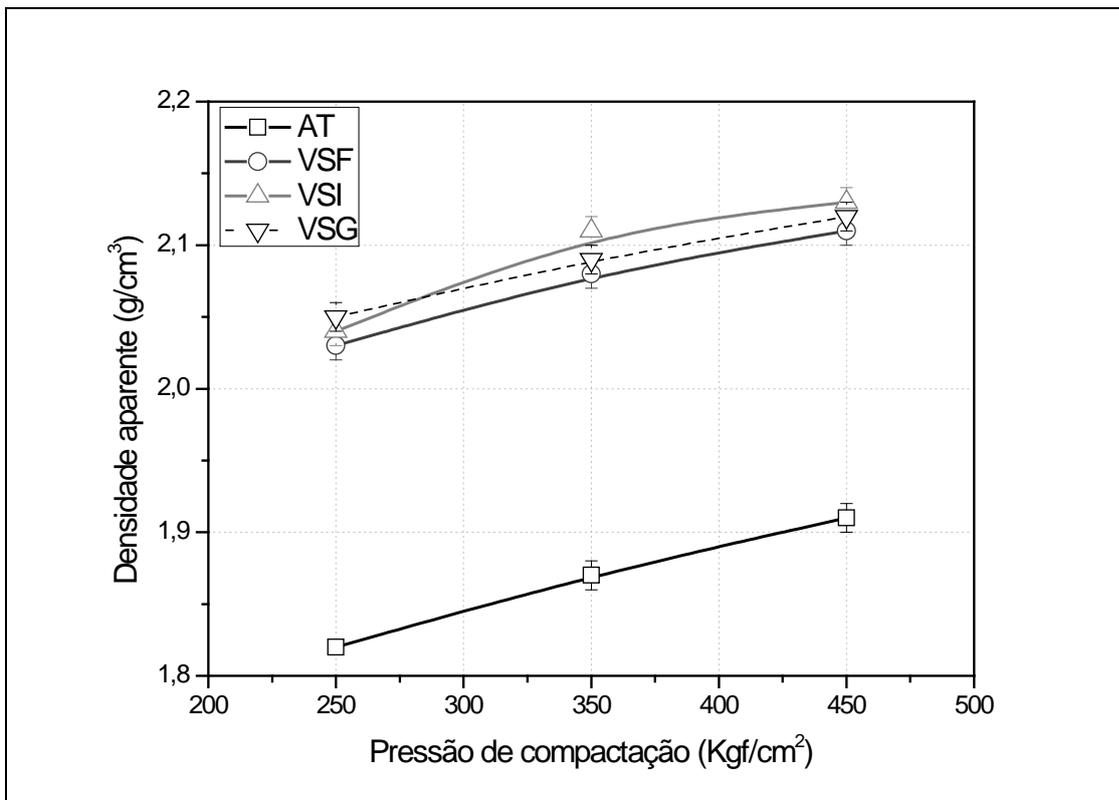


Figura 5.12 Curvas de compactação das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Os resultados demonstram a existência de diferenças expressivas entre as massas preparadas por via seca e a massa AT, pois as densidades aparentes das primeiras após prensagem nas menores pressões de compactação utilizadas foram sempre superiores à densidade aparente dos corpos de prova da massa AT, mesmo nas pressões mais elevadas. Entretanto, nota-se também que as curvas de compactação das massas são relativamente paralelas, o que indica que o aumento pressão de compactação gera incrementos da mesma magnitude nas densidades aparentes dos corpos prensados.

As diferenças de compacidade entre as massas preparadas por via seca são pequenas, mas é possível notar que a massa com granulometria mais fina (VSF) tende a apresentar compacidades ligeiramente inferiores em todo o intervalo de pressões de compactação avaliado.

As disparidades observadas durante a compactação das massas provavelmente estão associadas com a natureza dos grânulos (densidade, deformabilidade, etc.) preparados por microgranulação em relação aos atomizados, conforme será discutido a seguir. Neste sentido, foram determinadas as densidades aparentes dos grânulos e a pressão de fluência dos mesmos, cujos resultados encontram-se expressos na Tabela 5.6 e na Figura 5.13.

Através da Tabela 5.6, verifica-se que os grânulos preparados por microgranulação apresentam densidades aparentes expressivamente mais elevadas em relação aos grânulos atomizados da massa AT. Estas diferenças de densidade aparente estão relacionadas com a natureza dos processos de granulação, que geram empacotamentos de partículas distintos para a formação dos grânulos. Tais resultados estão de acordo com outro estudo apresentados na literatura [74] realizado com massas preparadas por granulação a seco.

As densidades aparentes médias dos grânulos das massas obtidas por microgranulação (VSF, VSI e VSG) são bastante semelhantes entre si, cabendo destacar o ligeiro aumento de densidade aparente observado da composição VSF para a composição VSG. Acredita-se que a presença de

menores quantidades de grânulos finos – os quais em geral apresentam-se em baixo estado de aglomeração – na composição VSF seja responsável pela densidade aparente média inferior desta composição granulométrica em comparação com as composições granulométricas VSI e VSG.

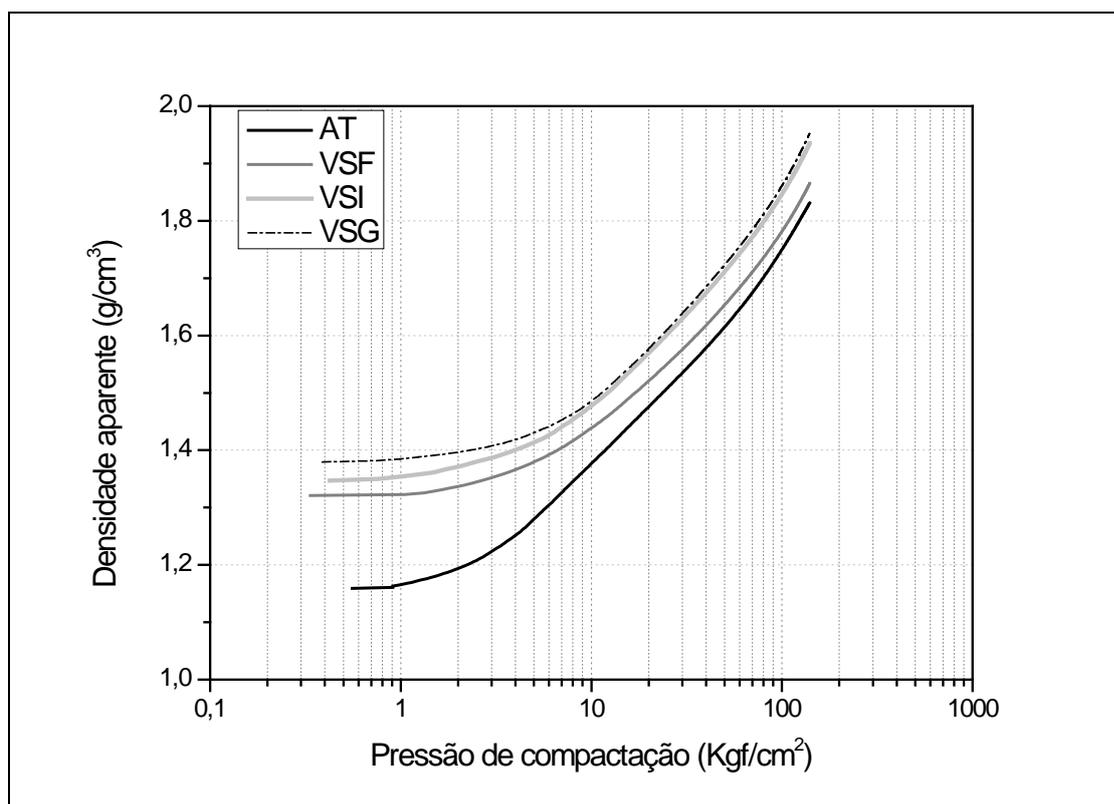


Figura 5.13. Diagrama de compactação em baixas pressões das composições granulométricas utilizados para a determinação da pressão de fluência.

Tabela 5.6 Densidades aparentes e pressões de fluência dos grânulos.

Amostras	Densidade dos grânulos (g/cm ³)	Pressão de fluência (Kgf/cm ²)
AT	1,700	2,2
VSF	2,172	5,4
VSI	2,197	5,7
VSG	2,199	5,9

Os resultados da determinação da pressão de fluência dos grânulos (Tabela 5.6) e a indicação gráfica da variação de densidade aparente dos compactos verdes em função da pressão de compactação (Figura 5.13) confirmam as discussões realizadas sobre as diferenças entre os grânulos das quatro massas avaliadas nesta etapa do trabalho.

Conforme pode ser observado, os compactos obtidos a partir das massas VSF, VSI e VSG já apresentam densidades aparentes mais elevadas em relação ao compacto produzido a partir da massa AT nos estágios iniciais da compactação. Tais resultados decorrem das diferenças de densidade aparente média dos grânulos presentes nestas composições granulométricas. Em função da maior densidade aparente, verifica-se que a pressão de fluência tende a ser mais elevada nos grânulos preparados por microgranulação em relação aos grânulos atomizados, indicando a necessidade de aplicação de pressões mais elevadas para produzir a deformação dos grânulos destas massas.

Além da maior pressão de fluência, observa-se através da Figura 5.13 que as taxas de incremento da densidade aparente em função da pressão de compactação aplicada são menores nas massas microgranuladas em relação à massa atomizada. Este resultado provavelmente também decorre das diferenças de densidade aparente dos grânulos, tendo em vista que todas as massas envolvidas nesta etapa do trabalho possuem a mesma composição química e mineralógica.

Os distintos comportamentos apresentados pelas composições granulométricas durante a compactação geram reflexos sobre a microestrutura dos compactos verdes obtidos. Por um lado, os grânulos atomizados são menos densos, o que indica a presença de elevada porosidade intergranular nos estágios iniciais da compactação. Em contrapartida, os grânulos atomizados são mais deformáveis em relação aos grânulos preparados por microgranulação, de modo que a porosidade intergranular dos compactos verdes da massa AT tende a ser reduzida sob taxas maiores em função da aplicação de pressões de compactação maiores.

Para uma melhor avaliação da microestrutura porosa das massas AT, VSF, VSI e VSG, seus compactos verdes produzidos com pressão de compactação de 370 Kgf/cm² foram caracterizados quanto à distribuição de tamanhos de poros através da técnica de porosimetria de mercúrio. A Figura 5.14 e a Tabela 5.7 apresentam os resultados obtidos.

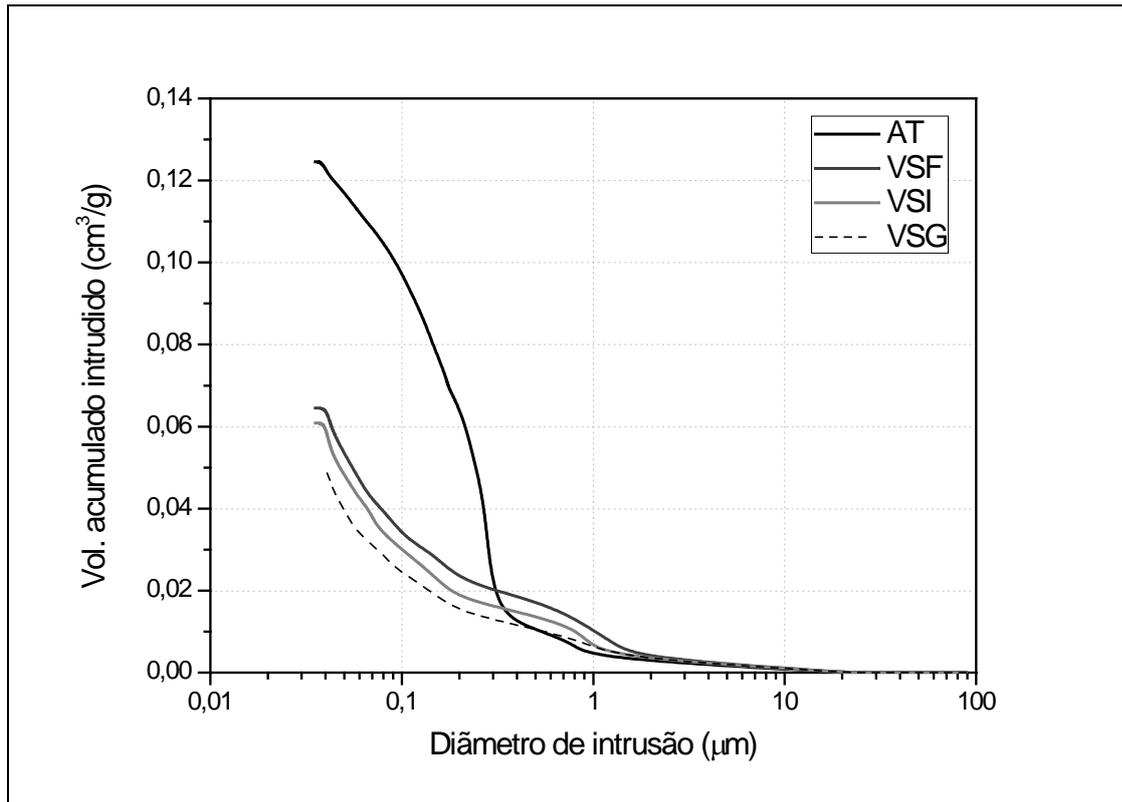


Figura 5.14. Distribuições de tamanhos de poros das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Pela análise da Figura 5.14 pode-se notar que os volumes acumulados intrudidos de mercúrio nos compactos produzidos a partir das massas preparadas por granulação são inferiores em relação ao compacto obtido com a massa atomizada. Este resultado decorre das maiores densidades aparentes – e conseqüentemente menores volumes de poros abertos – dos compactos obtidos a partir das massas VSF, VSI e VSG.

Além disso, os resultados obtidos evidenciam que o compacto verde produzido a partir da massa AT apresenta distribuição de tamanhos de poros

mais estreita, concentrando a grande maioria dos poros em diâmetros de intrusão compreendidos entre 0,1 e 0,5 μm . Nas massas microgranuladas, são observadas curvas de distribuições de tamanhos de poros mais largas, com frações significativas de poros com diâmetros de intrusão superiores a 0,5 μm e elevada fração de poros com diâmetros de intrusão inferiores a 0,1 μm .

A maior densidade aparente e a menor deformabilidade dos grânulos obtidos por microgranulação são responsáveis pela obtenção de compactos verdes de porosidades intergranulares mais representativas em relação aos compactos obtidos a partir da massa atomizada. A massa atomizada AT, constituídas por grânulos menos densos e mais deformáveis, gera compactos verdes com participações maiores de poros intragranulares pequenos.

Tabela 5.7 Características dos poros das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Amostras	Diâmetro médio de intrusão (μm)	Diâmetro de intrusão > 0,5 μm (%)	Diâmetro de intrusão < 0,1 μm (%)
AT	0,21	8,6	21,9
VSF	0,11	26,7	47,3
VSI	0,10	22,6	50,4
VSG	0,10	20,7	51,4

Para confirmar esta hipótese, novos compactos foram obtidos a partir das massas AT e VSI, através da aplicação de sete diferentes pressões de compactação distintas: 103, 132, 169, 221, 302, 419 e 596 Kgf/cm^2 . A densidade aparente após secagem dos corpos de prova foi determinada e imagens da superfície dos mesmos foram capturadas sob as mesmas ampliações por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 5.15 representa a variação de densidade aparente dos corpos de prova obtidos a partir das duas massas em função do incremento da pressão de compactação. Para a linearização dos resultados, a pressão de compactação é apresentada em escala logarítmica.

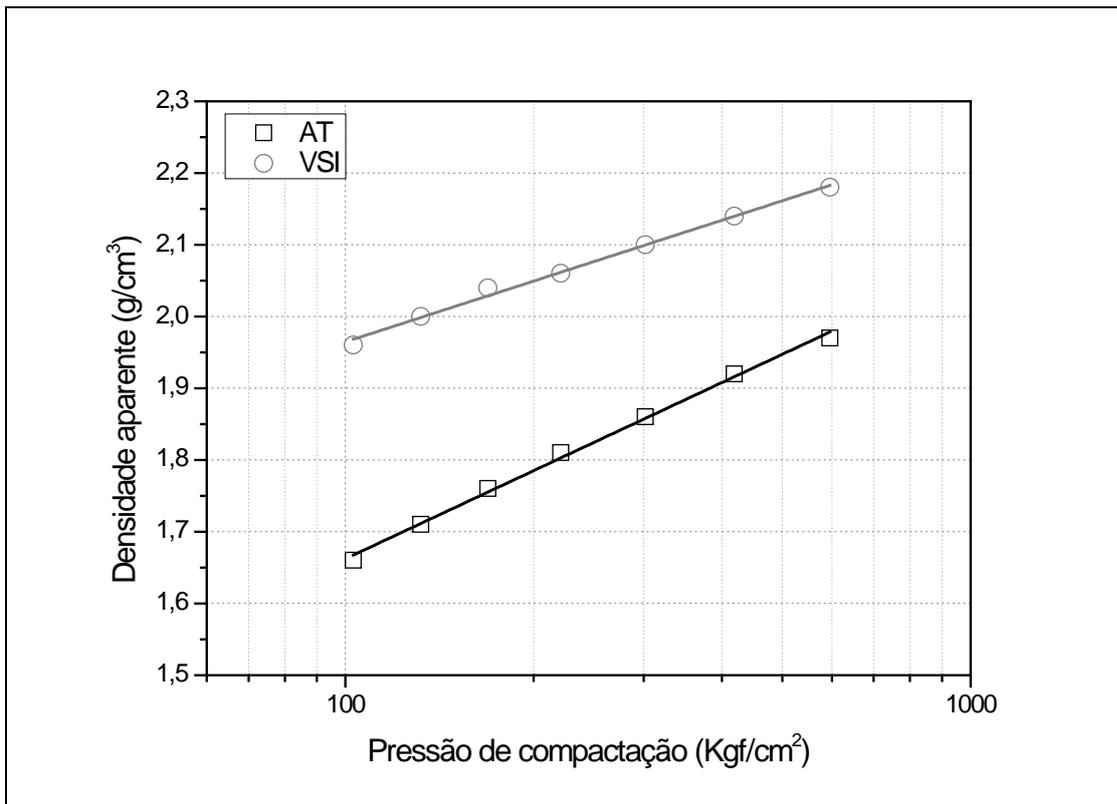


Figura 5.15 Efeitos da pressão de compactação sobre a densidade aparente das massas AT e VSI.

Observa-se na Figura 5.15 que o comportamento das duas massas, durante a compactação, pode ser descrito por duas retas muito bem caracterizadas. As equações 5.4 e 5.5 descrevem respectivamente os comportamentos das massas AT e VSI no intervalo de pressões testado. Na Figura 5.16, são apresentadas as imagens da superfície dos corpos de prova das duas massas, após compactação nas distintas pressões utilizadas.

$$D_{ap} = 0,85 + 0,41 \log P \quad (5.4)$$

$$D_{ap} = 1,40 + 0,28 \log P \quad (5.5)$$

As análises dos resultados expressos nas Figuras 5.15 e 5.16 confirmam as hipóteses anteriormente levantadas. Os grânulos da massa VSI são mais densos, de modo que geram corpos de prova de densidades aparentes superiores nos estágios iniciais da compactação.

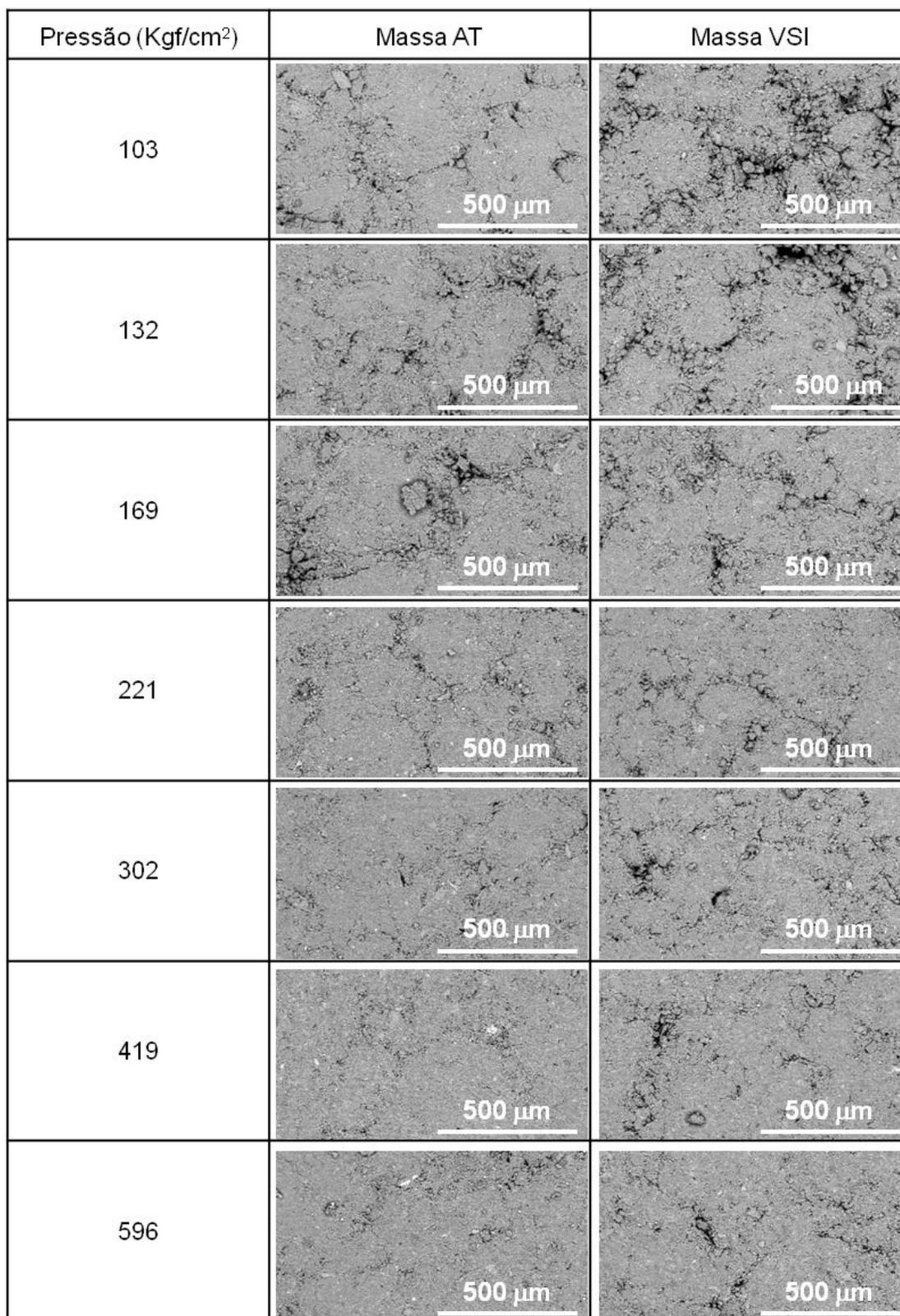


Figura 5.16 Imagens obtidas no MEV da superfície dos corpos de prova.

Entretanto, a taxa de variação da densidade aparente dos corpos de prova da massa VSI em função da pressão de compactação aplicada é inferior em relação à massa AT, cujos grânulos são menos duros e mais deformáveis. Em virtude destas diferenças apontadas, os corpos de prova da massa VSI possuem porosidades intergranulares mais expressivas em relação aos corpos da massa AT. Tais evidências podem ser observadas com clareza através das imagens obtidas dos corpos de prova compactados em distintas pressões, apresentadas na Figura 5.16.

A quantificação das porosidades intergranulares e intragranulares durante a compactação é difícil de ser estimada, tendo em vista que a literatura indica que os mecanismos de compactação que predominam durante os distintos estágios da compactação se sobrepõem [83]. As imagens obtidas no MEV também evidenciam que a técnica de porosimetria de mercúrio anteriormente utilizada não foi suficientemente sensível para detectar os poros maiores presentes nas amostras, relacionados com a porosidade intergranular. Sendo assim, nas Figuras 5.17 e 5.18 são apresentadas estimativas aproximadas das porosidades intergranulares, intragranulares e totais das massas AT e VSI em distintos estágios da operação de prensagem – preenchimento livre, empacotamento sem deformação dos grânulos e após compactação a 380 Kgf/cm².

Tais estimativas basearam-se nas densidades aparentes e reais dos grânulos, nas densidades de preenchimento e empacotamento das composições granulométricas, além da densidade aparente dos compactos obtidos com 380 Kgf/cm² pressão de prensagem. Assumiu-se para a expressão dos resultados que, durante o estágio de compactação, a porosidade intergranular é eliminada primordialmente, ao passo que a porosidade intragranular só começa a ser reduzida na medida em que não há mais porosidade intergranular remanescente na microestrutura.

Conforme se aprecia por meio das Figuras 5.17 e 5.18, a porosidade total da massa AT é sempre mais elevada em relação à massa VSI em todos os estágios da operação de prensagem. Este fato decorre sobretudo da baixa porosidade intragranular da massa VSI obtida por microgranulação que

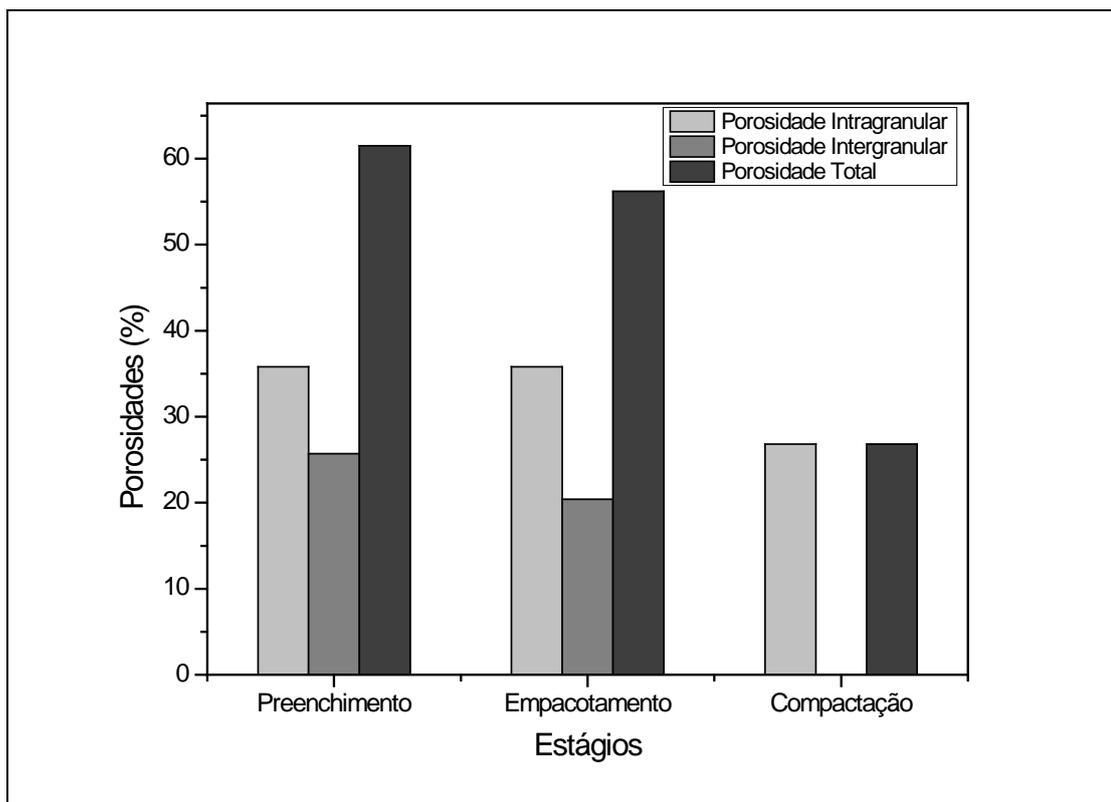


Figura 5.17 Estimativa das porosidades da massa AT em distintos estágios.

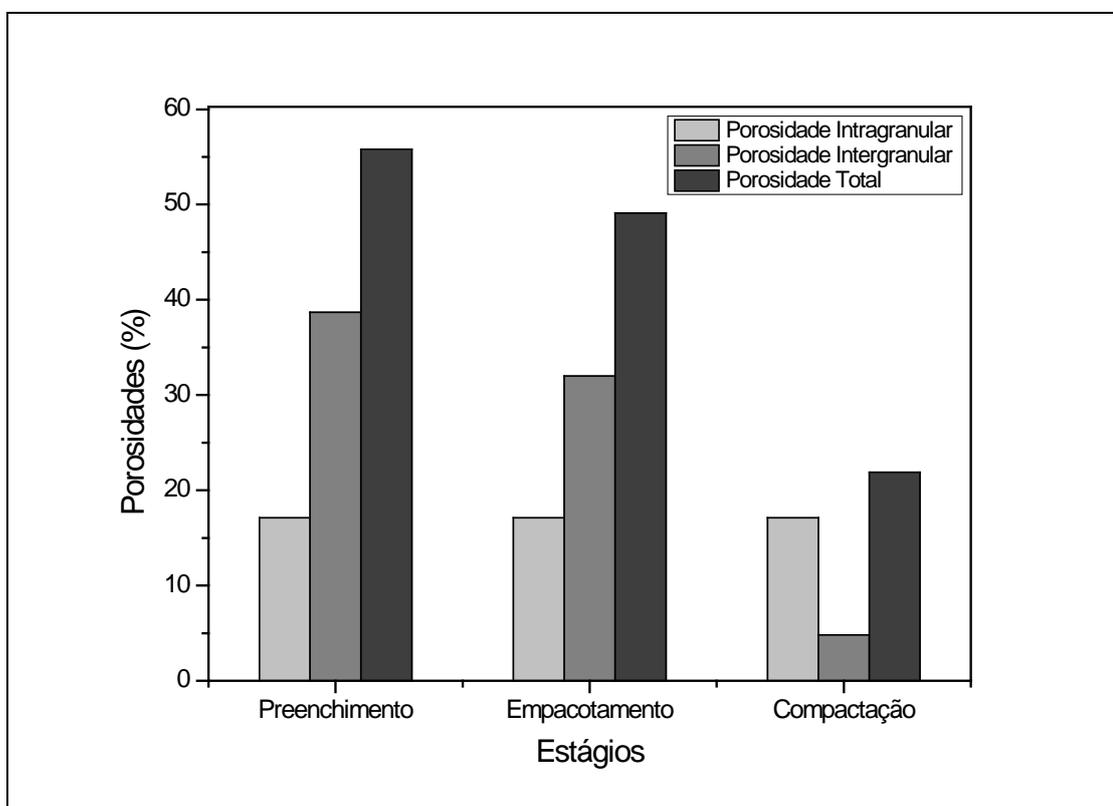


Figura 5.18 Estimativa das porosidades da massa VSI em distintos estágios.

contrasta bastante com a massa atomizada. Todavia, durante a compactação, a massa AT apresenta maior taxa de densificação e, se considerarmos que a porosidade intergranular é eliminada primordialmente em relação à porosidade intragranular, nas pressões de trabalho industriais sua porosidade intergranular é praticamente nula e a porosidade intragranular sofre reduções e se aproxima de 25%.

No caso da massa microgranulada VSI, verifica-se que no preenchimento do molde, sua porosidade intergranular é mais elevada em relação à massa AT. Este fato provavelmente ocorre em consequência de sua distribuição granulométrica e da fluidez ligeiramente inferior. Mais ênfase deve ser dada ao fato de que, após a compactação a 380 Kg/cm^2 , esta massa ainda possui cerca de 5% de porosidade intergranular, mesmo se considerarmos que a porosidade intergranular seria eliminada primordialmente da microestrutura do compacto verde durante a compactação em detrimento da porosidade intragranular.

Tais resultados enfatizam a existência de diferenças na microestrutura dos compactos verdes produzidos por atomização e por microgranulação. Enquanto os primeiros são mais porosos e concentram seus poros quase que exclusivamente na forma de poros intragranulares, os compactos obtidos a partir dos grânulos produzidos por microgranulação possuem menores volumes totais de poros, mas sua microestrutura é caracterizada pela existência de poros intergranulares que representam cerca de 20% do total da porosidade destes compactos.

Os efeitos da pressão de compactação sobre as retrações lineares de secagem dos compactos verdes, obtidos a partir das diferentes massas, encontram-se expressos na Figura 5.19. Mais uma vez, são observadas variações de grande magnitude entre as características dos compactos preparados por via seca em relação à massa atomizada AT. Esta última apresenta retração linear de secagem praticamente nula, durante todo intervalo de pressões de compactação testado, ao passo que as massas VSF, VSI e VSG apresentam retrações lineares de secagem de 4 a 5 vezes maiores. Em todas as massas, a pressão de compactação exerce pouca influência sobre a

retração de secagem, apontando apenas uma tendência moderada de redução de sua magnitude em função do aumento da pressão.

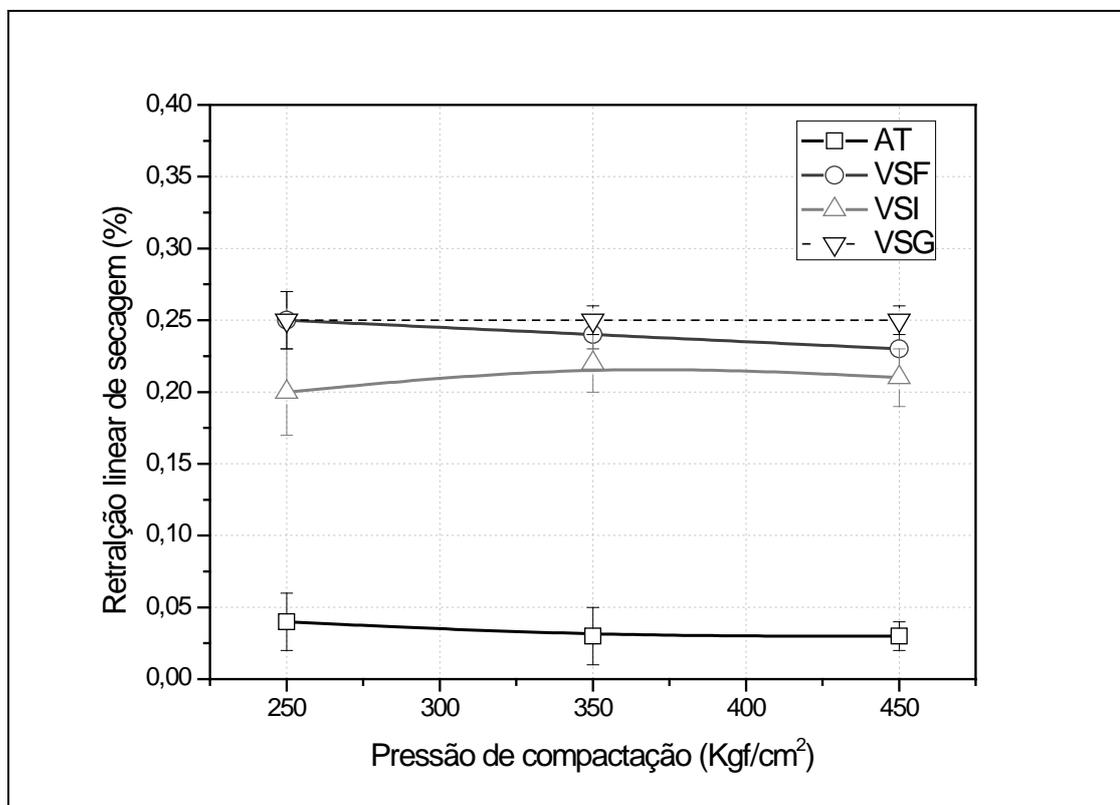


Figura 5.19 Retrações lineares de secagem das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Considerando os mecanismos envolvidos no processo de secagem de materiais cerâmicos, onde a água é transportada do centro para a superfície das peças por forças de capilaridade, gerando a aproximação das partículas [11], presume-se que as diferenças verificadas estejam associadas com as porosidades intergranulares mais elevadas, presentes nos compactos das massas VSF, VSI e VSG. A presença de poros maiores, oriundos da baixa deformabilidade dos grânulos das massas microgranuladas, favorece a aproximação dos grânulos remanescentes durante a secagem, gerando retrações lineares mais elevadas nos compactos produzidos a partir destas massas.

O comportamento mecânico dos compactos verdes das massas envolvidas nesta etapa do trabalho foi avaliado pelos módulos de ruptura à

flexão, após secagem a 110°C de corpos de prova prensados em distintas pressões de compactação.

Na Figura 5.20 é possível verificar que as massas preparadas por microgranulação apresentaram módulos de ruptura à flexão superiores em relação à massa AT. Além disso, observa-se que nas massas preparadas por microgranulação, quanto menores os tamanhos dos aglomerados, maiores são os módulos de ruptura à flexão dos corpos secos.

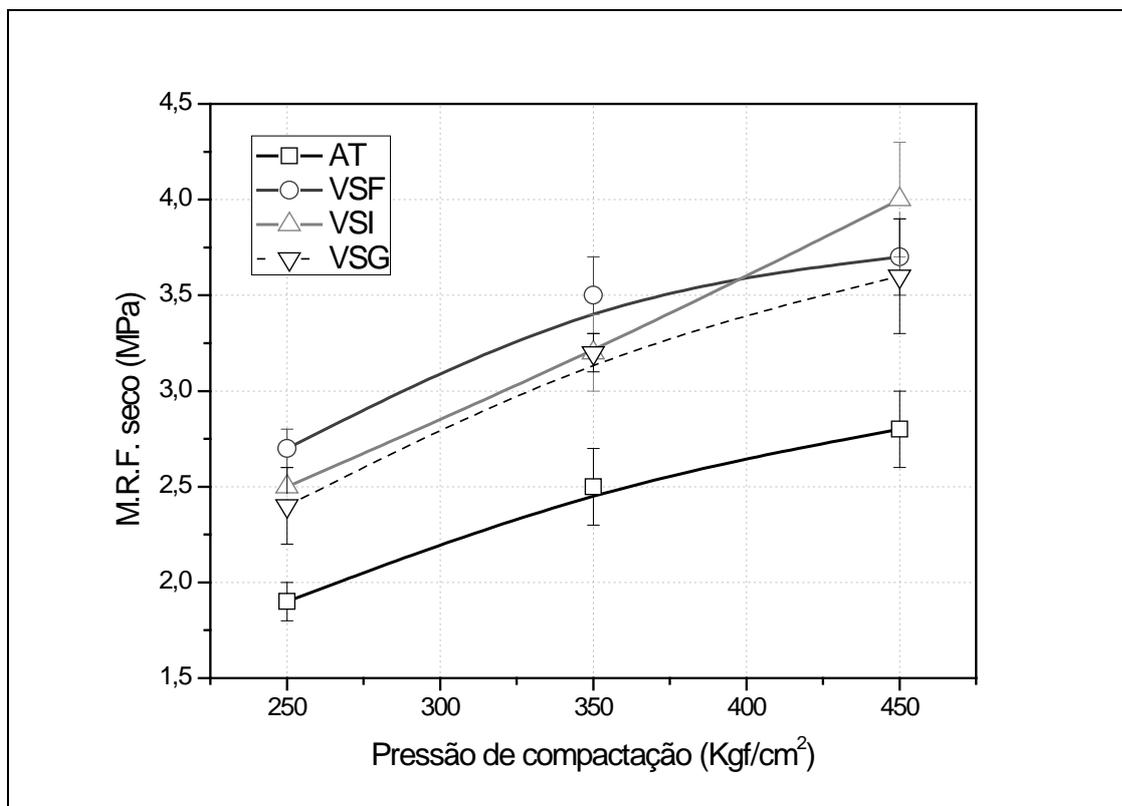


Figura 5.20 Módulos de ruptura à flexão após secagem das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Para compreender o comportamento mecânico de materiais cerâmicos, normalmente se considera a equação de Griffith [6], que expressa o comportamento mecânico de corpos frágeis. Entretanto, estudo mais recente [84] indica que os corpos cerâmicos crus, com conteúdos relativamente altos de argilas, são caracterizados pelo comportamento semi-frágil. Enquanto os corpos frágeis atingem deformações máximas inferiores a 0,1% antes da

ruptura, os corpos semi-frágeis podem atingir até 1,0% de deformação antes da ruptura. Neste caso, a fratura é gerada a partir de trincas produzidas ou estendidas durante o ensaio mecânico, ao contrário dos materiais frágeis que apresentam fraturas geradas a partir de trincas pré-existentes.

No caso dos materiais semi-frágeis, para que ocorra a fratura é necessário que as trincas pré-existentes na superfície dos corpos de prova cresçam ou que se ramifiquem até atingir um tamanho crítico. Este crescimento e/ou ramificação das trincas só ocorre quando a tensão de ruptura supera o limite elástico. Sendo assim, o módulo de ruptura à flexão dos materiais frágeis é diretamente proporcional ao número de pontos de contato e à força de ligação nos pontos de contato entre os grânulos e partículas e inversamente proporcional ao tamanho dos defeitos microestruturais.

Os corpos de prova preparados a partir das massas microgranuladas possuem tamanhos de defeitos microestruturais maiores, em virtude da presença de poros intergranulares maiores decorrentes da baixa deformabilidade dos grânulos. Entretanto, apresentam também maior compacidade em relação aos corpos preparados a partir da massa atomizada. O maior número de pontos de contato entre os grânulos e partículas destas amostras provavelmente é responsável por uma maior ramificação das trincas durante a aplicação dos esforços mecânicos. Os resultados indicam que este efeito é mais relevante para incrementar o módulo de ruptura à flexão dos corpos secos das massas preparadas por microgranulação do que o decréscimo na força de ruptura que poderia ser causado pelos tamanhos dos defeitos.

Além disso, comparando apenas os resultados das massas microgranuladas, verifica-se que os módulos de ruptura à flexão mais elevados são maiores nos corpos obtidos a partir da massa VSF. Tais resultados comprovam a relação entre o número de pontos de contato entre os grânulos e o comportamento mecânico dos corpos produzidos e reforçam os resultados experimentais apresentados na literatura [84].

Os comportamentos durante a queima das quatro massas caracterizadas nesta etapa do trabalho foram avaliados através dos diagramas de gresificação expressos na Figura 5.21.

Como pode ser verificado, existem diferenças importantes entre as massas preparadas por via seca e a massa atomizada. Em primeiro lugar, destaca-se que as massas VSF, VSI e VSG atingem os máximos estágios de densificação a partir de retrações de queima menores em comparação com a massa atomizada. Esta diferença está relacionada com a maior compacidade dos compactos verdes destas amostras, que apresentam menores porosidades totais antes da queima e necessitam sofrer contrações inferiores para que absorções de água próximas a zero sejam atingidas.

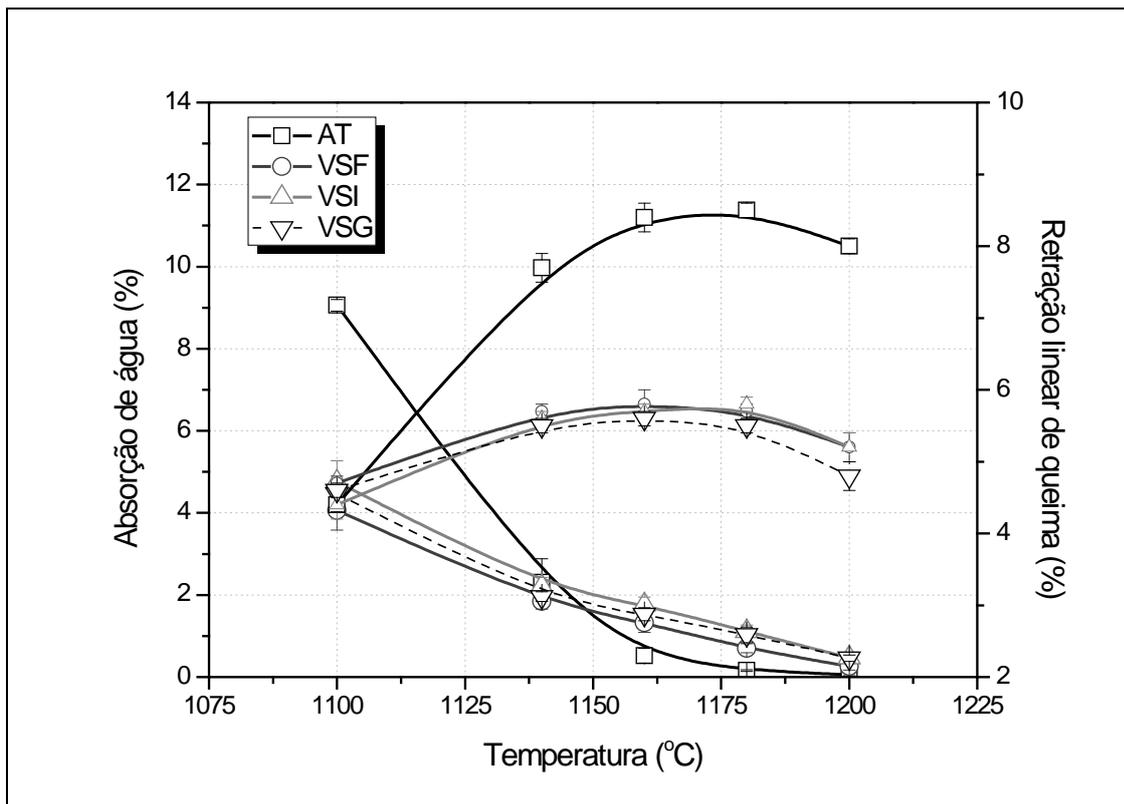


Figura 5.21 Curvas de gresificação das massas AT, VSF, VSI e VSG.

Além disso, observa-se que as inclinações das curvas que expressam as variações de retração linear e absorção de água em função da temperatura de queima das massas preparadas por via seca (VSF, VSI e VSG) são muito

inferiores em comparação com as curvas da massa atomizada (AT). Estes resultados indicam que as massas preparadas através do sistema de moagem a seco e microgranulação são mais estáveis durante a queima, o que pode ser considerado um resultado altamente positivo sob o ponto de vista dimensional. Sabendo-se que os fornos industriais apresentam variações significativas de temperaturas em suas seções transversais [85], é possível presumir que a utilização de massas preparadas por via seca nas condições anteriormente descritas tende facilitar a fabricação de lotes mais homogêneos de porcelanatos, especialmente no que diz respeito ao tamanho e a porosidade das peças produzidas.

Entretanto, as temperaturas de máximas densificações das massas via seca apresentaram-se ligeiramente superiores em relação à massa AT. Este fato indica a necessidade de utilização de temperaturas de queima cerca de 20°C superiores nas massas via seca – de mesma composição química – para obter as absorções de água exigidas para porcelanatos.

Mais uma vez, acredita-se que estes resultados possam ser explicados a partir das diferenças entre porosidades intergranulares e intragranulares dos compactos verdes obtidos a partir da massa AT e das massas VSF, VSI e VSG. Para comprovar esta hipótese, corpos de prova foram produzidos a partir da massa VSI com a mesma densidade aparente após secagem dos corpos de prova da massa AT. Para isso, a pressão de compactação anteriormente utilizada foi reduzida para 130 Kgf/cm². A seguir, os diagramas de gresificação destes corpos de prova foram obtidos após a queima nas mesmas condições descritas. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.22, expressos simultaneamente com as curvas de gresificação das massas AT e VSI, ambas prensadas com 370 Kgf/cm².

Os resultados apresentados na Figura 5.22 comprovam que a menor sensibilidade frente à temperatura de queima é uma característica das massas preparadas por microgranulação decorrente da natureza das porosidades que se apresentam em seus compactos verdes. Independentemente da pressão de compactação utilizada e da densidade aparente dos compactos verdes obtidos

a partir destas massas, a absorção de água e a retração linear de queima são menos sensíveis a temperatura de queima.

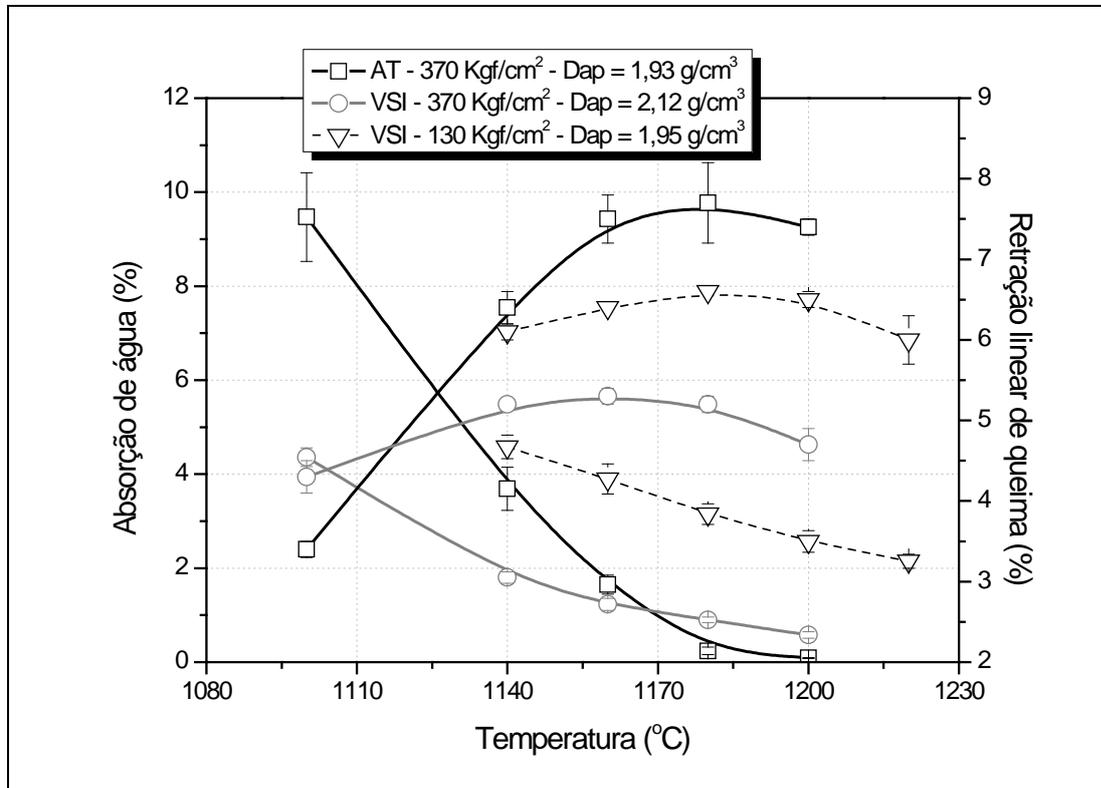


Figura 5.22 Diagramas de gresificação das massas AT – 370 Kgf/cm², VSI – 370 Kgf/cm² e VSI – 130 Kgf/cm².

Para melhor compreender estes resultados, foram realizadas análises de distribuições de tamanhos de poros, evolução das fases cristalinas presentes na microestrutura e observações das microestruturas por microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 5.23 e 5.24 encontram-se expressos os difratogramas de raios X das massas AT e VSI após queima em distintas temperaturas, respectivamente. Para uma melhor interpretação dos resultados, as variações das intensidades dos picos principais de quartzo, albita e mulita das duas massas em função da temperatura de queima são representadas na Figura 5.25.

Os resultados das análises de difração de raios X indicam que, após a queima em diferentes temperaturas, os corpos obtidos a partir das massas AT e VSI são constituídos pelas mesmas fases cristalinas.

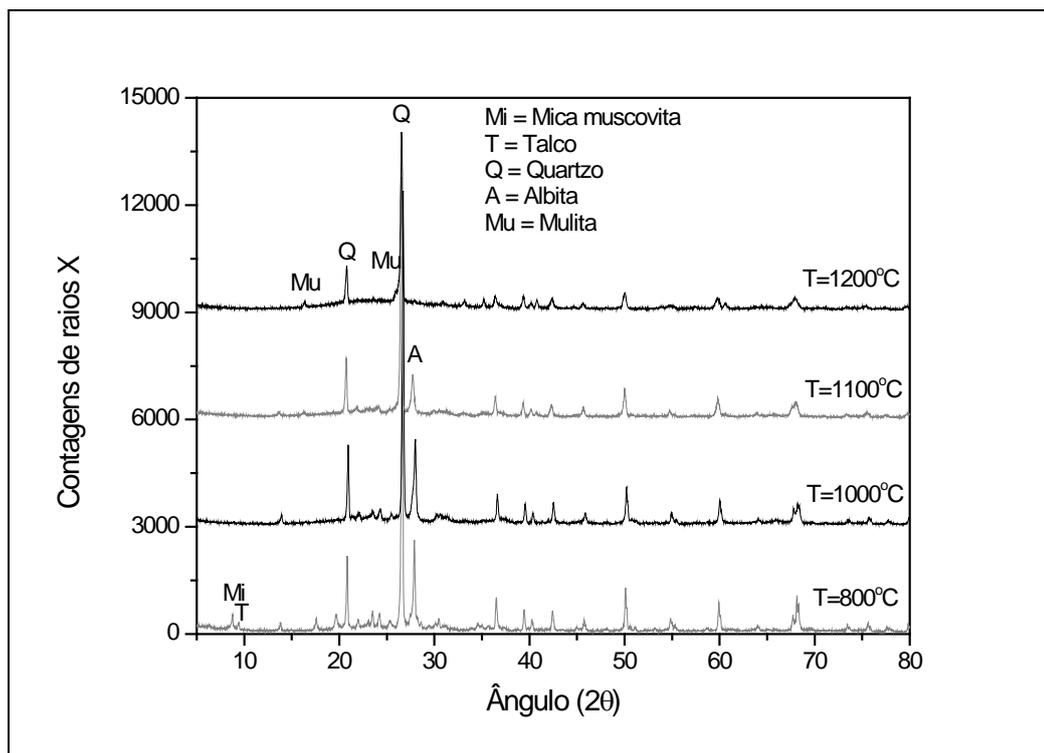


Figura 5.23 Difratoemias de raios X da massa AT após queima em distintas temperaturas.

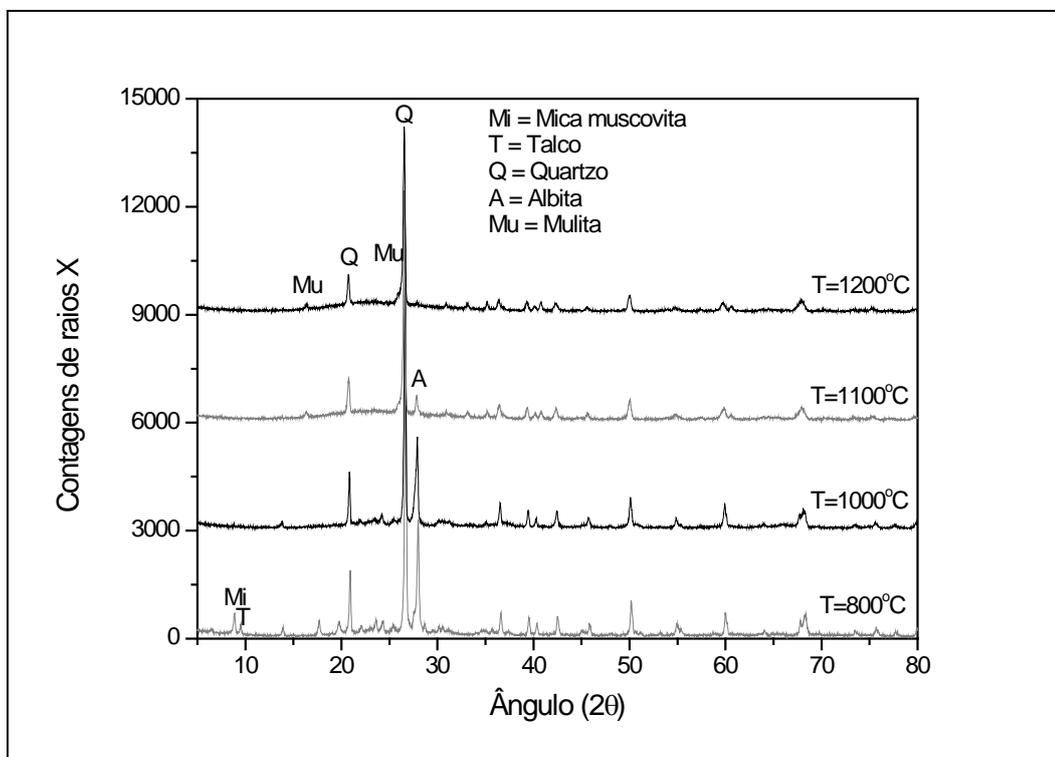


Figura 5.24 Difratoemias de raios X da massa VSI após queima em distintas temperaturas.

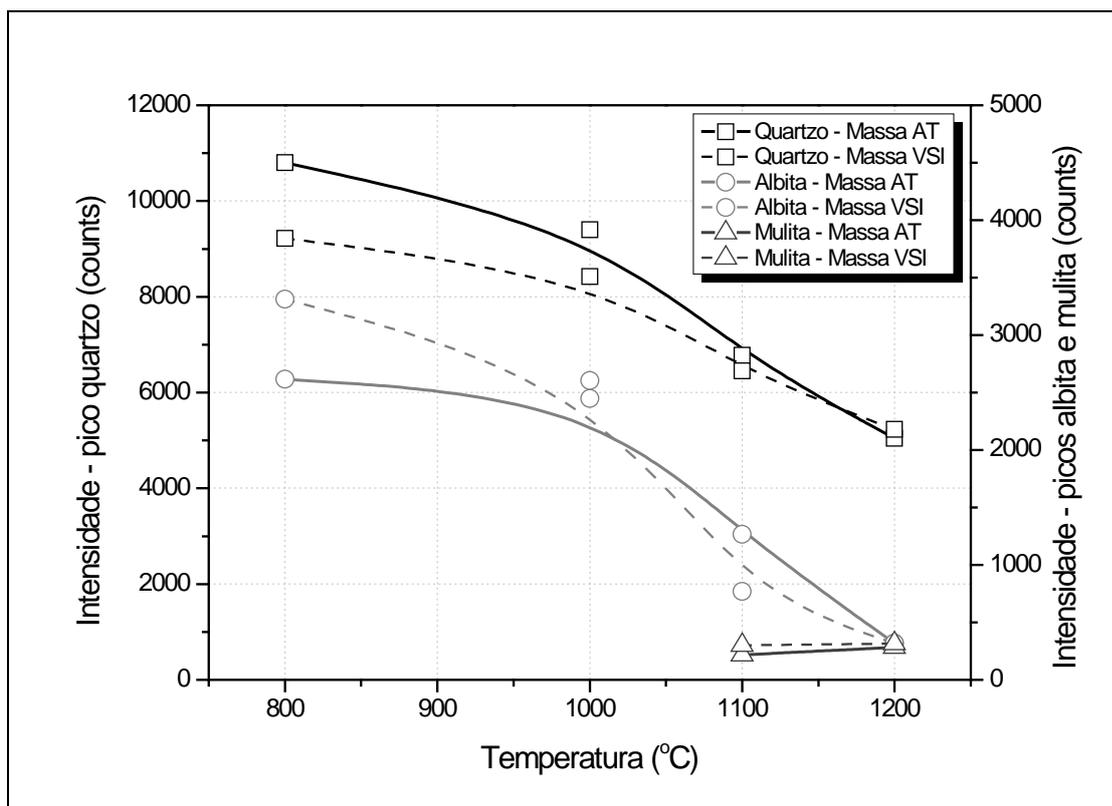


Figura 5.25 Efeitos da temperatura de queima sobre a intensidade dos picos de quartzo, albita e mulita nos difratogramas das massas AT e VSI.

O aumento da temperatura de queima gera a eliminação da caulinita, da mica muscovita, do talco e da dolomita, de forma que, a 1000°C, estes minerais já não são mais encontrados na microestrutura de nenhuma das massas. A partir desta temperatura, se observa nas duas massas que ocorre a redução progressiva do quartzo e da albita, cujos picos principais nos difratogramas passam a evidenciar redução de suas intensidades. A partir de 1100°C, os difratogramas apontam para a presença de mulita, cujos picos apresentam intensidades crescentes em função do aumento progressivo da temperatura de queima.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5.25, é possível afirmar que as velocidades de redução de intensidades dos picos de albita e quartzo são extremamente semelhantes nas massas AT e VSI, na medida em que se aumenta a temperatura de queima. De maneira análoga, o pico principal da mulita também é identificado com intensidades semelhantes nestas duas

massas, após queima nas temperaturas de 1100 e 1200°C. Pode-se então concluir que as diferenças entre estas massas anteriormente destacadas na redução das absorções de água e no aumento das retrações em função da temperatura de queima, não estão associadas com o surgimento e/ou desaparecimento das fases cristalinas em velocidades distintas.

As fases vítreas formadas durante a queima das massas AT e VSI devem possuir composições químicas similares e, conseqüentemente, as mesmas viscosidades para as mesmas temperaturas de queima. Acredita-se, portanto, que a redução da porosidade aberta, que ocorre em consequência das fases vítreas formadas, é dificultada nos compactos das massas preparadas por via seca, cuja microestrutura a verde apresenta maior predominância de poros intergranulares de diâmetros elevados. Para confirmar esta hipótese, as Figuras 5.26 e 5.27 apresentam as curvas de distribuições de tamanhos de poros dos corpos obtidos a partir das massas AT e VSI após queima em diferentes temperaturas. A Tabela 5.8 sumariza os resultados obtidos.

Tabela 5.8 Características dos poros das massas AT e VSI antes e após queima em diferentes temperaturas.

Massas	Temperatura (°C)	Diâmetro médio de intrusão (µm)	Diâmetro de intrusão > 1,0 µm (%)	Diâmetro de intrusão < 0,1 µm (%)
AT	Cru	0,21	11,1	21,9
	1000	0,57	6,3	4,6
	1100	1,00	48,4	2,0
	1160	0,61	41,8	8,0
VSI	Cru	0,11	23,8	50,4
	1000	0,20	16,8	17,6
	1100	0,70	37,5	8,2
	1160	1,77	72,2	3,4

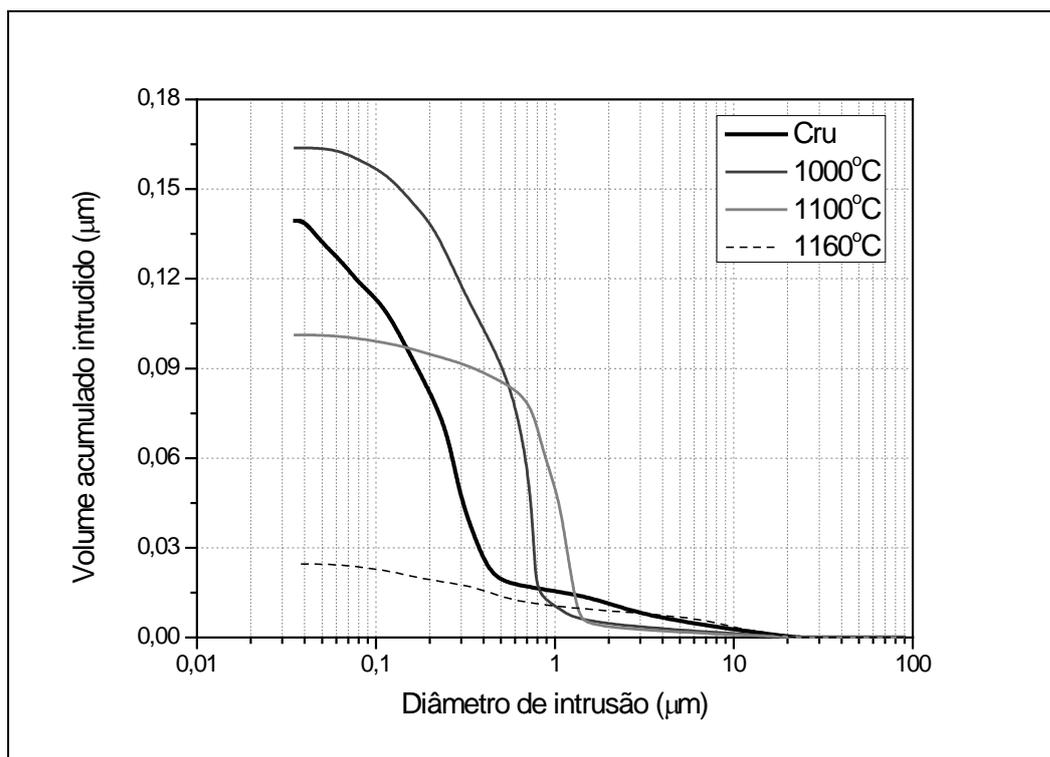


Figura 5.26 Distribuições de tamanhos de poros da massa AT após queima em diferentes temperaturas.

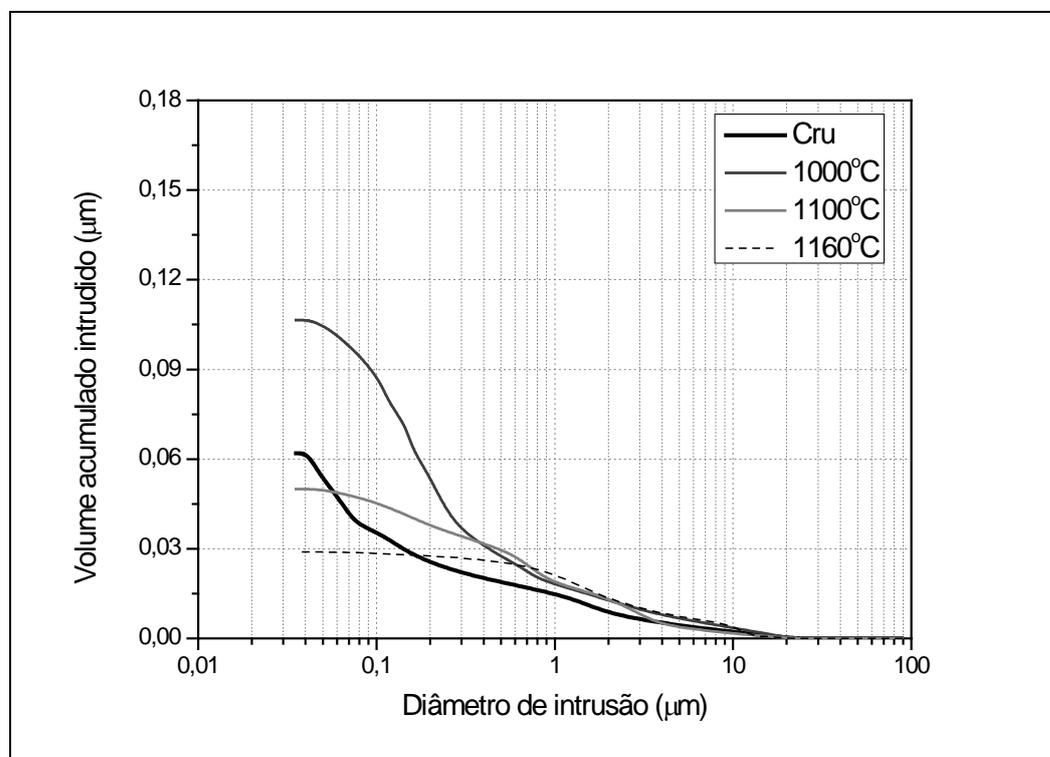


Figura 5.27 Distribuições de tamanhos de poros da massa VSI após queima em diferentes temperaturas.

De um modo geral, a análise das distribuições de tamanhos de poros indica que, nos estágios iniciais da sinterização, as duas massas apresentam aumento do diâmetro médio e do volume dos poros abertos em relação aos corpos crus das mesmas massas. Este fenômeno está associado ao mecanismo de sinterização atuante neste tipo de massa, conforme descrito na literatura [78, 86]. Tais evidências podem ser claramente observadas nas duas massas por meio do diâmetro médio de intrusão dos poros e da participação menos representativa dos poros de diâmetro inferior a $0,1 \mu\text{m}$ nos corpos queimados a 1000 e 1100°C .

Em contrapartida, em todas as temperaturas de queima analisadas se observa que os corpos obtidos a partir da massa VSI apresentam volumes mais representativos de poros abertos com diâmetros superiores a $1,0 \mu\text{m}$. Estes resultados são reflexos das características dos compactos verdes, onde já é possível verificar a maior participação de poros grandes nas massas preparadas por via seca, em função da maior participação de poros intergranulares na microestrutura.

As diferenças nas características dos poros das duas massas tornam-se ainda mais evidentes com o aumento da temperatura de queima. Após queima a 1160°C , nota-se que os corpos da massa AT apresentam redução expressiva dos diâmetros médios de intrusão dos poros. Por sua vez, nos corpos da massa VSI queimados na mesma temperatura, verifica-se que os poros pequenos (diâmetros inferiores a $0,1 \mu\text{m}$) são praticamente eliminados da microestrutura, restando ainda um volume expressivo de poros de maiores diâmetros de intrusão.

Estes resultados comprovam que a porosidade intergranular remanescente nos compactos verdes obtidos a partir da massa VSI apresenta maior dificuldade para ser eliminada durante a queima e justificam as diferenças observadas entre os comportamentos das massas via úmida e via seca obtidos nesta etapa do trabalho.

As imagens das microestruturas das massas VSI e AT obtidas por análises de microscopia eletrônica de varredura confirmam os aspectos acima discutidos, conforme pode ser apreciado a partir da Figura 5.28.

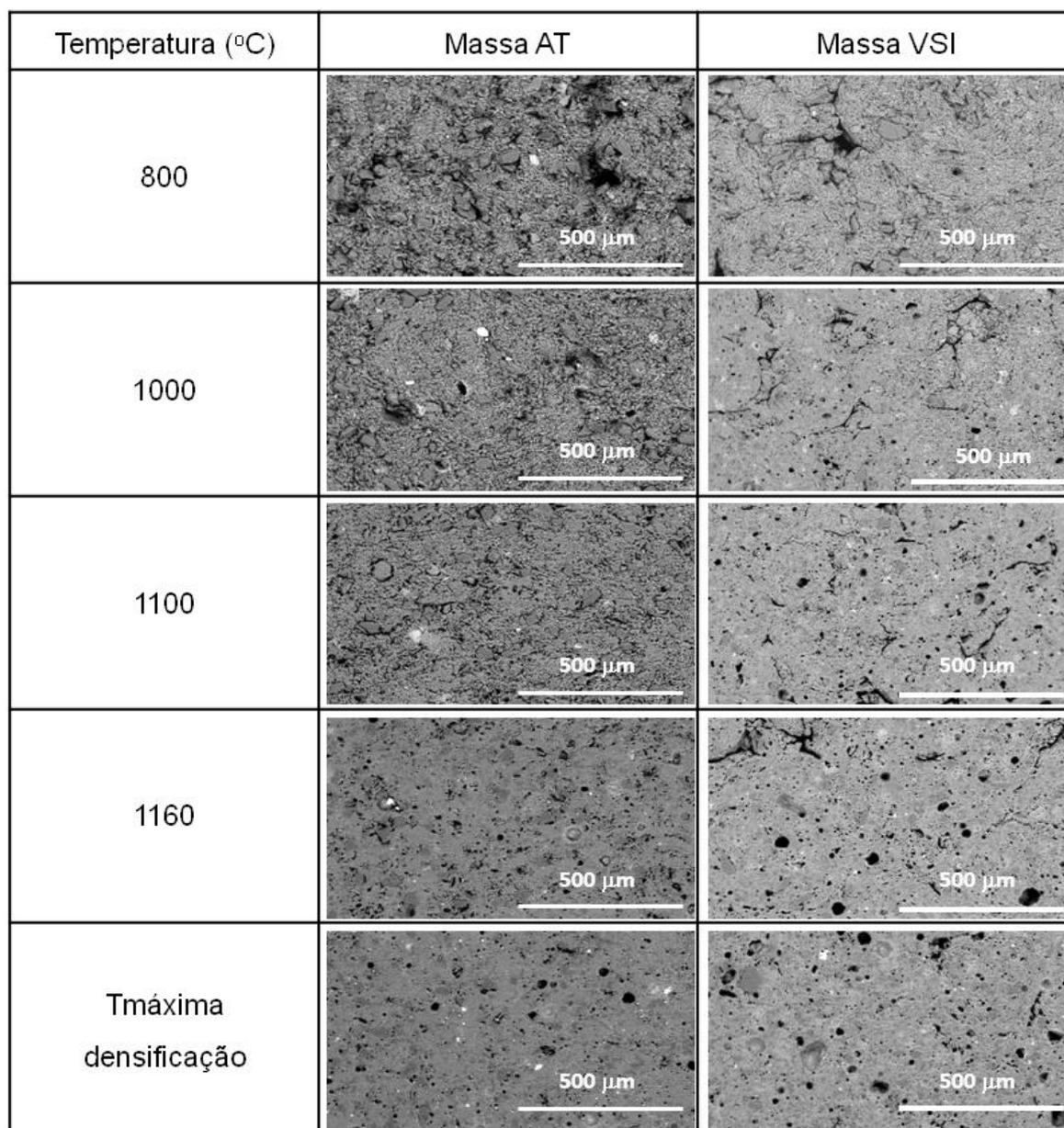


Figura 5.28 Evolução microestrutural das massas AT e VSI em função da temperatura de queima.

Para finalizar esta etapa do trabalho, são apresentados na Tabela 5.9 os resultados das medidas dos módulos de ruptura à flexão e cor dos corpos de prova das massas AT, VSF, VSI e VSG, queimados em suas respectivas temperaturas de máxima densificações. Os resultados indicam que os corpos queimados das massas preparadas por via seca apresentam módulos de ruptura à flexão inferiores em relação aos corpos de prova da massa AT. Em

contrapartida, a cor de queima dos mesmos é mais clara e menos avermelhada, conforme se observa através das coordenadas cromáticas L* e a*.

Tais resultados claramente estão determinados pelas características das microestruturas dos corpos queimados (Figura 5.28), que indicam a existência de porosidade intergranular remanescente nas massas preparadas por via seca. A distribuição das fases vítreas na microestrutura também deve ser responsável pelas diferenças de cor observadas.

Tabela 5.9. Módulos de ruptura à flexão e coordenadas cromáticas dos corpos de prova queimados nas temperaturas de máxima densificação das massas.

Massas	Módulo de ruptura à flexão (MPa)	Coordenadas cromáticas		
		L*	a*	b*
AT	64,7 ± 1,7	60,74	2,05	12,22
VSF	50,5 ± 1,5	65,22	1,15	12,26
VSI	46,9 ± 1,5	65,31	1,15	12,17
VSG	45,2 ± 2,0	65,20	1,25	12,43

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O estudo comparativo realizado entre as massas preparadas por microgranulação a seco e a massa atomizada permite que as seguintes conclusões sejam estabelecidas:

- A microgranulação a seco pode ser considerada uma alternativa viável para a granulação de massas moídas a seco, tendo em vista que os grânulos obtidos apresentam distribuições granulométricas e fluidez compatíveis com os atomizados. Tais características são bastante superiores às características dos grânulos obtidos nos granuladores verticais utilizados na indústria nacional de revestimentos cerâmicos. Especialmente quando se considera a preparação de massas para a fabricação de porcelanatos de grandes formatos, o processo de

microgranulação se torna ainda mais promissor para garantir o preenchimento uniforme dos estampos das prensas;

- Os grânulos produzidos por microgranulação são mais densos e menos deformáveis que os grânulos produzidos por atomização;
- As diferenças acima apontadas são responsáveis pelo comportamento distinto que as massas microgranuladas apresentam em relação às massas atomizadas ao longo das diversas etapas do processamento. Cabe destacar a maior densidade aparente, maior retração de secagem, maior resistência mecânica após secagem, menor retração linear de queima, menor sensibilidade à variação da temperatura de queima e menor resistência mecânica após queima dos porcelanatos produzidos a partir de massas microgranuladas com a mesma composição química de uma massa atomizada;
- O comportamento distinto das massas preparadas por microgranulação a seco, ao longo das etapas do processamento cerâmico, está relacionado à maior porosidade intergranular e menor porosidade intragranular que seus compactos verdes apresentam após a conformação. Tais resultados decorrem das características apontadas acima para os grânulos preparados por microgranulação;
- Quanto maior a participação de grânulos grossos (diâmetros superiores a 500 μm) nas composições preparadas por microgranulação, maiores são as diferenças de comportamento em relação aos grânulos atomizados, tendo em vista que os primeiros são mais densos e menos deformáveis;
- Deve-se considerar, entretanto, que a utilização do processo de microgranulação implica na necessidade de se efetuar uma série de ajustes nas condições usualmente praticadas para a fabricação de porcelanatos, tendo em vista que o comportamento dos grânulos durante a prensagem gera compactos verdes bastante distintos em relação aos compactos obtidos após a prensagem de massas atomizadas;

- A adequação da composição química e mineralógica da massa para a fabricação de porcelanatos por via seca, fazendo uso do processo de microgranulação, deve ser uma alternativa a ser explorada para a obtenção de melhores comportamentos durante a fabricação, tendo em vista que, nesta etapa do trabalho, a composição química da massa foi mantida fixa para garantir a comparação dos resultados.

CAPÍTULO 6. FORMULAÇÃO DE MASSA PARA A FABRICAÇÃO DE PORCELANATOS POR VIA SECA

Nos capítulos anteriores foram estudados os efeitos das condições de preparação de massas de porcelanato pelas tecnologias via úmida e via seca, visando identificar as condições de processamento mais adequadas para a fabricação desta tipologia de produtos pela rota via seca. Para garantir a comparação dos resultados obtidos, os estudos foram sempre realizados com composições de massas fixas, baseadas em massas industriais de porcelanatos atualmente processadas por via úmida. Entretanto, a possibilidade de fabricar porcelanatos pelo processo via seca permite que algumas novas alternativas sejam exploradas no que diz respeito à composição química e mineralógica das massas.

As massas atualmente preparadas pelo processo via úmida apresentam como requisito fundamental para sua viabilidade econômica, a necessidade de obtenção de baixas viscosidades em suspensões aquosas de elevadas concentrações de sólidos [11]. A baixa viscosidade das suspensões formadas desempenha importante papel para garantir a descarga dos moinhos, o transporte até os tanques de armazenamento e a posterior etapa de atomização. Dentro deste cenário, os defloculantes devem atuar como agentes que promovem a dispersão das partículas nas suspensões [87], permitindo a obtenção de suspensões de baixa viscosidade sob reduzidas proporções de água, de modo a diminuir os custos energéticos da etapa de atomização relacionados com a evaporação da água das suspensões.

Em vista dos requisitos das suspensões formadas com as massas no processo via úmida, é fundamental que as composições utilizadas apresentem comportamentos reológicos compatíveis com as exigências apresentadas. Neste sentido, algumas argilas de elevada plasticidade geralmente apresentam utilização restrita nas composições das massas preparadas por via úmida [5], tendo em vista que alguns minerais reconhecidamente apresentam maiores dificuldades para formar suspensões estáveis de altas concentrações de sólidos e baixas viscosidades. Simultaneamente, as matérias-primas utilizadas

se restringem ao universo dos minerais insolúveis em água na temperatura ambiente, tendo em vista que a dissolução – ainda que parcial – pode afetar o balanço de cargas na superfície das partículas e gerar efeitos danosos às propriedades reológicas das suspensões [88].

No caso da fabricação de porcelanatos pelo processo via seca, o comportamento reológico em suspensão deixa de ser um requisito fundamental para a formulação da massa utilizada, tendo em vista que não são formadas suspensões durante a preparação da massa. Esta diferença pode viabilizar a utilização de argilas de alta plasticidade e de minerais que apresentem alguma solubilidade em água nas composições das massas desenvolvidas especificamente para o processo via seca. Considerando esta possibilidade, no presente capítulo são apresentados os resultados obtidos com a utilização de alguns boratos como matérias-primas fundentes para porcelanatos via seca. A partir de um conjunto de resultados preliminares, apresenta-se a seguir o desenvolvimento de uma massa destinada à fabricação de porcelanatos esmaltados pelo processo via seca, fazendo uso das possibilidades que esta rota de fabricação gera com relação à composição química e mineralógica da massa a ser utilizada.

6.1 OBJETIVOS DO CAPÍTULO

Nesta etapa do trabalho, os seguintes objetivos foram almejados:

- Avaliar o desempenho de matérias-primas que encontram restrição de uso em massas preparadas por via úmida, como fundentes alternativos para massas elaboradas por via seca;
- Desenvolver formulação de massa de porcelanato esmaltado de cor de queima clara, maximizando as possibilidades geradas pelo processo via seca para a definição das matérias-primas e das proporções entre as mesmas na composição da massa.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Estudo de fundentes alternativos

Nesta etapa do trabalho, foram avaliados os efeitos da adição em uma massa de porcelanato de pequenos teores de fundentes que encontram restrição de uso em massas preparadas por via úmida em função de sua solubilidade parcial em água à temperatura ambiente.

A massa selecionada para o estudo foi a mesma massa de porcelanato esmaltado industrial utilizada no Capítulo 5, cujas composições química e mineralógica encontram-se indicadas na Tabela 5.1 e Figura 5.1, respectivamente.

Para utilização como fundentes alternativos nesta etapa do trabalho, foram selecionadas as seguintes matérias-primas:

- Barrilha – Na_2CO_3 ;
- Hidroboracita – $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- Ulexita – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$;
- Colemanita – $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Estas matérias-primas foram selecionadas em virtude dos potenciais que apresentam para atuar como fundentes durante a queima, denotados pelos elementos químicos que fazem parte de suas composições – B_2O_3 , Na_2O , CaO e MgO . Os boratos selecionados apresentam ainda vantagens econômicas em comparação com o ácido bórico e os bórax hidratados. Inicialmente suas composições químicas foram determinadas por fluorescência de raios X para confirmação dos elementos químicos presentes e suas proporções.

Para avaliação do potencial que estas matérias-primas apresentam como fundentes, as mesmas foram adicionadas em teores fixos sobre a massa de porcelanato selecionada para esta etapa do estudo. A Tabela 6.1 apresenta as composições das massas testadas.

Todas as massas foram moídas por via seca em moinho de martelos de laboratório com complementação da moagem realizada a seco em almofariz e moinho de bolas de moagem rápida de laboratório. A moagem foi realizada até que todas as massas apresentassem passagem completa pela peneira ABNT #230 (abertura de 63 μm). Após a moagem, todas as massas foram granuladas em peneiras de laboratório com adição de 6,5% de umidade, forçando a passagem dos aglomerados obtidos por peneiras com aberturas de 1,0 mm de diâmetro. As massas granuladas repousaram por 24 horas para a homogeneização da umidade utilizada para a granulação e posteriormente foram utilizadas para a conformação de corpos de prova por prensagem.

Tabela 6.1 Composições das massas testadas.

Matérias-primas	STD	B	H	U	C
Massa porcelanato AT	100,0	97,5	97,5	97,5	97,5
Barrilha (%)	-	2,5	-	-	-
Hidroboracita (%)	-	-	2,5	-	-
Ulexita (%)	-	-	-	2,5	-
Colemanita (%)	-	-	-	-	2,5

Foram conformados corpos de prova de dimensões aproximadas 60 x 20 x 6 mm³, por prensagem uniaxial em prensa hidráulica de laboratório, empregando-se pressão de compactação de 380 Kgf/cm². Os corpos de prova obtidos foram caracterizados através das seguintes análises:

- Densidade aparente após secagem: conforme procedimento descrito no item 4.2.1.2, sendo que neste caso a pressão foi mantida constante para a conformação dos corpos de prova;
- Módulo de ruptura à flexão após secagem: conforme descrição apresentada no item 4.2.1.3;
- Retração linear de secagem: seguindo a metodologia descrita no item 5.2.8;
- Curvas de gresificação: em conformidade com os procedimentos informados no item 4.2.1.4;

- Módulo de ruptura à flexão após queima: de maneira análoga à descrição realizada no item 5.2.11;
- Cor de queima: respeitando os procedimentos das análises colorimétricas indicadas no item 5.2.12;
- Índice de piroplasticidade: conforme metodologia apresentada no item 4.2.2.3;
- Coefficiente de expansão térmica linear: empregando os materiais e métodos descritos no item 4.2.2.2.

6.2.2 Desenvolvimento de formulação de massa

Considerando os resultados obtidos na etapa anterior e as possibilidades geradas pela fabricação de porcelanatos pelo processo via seca, um conjunto inicial de matérias-primas foi selecionado para o desenvolvimento de uma formulação de porcelanato esmaltado através do processo via seca, visando a obtenção de um produto de cor de queima clara.

Todas as matérias-primas foram inicialmente caracterizadas com relação à composição química pela técnica de fluorescência de raios X e as argilas tiveram suas composições mineralógicas analisadas por difração de raios X através do método do pó. A difratometria de raios X foi realizada em difratômetro Siemen modelo D5005 de 5° a 80° (escala 2 θ).

A seguir, utilizou-se a técnica de planejamento estatístico de experimentos e delineamento de misturas [89, 90] para definir uma formulação de massa com as proporções das matérias-primas estabelecidas para maximizar as características técnicas relacionadas à fabricação e as propriedades dos porcelanatos obtidos.

Para a realização dos testes, foram mantidos fixos os teores das seguintes matérias-primas, de acordo com as proporções em peso apresentadas a seguir:

- Argila 4: 18,5%;
- Dolomita: 2,5%;
- Hidroboracita: 2,5%;

- Talco: 1,5%.

Em contrapartida, os teores das matérias-primas abaixo foram variados nas seguintes proporções em peso:

- Filito 3: 47,0% a 60,0%;
- Argila 5: 7,0% a 18,0%;
- Argila 6: 2,0 a 10,0%.

O planejamento estatístico foi realizado através de um design de grau 1 com a presença do ponto central, que permite o ajuste de polinômios quadráticos para modelar as superfícies de respostas obtidas [91]. Definiu-se também que o ponto central seria realizado experimentalmente juntamente com duas réplicas, de forma a permitir a identificação dos erros estatísticos inerentes às análises realizadas.

Utilizou-se o software Minitab 16 para definir as formulações a serem testadas e para a posterior modelagem das respostas obtidas. As condições de entrada (matérias-primas selecionadas e variações em suas proporções) geraram as composições apresentadas na Tabela 6.2. Graficamente, as composições descritas podem ser expressas de acordo com o diagrama indicado na Figura 6.1.

Tabela 6.2 Composições definidas por planejamento estatístico de experimentos.

Matérias-primas	F1	F2	F3	F4	F3-1*	F5	F6	F3-2*
Filito 3 (%)	58,0	60,0	56,0	55,0	56,0	47,0	60,0	56,0
Argila 4 (%)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Argila 5 (%)	7,0	7,0	12,6	18,0	12,6	18,0	13,0	12,6
Argila 6 (%)	10,0	8,0	6,4	2,0	6,4	10,0	2,0	6,4
Dolomita (%)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Hidroboracita (%)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Talco (%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

* Réplicas da formulação F3

As formulações de massas definidas foram então dosadas por pesagem e moídas a seco em moinho de martelos de laboratório, com auxílio de almofariz e moinho de bolas até passagem completa pela peneira ABNT #200 (abertura de 74 μm). O material obtido foi inicialmente umidificado com 7,0% de umidade de umidade e granulado através da passagem forçada por peneiras de laboratório com aberturas de 1,0 mm. As massas umidificadas em laboratório repousaram durante 24 horas para a homogeneização da umidade, previamente a conformação de corpos de prova por prensagem.

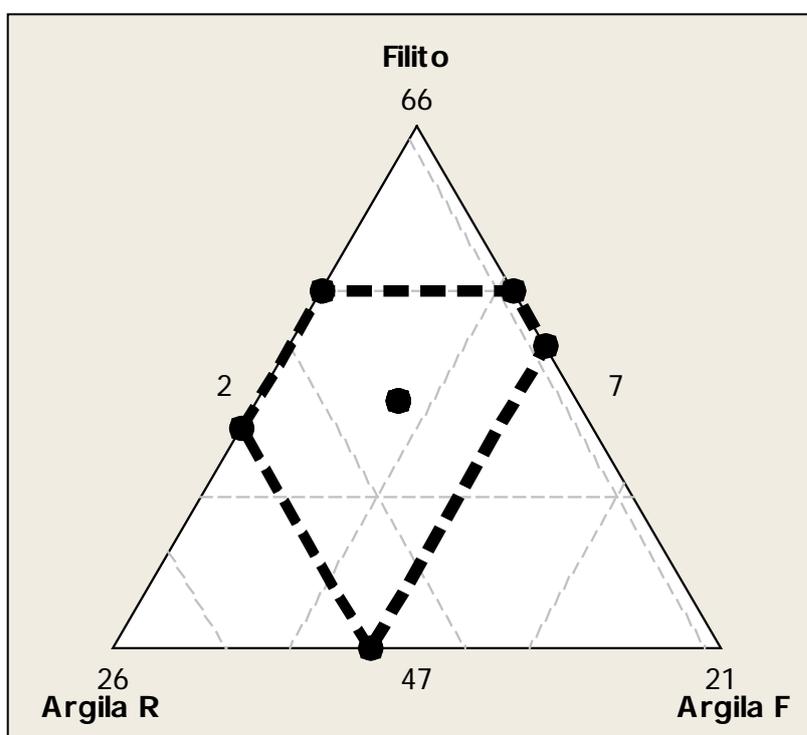


Figura 6.1 Representação gráfica das formulações de massa testadas.

Corpos de prova de $60 \times 20 \times 6 \text{ mm}^3$ foram então prensados em prensa hidráulica automática de laboratório, mediante a aplicação de 380 Kgf/cm^2 de pressão de compactação. Os corpos de prova obtidos a partir de cada uma das massas foram caracterizados comparativamente através das seguintes análises:

- Densidade aparente após secagem: conforme item 4.2.1.2;
- Módulo de ruptura à flexão após secagem: conforme item 4.2.1.3;

- Retração linear de secagem: conforme item 5.2.8;
- Curvas de gresificação: conforme item 4.2.1.4;
- Módulo de ruptura à flexão após queima: conforme item 5.2.11;
- Cor de queima: conforme item 5.2.12;
- Índice de piroplasticidade: conforme item 4.2.2.3;
- Coefficiente de expansão térmica linear: conforme item 4.2.2.2.

Os resultados obtidos foram analisados no software Minitab 16, de forma a gerar equações capazes de representar a influência da proporção entre as matérias-primas da massa sobre as seguintes características de interesse: densidade aparente após secagem, módulo de ruptura à flexão após secagem, retração linear de secagem, temperatura de máxima densificação, módulo de ruptura à flexão após queima, índice de piroplasticidade, coordenadas cromáticas e coeficiente de expansão térmica. Ainda fazendo-se uso do software, definiu-se uma composição de massa que apresentava combinação ótima das propriedades acima listadas.

Esta composição de massa – denominada PVS – foi moída em laboratório por via seca até passagem completa pela peneira ABNT #200 (abertura de 74 μm) e granulada através do microgranulador Eirich Intensive Mixer Type R com adição de 12% de água. Os grânulos obtidos foram secos a seguir, de forma a obter 6,5% de umidade ao final do processo de granulação.

Para avaliar o desempenho desta massa formulada, moída e granulada de acordo com as condições estudadas neste trabalho para o processo via seca, a massa FVS foi caracterizada em laboratório em comparação com a massa de porcelanato via úmida AT anteriormente descrita. As análises realizadas foram as mesmas descritas em outras ocasiões:

- Análise granulométrica em peneiras: conforme item 3.2.2.2;
- Diagrama de compactação: conforme item 4.2.1.2;
- Módulo de ruptura à flexão após secagem: conforme item 4.2.1.3;
- Retração linear de secagem: conforme item 5.2.8;
- Curvas de gresificação: conforme item 4.2.1.4;
- Módulo de ruptura à flexão após queima: conforme item 5.2.11;

- Cor de queima: conforme item 5.2.12;
- Índice de piroplasticidade: conforme item 4.2.2.3;
- Coefficiente de expansão térmica linear: conforme item 4.2.2.2.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.3.1 Estudo de fundentes alternativos

A Tabela 6.3 apresenta as composições químicas dos fundentes testados nesta etapa do trabalho em adição à massa de porcelanato definida como padrão. Como pode ser observado através dos resultados obtidos, todas as matérias-primas apresentam composições aproximadas em relação às suas respectivas fórmulas químicas. Destaca-se que a barrilha apresenta maior pureza em relação aos boratos, que em geral, apresentam contaminações de SiO_2 compreendidas entre 5% e 10%. Além disso, deve-se destacar a presença de elementos cromóforos (Fe_2O_3 e TiO_2) nos boratos, os quais podem exercer influência sobre a cor de queima das massas, ainda que os teores destes elementos sejam plenamente compatíveis com os limites aceitáveis para massas de porcelanatos esmaltados.

A Tabela 6.4 expressa os resultados das características das massas antes da queima. Com exceção da massa contendo barrilha (massa B), as demais massas não apresentaram alterações significativas na densidade aparente e no módulo de ruptura à flexão após secagem em relação à massa STD. A massa contendo barrilha obteve densidade aparente e módulo de ruptura à flexão mais elevados em comparação às demais massas. Este resultado está relacionado com o efeito ligante que o carbonato de sódio desempenha em massas de revestimentos cerâmicos. Conforme descrito na literatura [59, 92], este tipo de ligante forma pontes sólidas entre as partículas através de cristalizações, podendo promover incrementos de até 50% sobre a resistência mecânica dos corpos crus, quando realizadas adições da ordem de 0,5% em uma massa cerâmica.

Tabela 6.3 Composições químicas dos fundentes. Resultados expressos em % em peso.

Óxidos	Barrilha	Hidroboracita	Ulexita	Colemanita
P.F. (%)	40,52	26,61	6,57	25,68
SiO ₂ (%)	0,01	5,98	7,22	9,69
Al ₂ O ₃ (%)	-	1,04	1,43	2,18
Fe ₂ O ₃ (%)	0,03	0,68	0,67	0,76
TiO ₂ (%)	-	0,12	0,23	0,14
CaO (%)	-	14,18	12,07	22,11
MgO (%)	-	9,46	0,70	2,11
Na ₂ O (%)	58,23	-	16,80	0,40
K ₂ O (%)	0,01	0,27	0,46	0,53
MnO (%)	-	-	-	0,01
P ₂ O ₅ (%)	-	-	0,05	0,07
B ₂ O ₃ (%)	-	41,59	53,52	35,97

Com relação à retração de secagem, os boratos adicionados geraram pequenos incrementos na magnitude da contração das massas em relação à massa STD. Por sua vez, a presença de barrilha na massa B foi responsável por um incremento expressivo na retração de secagem da massa, associado à solubilização desta matéria-prima na água utilizada para a granulação.

Tabela 6.4 Características dos corpos de prova das massas antes da queima.

Massas	Densidade aparente (g/cm ³)	Módulo de ruptura flexão (MPa)	Retração de secagem (%)
STD	1,94 ± 0,02	2,8 ± 0,2	0,11 ± 0,01
B	2,01 ± 0,02	6,6 ± 0,7	0,22 ± 0,01
H	1,93 ± 0,03	3,3 ± 0,6	0,15 ± 0,02
U	1,93 ± 0,02	2,9 ± 0,3	0,14 ± 0,02
C	1,96 ± 0,02	3,0 ± 0,3	0,14 ± 0,01

O comportamento das massas durante a queima pode ser avaliado através dos diagramas de gresificação representados nas Figuras 6.2 e 6.3, que indicam os efeitos da temperatura de queima sobre a retração linear e a absorção de água das massas.

Os diagramas de gresificação indicam que todos os fundentes testados foram efetivos para promover a redução da temperatura de queima da massa STD, tendo em vista que as massas onde foram adicionados atingem suas temperaturas de máxima densificação em temperaturas mais baixas em relação à massa STD. Tais resultados são interessantes, tendo em vista que o aumento da fusibilidade da massa pode permitir a utilização de temperaturas de queima mais baixas e/ou a utilização de ciclos de queima mais rápidos na fabricação de porcelanatos por via seca.

Especial ênfase deve ser dada aos resultados obtidos pela massa H – contendo hidroboracita como fundente. Esta massa apresentou máxima densificação após queima a 1140°C, o que representa uma redução de 40°C na temperatura de queima necessária para a máxima densificação da massa STD. A massa contendo ulexita como fundente também apresentou fusibilidade bastante elevada, provavelmente em virtude da presença combinada de sódio e boro. Todavia, a máxima densificação desta massa foi obtida em temperatura de queima onde a absorção de água ainda não era nula, de modo que a porosidade aberta nula somente foi obtida quando a massa já se encontrava em expansão promovida pelo aumento da temperatura de queima. Este mesmo fenômeno foi observado nos corpos contendo colemanita.

No caso dos corpos de prova contendo barrilha, observou-se a formação de uma fina camada vitrificada na superfície superior dos mesmos. Este fenômeno provavelmente está associado com a solubilização completa da barrilha na água de granulação. Durante a secagem dos corpos de prova, a barrilha é transportada pela água para a superfície das peças e após a evaporação da água, o carbonato de sódio se cristaliza na superfície. Este fenômeno praticamente inviabiliza a utilização de barrilha como fundente neste tipo de massa, ao menos no teor testado, considerando que gera grande heterogeneidade nos corpos queimados.

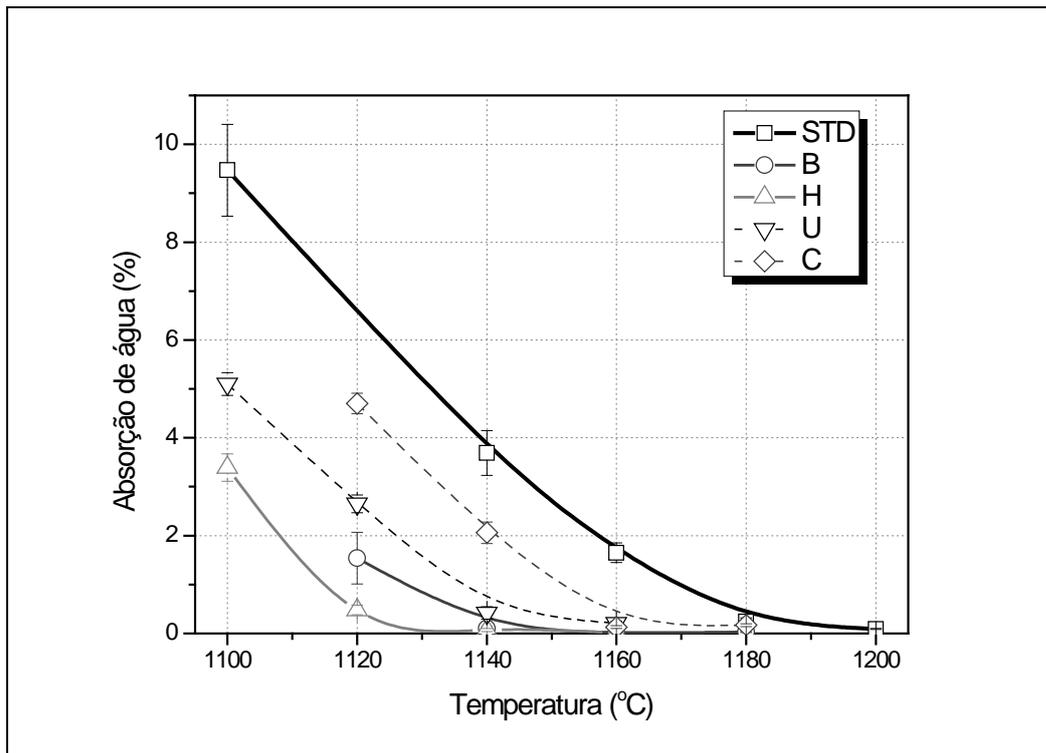


Figura 6.2 Efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água das massas STD, B, H, U e C.

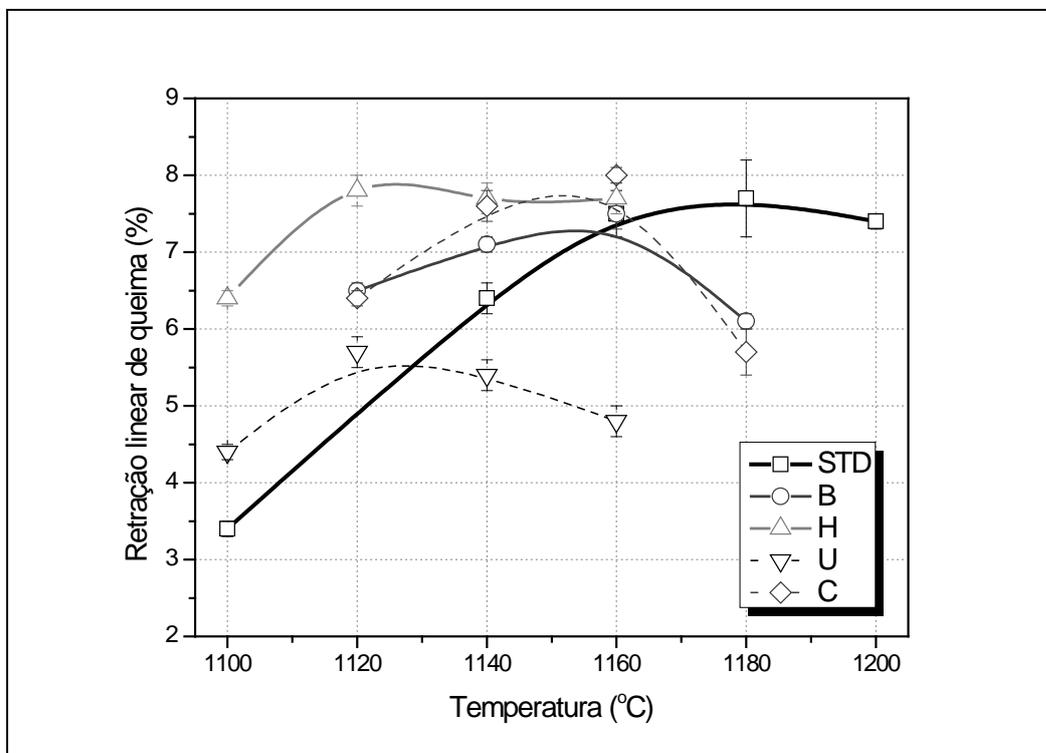


Figura 6.3 Efeitos da temperatura de queima sobre a retração linear das massas STD, B, H, U e C.

Além da redução da temperatura de máxima densificação das massas, a análise das curvas de gresificação demonstra que os intervalos de queima das massas contendo os fundentes testados tornam-se menores em relação à massa STD. Este fato pode ser comprovado pelos formatos das curvas de retração linear em função da temperatura de queima, que apontam para maiores alterações dimensionais nas massas contendo os fundentes testados em função de pequenas alterações de temperatura ao redor da temperatura de máxima densificação das massas.

Deve-se ressaltar que resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos anteriores e apresentados na literatura especializada [92], onde estudos da mesma natureza foram realizados para uma massa de porcelanato fabricada por via úmida. Todavia, nas massas destinadas a este tipo de processamento, os boratos devem ser utilizados com muita cautela, tendo em vista que as propriedades reológicas das suspensões são diretamente afetadas pela presença dos mesmos, a partir de teores consideravelmente baixos de adição [92].

Na Tabela 6.5 encontram-se indicadas as temperaturas de máxima densificação das massas, juntamente com suas propriedades (módulo de ruptura, índice de piroplasticidade, coeficiente de expansão térmica e coordenadas cromáticas indicadoras da cor de queima) após queima nestas temperaturas.

Os resultados evidenciam a existência de diferenças expressivas nos módulos de ruptura à flexão dos corpos queimados em suas respectivas temperaturas de máxima densificação. Com exceção da massa H, todas as massas com a adição de fundentes apresentaram módulos de rupturas inferiores em relação à massa STD. Estes resultados decorrem da provável densificação heterogênea apresentada por estas composições, as quais apresentavam ligeira expansão nas temperaturas de queima necessárias para a obtenção de absorção de água nula. No caso da massa contendo hidroboracita, verificou-se que a resistência mecânica, avaliada pelo módulo de ruptura à flexão, foi inclusive ligeiramente superior em relação à massa STD.

Tabela 6.5 Características das massas STD, B, H, U e C na máxima temperatura de densificação.

Massas		STD	B	H	U	C
Temp.máx. densid. (°C)		1180	1160	1140	1140	1160
Mód. rupt. flexão (MPa)		64,7 ± 1,7	32,7 ± 3,0	72,6 ± 1,9	42,7 ± 0,7	51,2 ± 2,3
Índice piropastic. (cm ⁻¹)		7,8 x 10 ⁻⁵	13,0 x 10 ⁻⁵	8,3 x 10 ⁻⁵	8,7 x 10 ⁻⁵	9,8 x 10 ⁻⁵
α_{25-325} (°C ⁻¹)		68,4 x 10 ⁻⁷	77,8 x 10 ⁻⁷	66,8 x 10 ⁻⁷	66,2 x 10 ⁻⁷	66,9 x 10 ⁻⁷
Coordenadas cromáticas	L*	60,7	58,7	62,6	64,1	62,3
	a*	2,1	3,8	3,6	4,2	2,6
	b*	12,2	15,8	12,7	14,1	11,9

Com relação aos resultados dos índices de piroplasticidade, é possível verificar que, de uma forma geral, a adição de fundentes enérgicos tende a aumentar a susceptibilidade à deformação da massa STD. Este resultado decorre da redução da viscosidade das fases vítreas formadas, as quais apresentam maior fluidez em altas temperaturas e favorecem a deformação dos corpos de prova. A presença de boro, juntamente com os elementos alcalinos e alcalinos terrosos aportados pelos fundentes utilizados, é responsável por este fenômeno nas massas em questão, tendo em vista os conhecidos efeitos destes elementos sobre a viscosidade dos vidros [93, 94].

Com relação ao coeficiente de expansão térmica, os efeitos da adição dos boratos estudados sobre a massa STD foram pouco pronunciados, causando apenas ligeiras reduções provavelmente em virtude da diminuição da expansão térmica das fases vítreas formadas com a presença de boro. No caso da massa contendo barrilha, a presença de elevada concentração de sódio nas fases vítreas formadas certamente foi responsável pelo aumento do coeficiente de expansão térmica do produto. O sódio é apontado na literatura como um modificador de rede de efeitos marcantes sobre as propriedades dos vidros em razão de seu raio atômico [93].

Por fim, a análise da cor de queima das amostras indica que as massas contendo os fundentes estudados apresentaram, via de regra, cores ligeiramente mais brancas, amareladas e avermelhadas. Estes resultados

provavelmente decorrem da utilização de temperaturas de queimas mais baixas para a obtenção das máximas densificações nos corpos, o que condiz com os efeitos apontados na literatura [11] da temperatura de queima sobre as coordenadas cromáticas de massas de revestimentos cerâmicos.

O conjunto de resultados obtidos nesta etapa do trabalho aponta para a existência de vantagens relevantes na utilização de hidroboracita como fundente em massas de porcelanatos produzidas pelo processo via seca. A hidroboracita praticamente não altera o comportamento da massa antes da queima e acelera de maneira expressiva a densificação do produto durante a queima, permitindo reduções importantes na temperatura de queima. Além disso, torna a massa apenas ligeiramente mais susceptível à deformação pirolástica, sem afetar as demais propriedades do produto acabado.

Conforme comentado anteriormente, este fundente pode ser utilizado nas massas preparadas por via seca sem as restrições impostas pelo comportamento reológico das suspensões como ocorre nas massas preparadas por via úmida.

6.3.2 Desenvolvimento de formulação de massa

Após uma bateria inicial de testes realizada para a seleção das matérias-primas para o desenvolvimento da massa de porcelanato via seca, foram escolhidas sete matérias-primas, cujas composições químicas são expressas na Tabela 6.6. A Figura 6.4 apresenta dos difratogramas de raios X das argilas.

Analisando-se as composições químicas e mineralógicas das argilas selecionadas, verifica-se que as Argilas 4 e 6 são argilas de caráter predominantemente ilítico, contendo ainda montmorilonita em pequenas proporções em suas constituições. Em contrapartida, a Argila 5 é uma argila de caráter caulínico, ainda que também possua teores relativamente elevados de óxidos cromóforos. Em função das composições químicas e mineralógicas, espera-se que as Argilas 4 e 6 aportem fusibilidade e plasticidade à massa, ao passo que a Argila 5 contribua para a obtenção de cor de queima mais clara.

Tabela 6.6 Composições químicas das matérias-primas da massa PVS.

Óxidos	Argila 4	Argila 5	Argila 6	Filito 3	Talco	Dolomita	Hidroboracita
P.F. (%)	5,26	11,19	3,78	2,88	7,34	46,08	26,61
SiO ₂ (%)	74,14	52,18	70,85	74,19	53,20	0,55	5,98
Al ₂ O ₃ (%)	14,61	31,81	13,41	13,81	8,39	-	1,04
Fe ₂ O ₃ (%)	2,10	1,51	3,98	1,37	4,84	0,05	0,68
TiO ₂ (%)	0,61	1,20	0,46	0,80	0,45	0,03	0,12
CaO (%)	0,41	0,15	0,33	0,03	1,81	31,62	14,18
MgO (%)	1,46	0,11	2,21	1,34	22,55	22,01	9,46
Na ₂ O (%)	-	0,02	0,04	-	0,18	-	-
K ₂ O (%)	1,63	1,04	4,76	4,91	0,05	0,01	0,27
MnO (%)	-	-	-	-	0,15	-	-
P ₂ O ₅ (%)	0,05	0,02	0,07	0,04	1,00	0,12	-
B ₂ O ₃ (%)	-	-	-	-	-	-	41,59

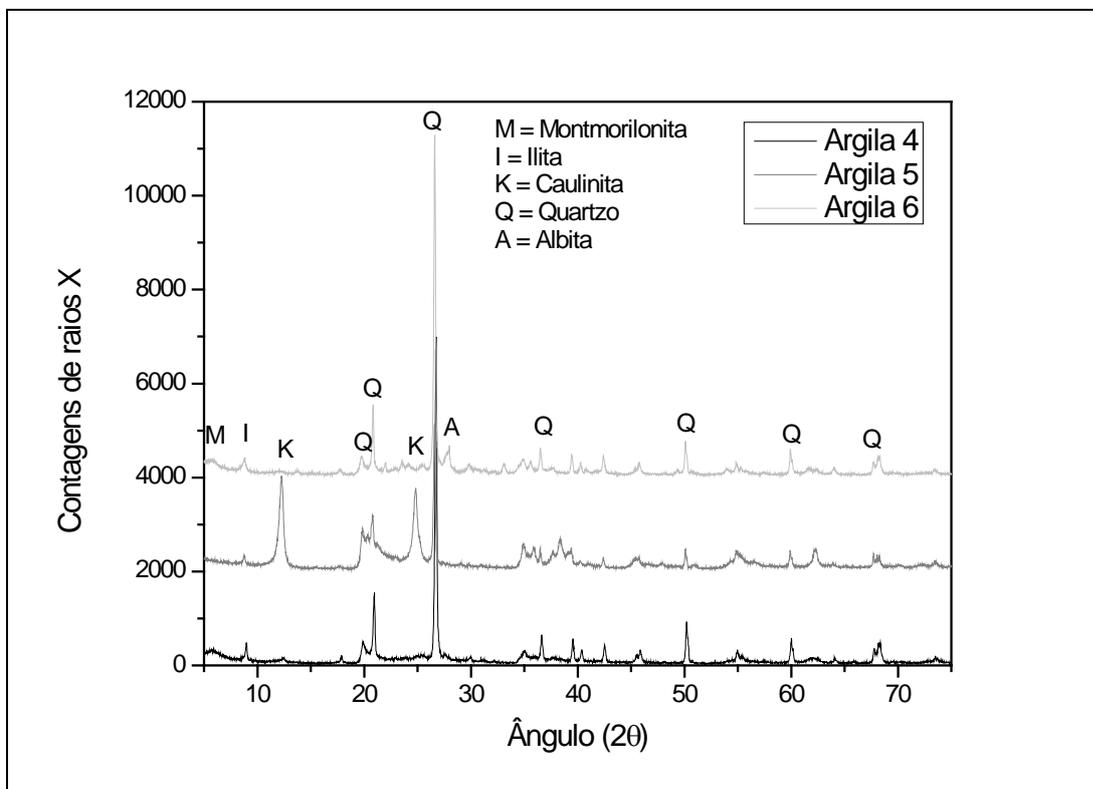


Figura 6.4 Difractogramas de raios X das argilas.

Os resultados das caracterizações das formulações de massas apresentadas na Tabela 6.2 encontram-se descritos nas Tabelas 6.7 e 6.8. As Figuras 6.5 e 6.6 demonstram as curvas de gresificação das massas, com os efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água e retração linear.

Tabela 6.7 Características das massas F1, F2, F3 e F4.

Características		F1	F2	F3	F4
Densidade aparente a seco (g/cm ³)		1,94	1,95	1,96	1,98
Módulo ruptura flexão seco (MPa)		2,1	2,1	1,9	2,0
Retração linear de secagem (%)		0,19	0,17	0,19	0,10
Temperatura máxima densid. (°C)		1145	1145	1160	1190
Módulo ruptura flexão – T _{máxd} (MPa)		53,3	52,7	50,8	53,9
Índice de piroplasticidade (cm ⁻¹)		10,1 x 10 ⁻⁵	9,5 x 10 ⁻⁵	9,4 x 10 ⁻⁵	12,2 x 10 ⁻⁵
Expansão térmica – α_{25-325} (°C ⁻¹)		77,3 x 10 ⁻⁷	79,1 x 10 ⁻⁷	73,1 x 10 ⁻⁷	67,5 x 10 ⁻⁷
Coordenadas cromáticas	L*	53,79	55,45	56,35	59,28
	a*	6,05	6,00	4,76	2,55
	b*	14,99	15,71	14,83	13,38

Tabela 6.8 Características das massas F3-1, F5, F6 e F3-2.

Características		F3-1*	F5	F6	F3-2*
Densidade aparente a seco (g/cm ³)		1,96	1,98	1,95	1,95
Módulo ruptura flexão seco (MPa)		1,9	1,9	1,6	1,8
Retração linear de secagem (%)		0,19	0,17	0,21	0,18
Temperatura máxima densid. (°C)		1160	1160	1175	1160
Módulo ruptura flexão – T _{máxd} (MPa)		51,7	55,2	50,4	53,5
Índice de piroplasticidade (cm ⁻¹)		9,0 x 10 ⁻⁵	8,6 x 10 ⁻⁵	9,9 x 10 ⁻⁵	9,6 x 10 ⁻⁵
Expansão térmica – α_{25-325} (°C ⁻¹)		73,6 x 10 ⁻⁷	69,7 x 10 ⁻⁷	72,9 x 10 ⁻⁷	72,6 x 10 ⁻⁷
Coordenadas cromáticas	L*	56,40	55,89	58,44	56,29
	a*	4,64	5,21	3,34	4,87
	b*	14,69	14,57	14,27	14,97

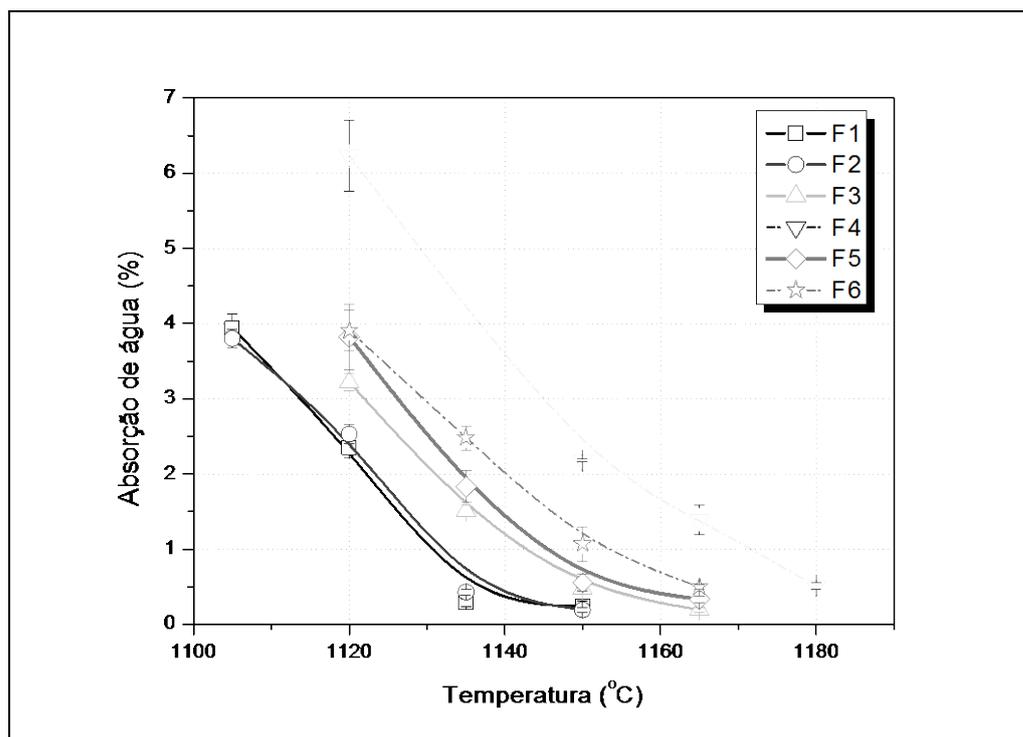


Figura 6.5 Efeitos da temperatura de queima sobre a absorção de água das massas F1, F2, F3, F4, F5 e F6.

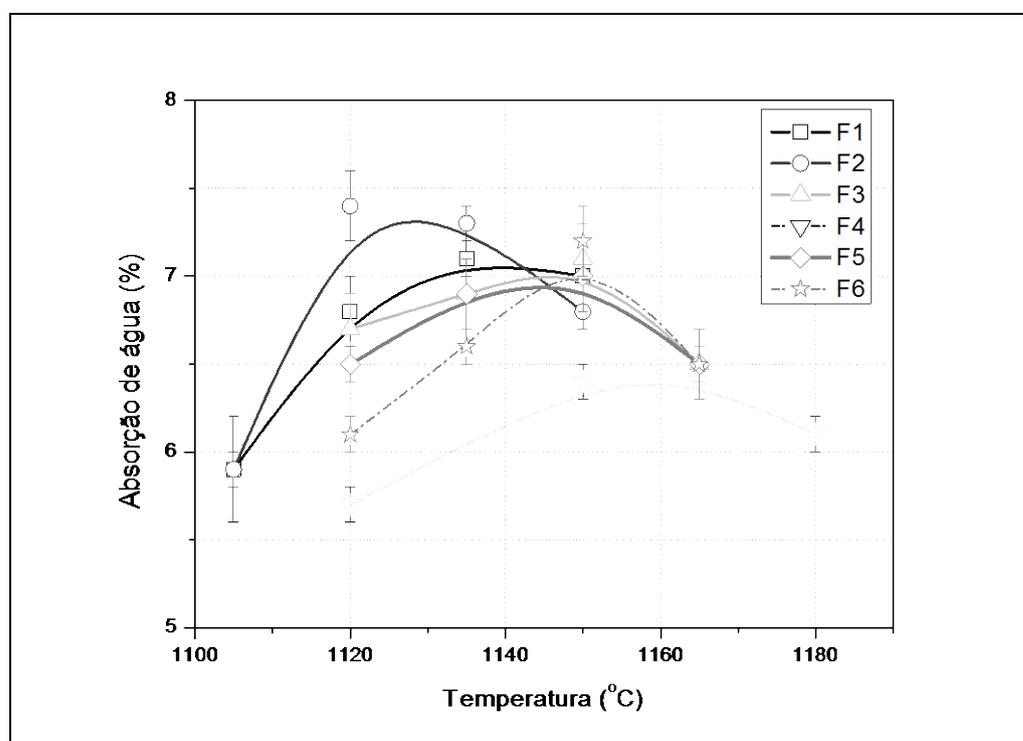


Figura 6.6 Efeitos da temperatura de queima sobre a retração linear das massas F1, F2, F3, F4, F5 e F6.

Para facilitar a visualização dos resultados, nas curvas de gresificação representadas nas Figuras 6.5 e 6.6 não se encontram os resultados das massas F3-1 e F3-2, que são réplicas da formulação F3 e obtiveram resultados muito semelhantes em relação à esta formulação.

As massas formuladas apresentaram características técnicas semelhantes entre si, cabendo destacar suas elevadas fusibilidades. As maiores diferenças foram encontradas nos valores de temperatura de máxima densificação, índice de piroplasticidade, coordenadas cromáticas e coeficiente de expansão térmica. Para relacionar os resultados obtidos com as proporções das matérias-primas que constituem a massa, os resultados foram analisados estatisticamente através do software Minitab 16. Após a identificação dos polinômios que descrevem as relações entre a composição da massa e as propriedades obtidas, foram gerados gráficos triaxiais que facilitam a interpretação dos resultados. Sendo assim, as Figuras 6.7 a 6.12 apresentam as relações entre a composição da massa e suas características tecnológicas.

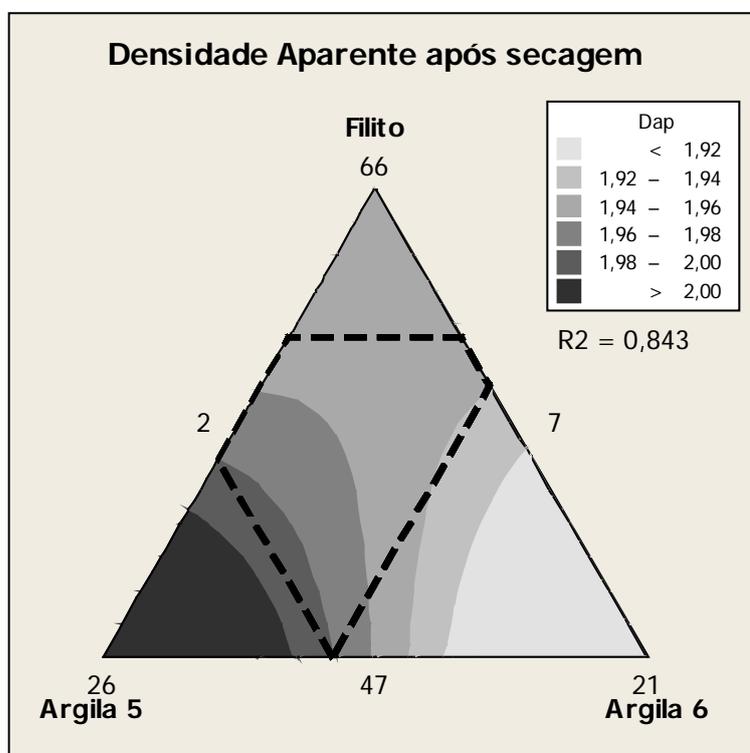


Figura 6.7 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre a densidade aparente após secagem das massas, modelados por DOE.

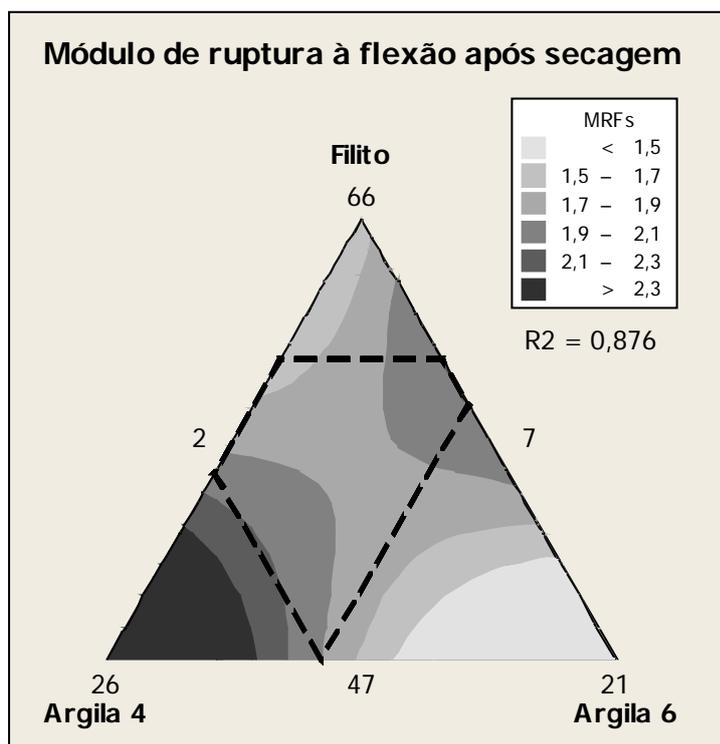


Figura 6.8 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem das massas, modelados por DOE.

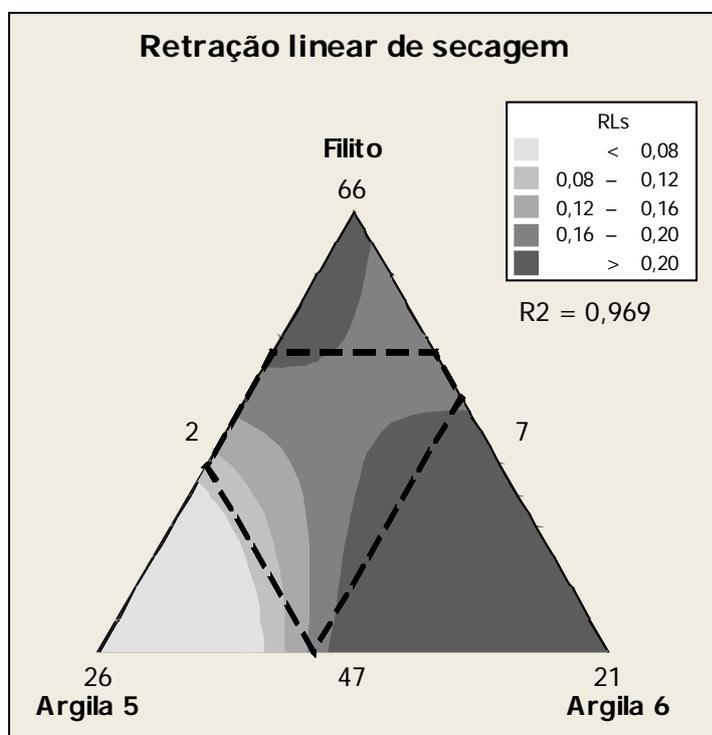


Figura 6.9 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o módulo de ruptura à flexão após secagem das massas, modelados por DOE.

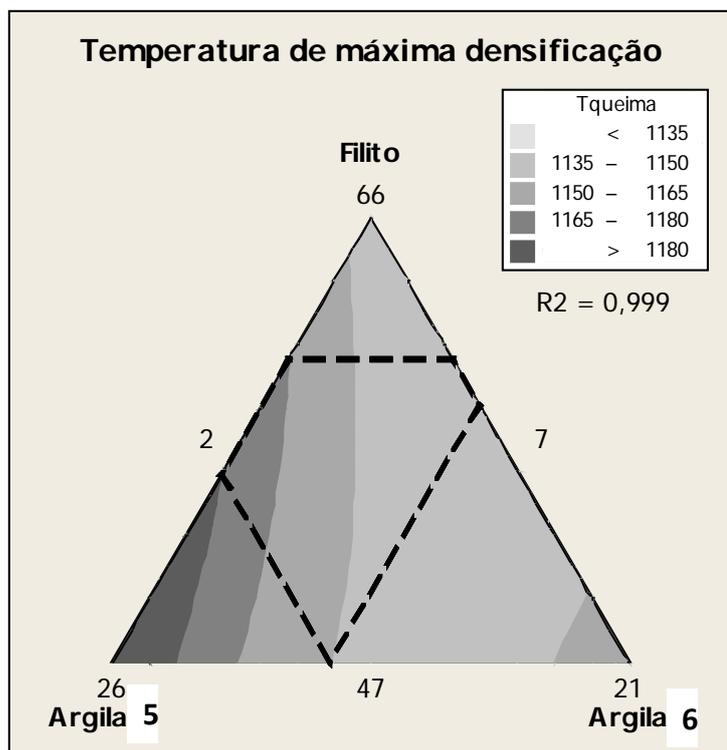


Figura 6.10 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre a temperatura de máxima densificação das massas, modelados por DOE.

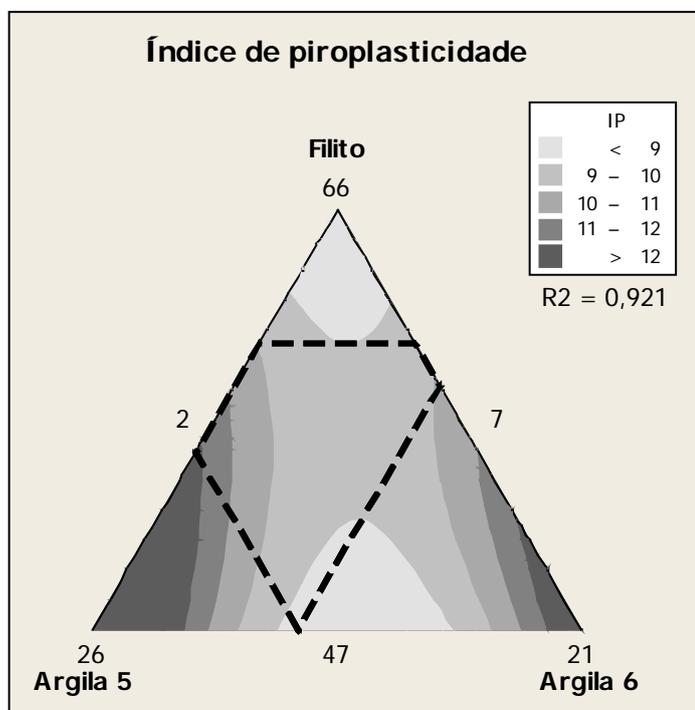


Figura 6.11 Efeitos da proporção entre as matérias-primas sobre o índice de piroplasticidade das massas, modelados por DOE.

Foram ajustados polinômios quadráticos para todas as propriedades de interesse das massas de porcelanato, através da análise estatística dos resultados. Os polinômios ajustados apresentaram em todos os casos índices de correlação superiores a 0,84, o que confere alta confiabilidade às equações matemáticas que descrevem o comportamento das massas em função das proporções entre suas matérias-primas constituintes.

Observa-se que, ainda que as diferenças de densidade aparente e módulo de ruptura à flexão após secagem não sejam elevadas dentro do intervalo amostral estudado, a utilização de teores mais elevados da Argila 5 promoveu pequenos incrementos nos valores destas propriedades das massas. Este fato provavelmente está associado com o elevado teor de caulinita e baixa contaminação de quartzo desta argila, que provavelmente contribuem para um melhor empacotamento das partículas da massa. No que diz respeito à retração linear de secagem, os resultados apontam para os efeitos marcantes do teor de Argila 6 sobre esta propriedade. As formulações contendo 10% desta argila foram aquelas que apresentaram maiores retrações lineares de secagem.

O comportamento durante a queima das massas é bastante dependente da proporção relativa entre as Argilas 4 e 6. A utilização de teores mais elevados da Argila 6 tende a gerar massas que necessitam de temperaturas de queima mais baixas para atingir a máxima densificação e ainda deformações pirolásticas ligeiramente inferiores. As massas contendo teores mais elevados da Argila 4, por sua vez geram características opostas no que diz respeito às temperaturas de máxima densificação e aos índices de piroplasticidade. Contudo, estas massas apresentam cores de queima mais claras, conforme pode ser verificado pelas análises da coordenada cromática L^* .

O teor de filito da massa exerce influência sobre a dilatação térmica. Quanto maiores os teores de filito das formulações, maiores os coeficientes de expansão térmica das massas obtidas.

Considerando as inúmeras possibilidades geradas pelas combinações entre as matérias-primas disponíveis para gerar uma formulação de massa

adequada para a fabricação de porcelanatos via seca, por meio do software Minitab 16 foi gerada a composição PVS, apresentada na Tabela 6.9. Esta composição foi definida de forma a gerar uma massa que apresentasse, considerando as matérias-primas disponíveis, a seguinte combinação de propriedades: a menor retração de secagem possível, a maior densidade aparente e o maior módulo de ruptura à flexão após secagem, a menor temperatura de máxima densificação, o menor índice de piroplasticidade e a cor de queima mais clara possível.

Tabela 6.9 Formulação da massa PVS definida através da análise estatística das formulações testadas anteriormente.

Matérias-primas	PVS
Filito 3 (%)	58,8
Argila 4 (%)	18,5
Argila 5 (%)	11,2
Argila 6 (%)	5,0
Dolomita (%)	2,5
Hidroboracita (%)	2,5
Talco (%)	1,5

Tendo em vista que a massa em questão foi moída por via seca e granulada por microgranulação a seco, a distribuição granulométrica do material obtido foi determinada por análise gravimétrica em bateria de peneiras. A Figura 6.14 apresenta os resultados obtidos, comparando a massa PVS com a massa atomizada AT.

Os resultados das análises granulométricas comprovam mais uma vez a eficácia do processo de microgranulação para a obtenção de aglomerados de mesma distribuição de tamanhos dos grânulos atomizados. Considerando os resultados obtidos pelas massas preparadas por microgranulação apresentados no Capítulo 5 e os objetivos deste Capítulo, não foram determinadas as morfologias dos grânulos da massa PVS. Entretanto, os resultados anteriormente obtidos e a distribuição granulométrica apresentada

na Figura 6.14 sugerem que os grânulos da massa PVS tenham morfologias e, conseqüentemente, fluidez compatíveis com os grânulos atomizados da massa AT.

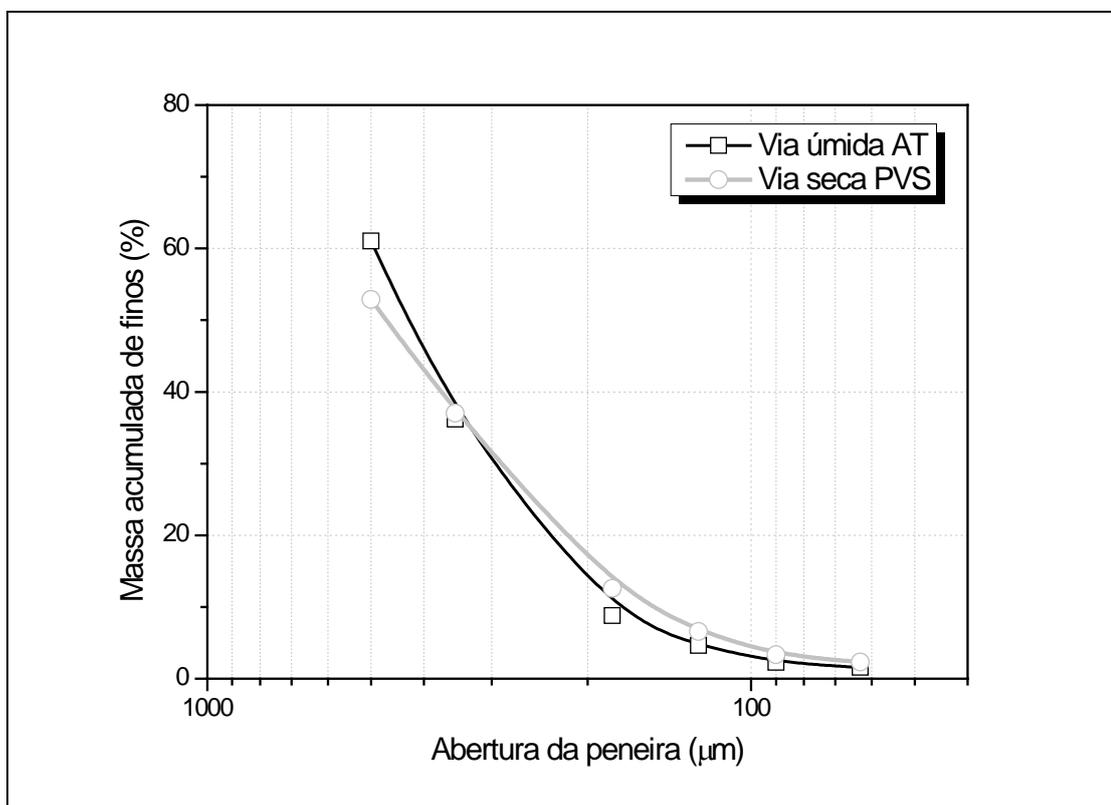


Figura 6.14 Distribuição granulométrica das massas AT e PVS.

A Figura 6.15 indica os efeitos da pressão de compactação sobre a densidade aparente dos compactos verdes obtidos a partir das massas AT e PVS. Como esperado, os corpos obtidos a partir das massas PVS apresentam densidades mais elevadas em comparação com os corpos produzidos a partir da massa atomizada. Tais resultados eram esperados, pois decorrem da natureza dos grânulos preparados por microgranulação, que possuem baixa porosidade, ao contrário dos atomizados. As inclinações das curvas apresentadas na Figura 6.15 também indicam os efeitos menos pronunciados da pressão de compactação sobre a densidade aparente dos compactos da massa PVS, relacionados com a menor deformabilidade dos grânulos preparados por microgranulação.

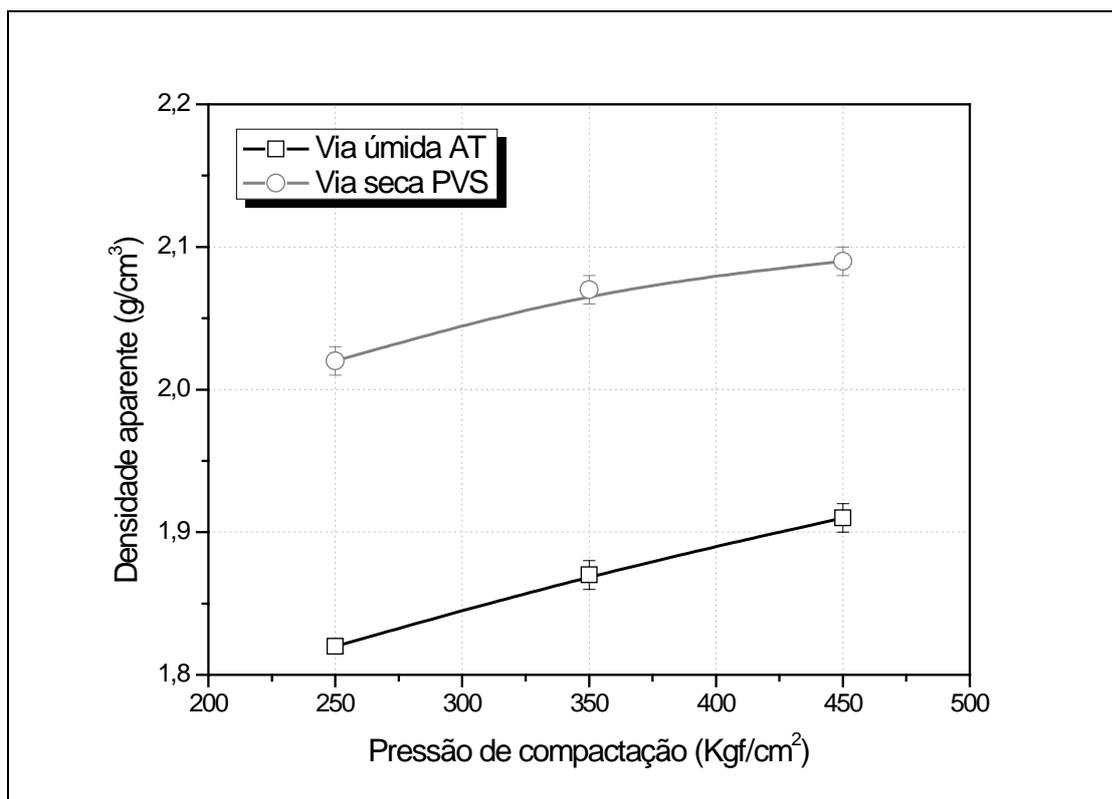


Figura 6.15 Curvas de compactação das massas AT e PVS.

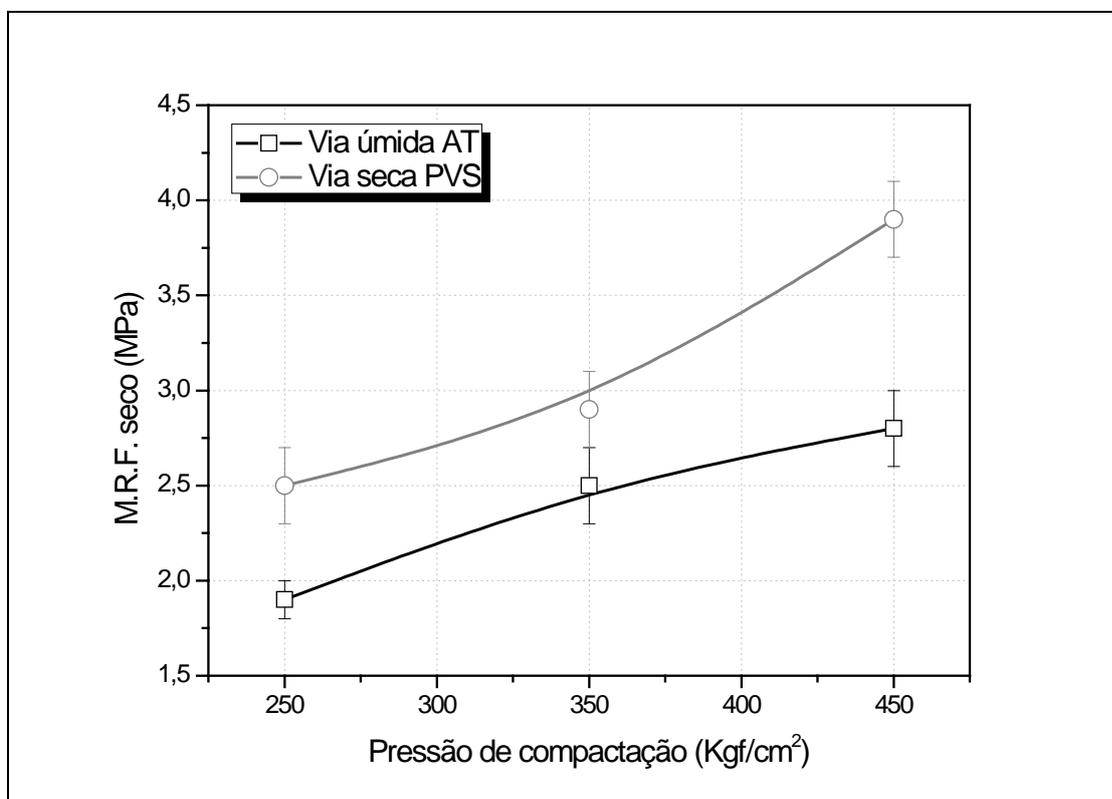


Figura 6.16 Módulos de ruptura à flexão após secagem das massas AT e PVS.

Na Figura 6.16 é possível verificar que os módulos de ruptura à flexão dos compactos verdes obtidos a partir da massa PVS apresentaram-se entre 25% e 40% superiores aos compactos da massa atomizada, para as mesmas pressões de prensagem utilizadas. Tais resultados são explicados pela utilização de argilas de elevada plasticidade na composição da massa PVS e pela elevada compacidade dos compactos verdes, relacionada com o processo de microgranulação. A utilização de argilas de elevada plasticidade pode ser praticada em massas de porcelanato via seca, tendo em vista que neste caso o comportamento reológico em suspensão da massa formulada não é um fator determinante para a seleção das argilas.

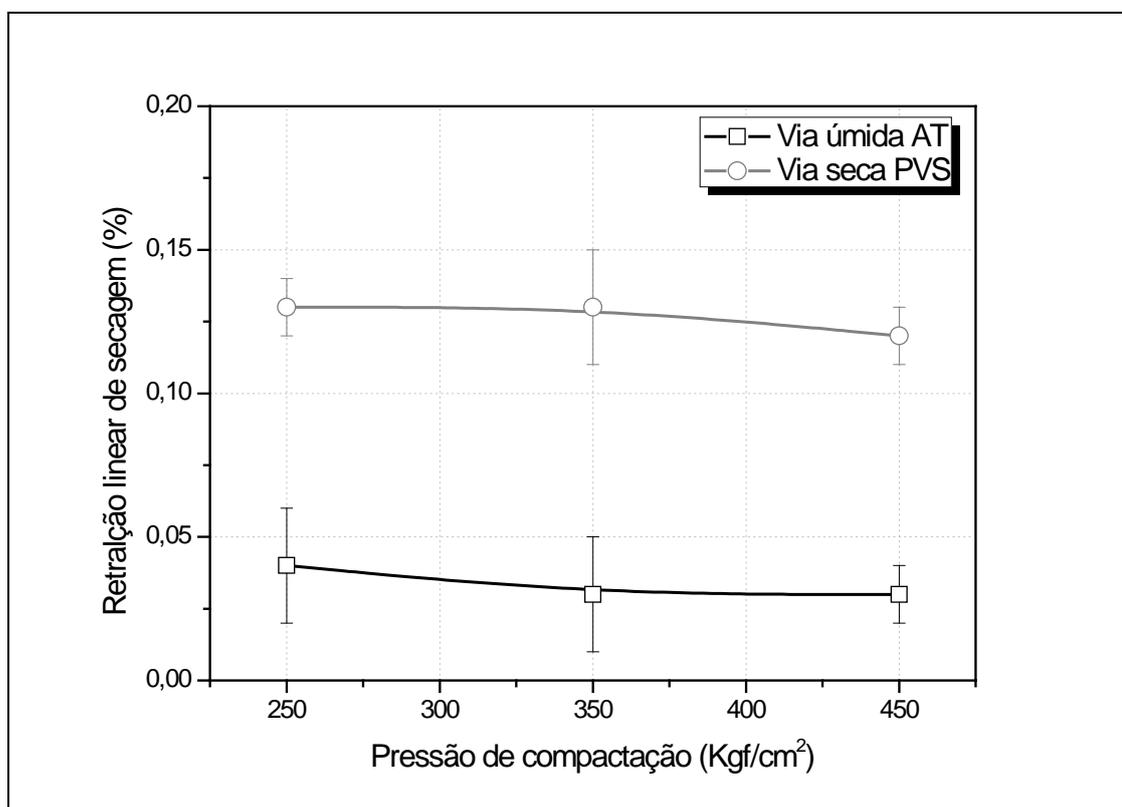


Figura 6.17 Retrações de secagem das massas AT e PVS.

A comparação entre as retrações lineares de secagem das massas AT e PVS, após a prensagem de corpos de prova em distintas pressões de compactação, é apresentada na Figura 6.17. Em função da utilização de argilas de elevada plasticidade e do maior volume de poros intergranulares,

característico de massas preparadas por microgranulação, os resultados indicam que a massa PVS possui retração linear de secagem mais alta em relação à massa AT. Ainda que os valores de retração linear de secagem da massa PVS sejam muito superiores em relação à massa AT, pode-se dizer que a retração linear de secagem desta massa ainda é relativamente baixa, pois foram obtidas retrações lineares inferiores a 0,15% para todas as pressões de compactação utilizadas.

Na Figura 6.18 estão representadas as curvas de gresificação das massas AT e PVS. Em relação à massa AT, é possível verificar que os corpos da massa PVS apresentam: obtenção de máxima densificação em temperaturas mais baixas, retração linear de queima significativamente menor na temperatura de máxima densificação e menor sensibilidade às variações de temperatura de queima ao redor da temperatura de máxima densificação.

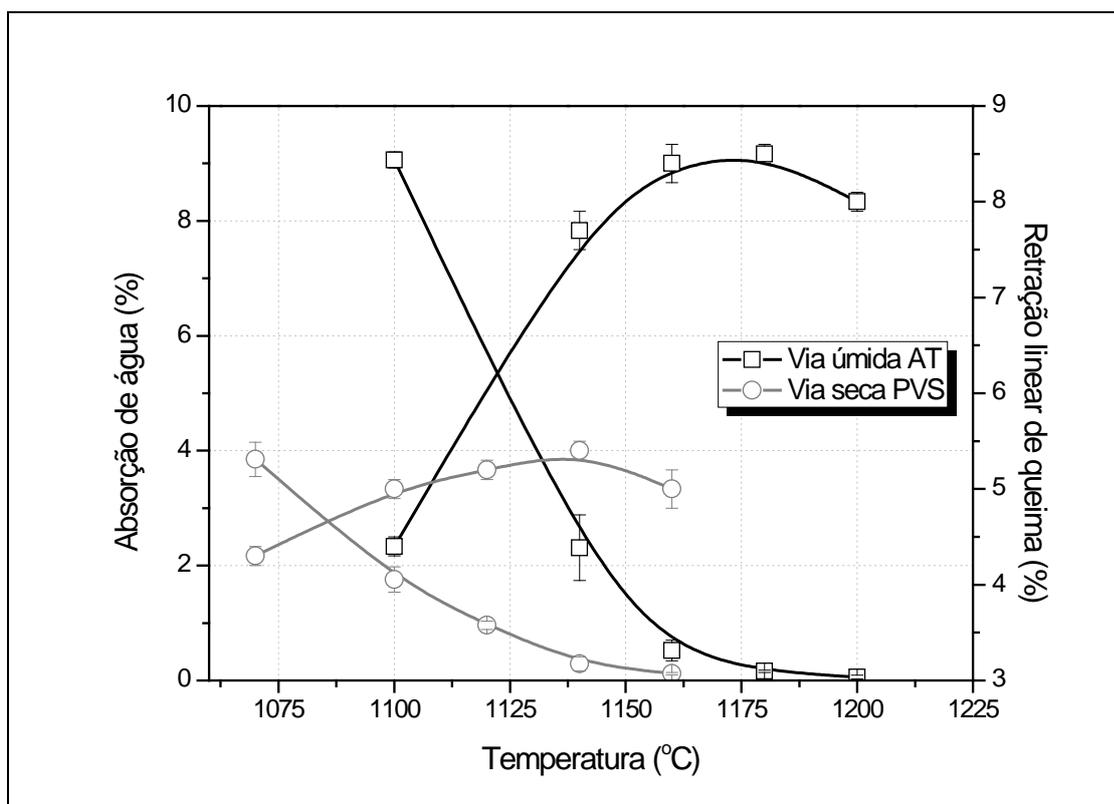


Figura 6.18 Curvas de gresificação das massas AT e PVS.

A maior fusibilidade da massa PVS está relacionada com a formulação desenvolvida. A utilização de argilas de caráter fundente em combinação com hidroboracita favorece a formação de fases vítreas em baixas temperaturas. Tais resultados evidenciam as alternativas que a formulação da massa pode gerar para a fabricação de porcelanatos por via seca, considerando ainda que no Capítulo 5 verificou-se que as massas preparadas por microgranulação exigem temperaturas de queima ligeiramente superiores em relação às massas atomizadas de mesma composição química. A formulação de massas de alta fusibilidade, com resultados compatíveis com os resultados apresentados pela massa PVS, pode ser altamente favorável para a redução do consumo de energia térmica [3] na fabricação de porcelanatos.

A menor retração linear de queima e a maior estabilidade dimensional apresentada pela massa PVS, durante a queima, são características primordialmente associadas com as características dos compactos verdes oriundos da prensagem das massas preparadas por microgranulação. A maior densidade aparente aliada à presença de poros intergranulares de grandes dimensões nos compactos verdes justificam os resultados obtidos, conforme discutido no Capítulo 5.

Na Tabela 6.10 encontram-se os resultados das medidas de módulo de ruptura à flexão, índice de piroplasticidade, coeficiente de expansão térmica e coordenadas cromáticas dos porcelanatos produzidos a partir das massas AT e PVS, queimados em suas respectivas temperaturas de máxima densificação. De forma geral, os corpos apresentam características bastante semelhantes entre si. Todavia, deve-se destacar o módulo de ruptura à flexão inferior, a maior deformação piropiástica e a cor de queima ligeiramente mais escura da massa PVS.

A menor resistência mecânica está relacionada com a porosidade intergranular remanescente nos porcelanatos obtidos a partir de massas preparadas por microgranulação. Conforme discutido no Capítulo 5, ainda que o módulo de ruptura à flexão da massa PVS seja inferior em relação à massa atomizada, os resultados obtidos ainda são superiores aos limites exigidos pela norma técnica de porcelanatos ABNT NBR 15.463.

Tabela 6.10. Características dos corpos de prova das massas AT e PVS queimados nas temperaturas de máxima densificação.

Características		Massa AT	Massa PVS
Temperatura máxima densidade (°C)		1180	1140
Módulo de ruptura à flexão (MPa)		64,7 ± 1,7	45,9 ± 1,1
Índice de piroplasticidade (cm ⁻¹)		7,8 x 10 ⁻⁵	8,7 x 10 ⁻⁵
Coef. expansão térmica α_{25-325} (°C ⁻¹)		68,4 x 10 ⁻⁷	75,0 x 10 ⁻⁷
Coordenadas cromáticas	L*	60,74	58,52
	a*	2,05	4,65
	b*	12,22	15,10

A deformação piropiástica ligeiramente superior da massa PVS está associada com a utilização de fundentes enérgicos em sua composição. A presença destes elementos, juntamente com a utilização de argilas de carácter ilítico, também justifica o maior coeficiente de expansão térmica da massa PVS em comparação com a massa atomizada.

No que diz respeito à cor de queima, os resultados foram bastante semelhantes entre as massas PVS e AT, sendo que a obtenção de porcelanatos de cores de queima mais claras poderia ser obtida pela utilização de teores mais baixos das argilas que possuem teores elevados de óxidos cromóforos em suas constituições.

Para complementar os resultados obtidos, na Figura 6.19 encontram-se os difratogramas de raios X da massa PVS, após queima em distintas temperaturas.

Verifica-se que os minerais fundentes não são mais detectados a partir de 1000°C, pois possivelmente encontram-se incorporados na fase vítrea formada. A partir de 1100°C é possível observar a formação de mulita, decorrente das reações sofridas pelas argilas caulínicas utilizadas.

Na microestrutura final dos corpos queimados a 1140 °C (temperatura de máxima densificação), observa-se apenas a presença de quartzo e mulita na microestrutura dos porcelanatos obtidos, a exemplo dos porcelanatos fabricados industrialmente por via úmida.

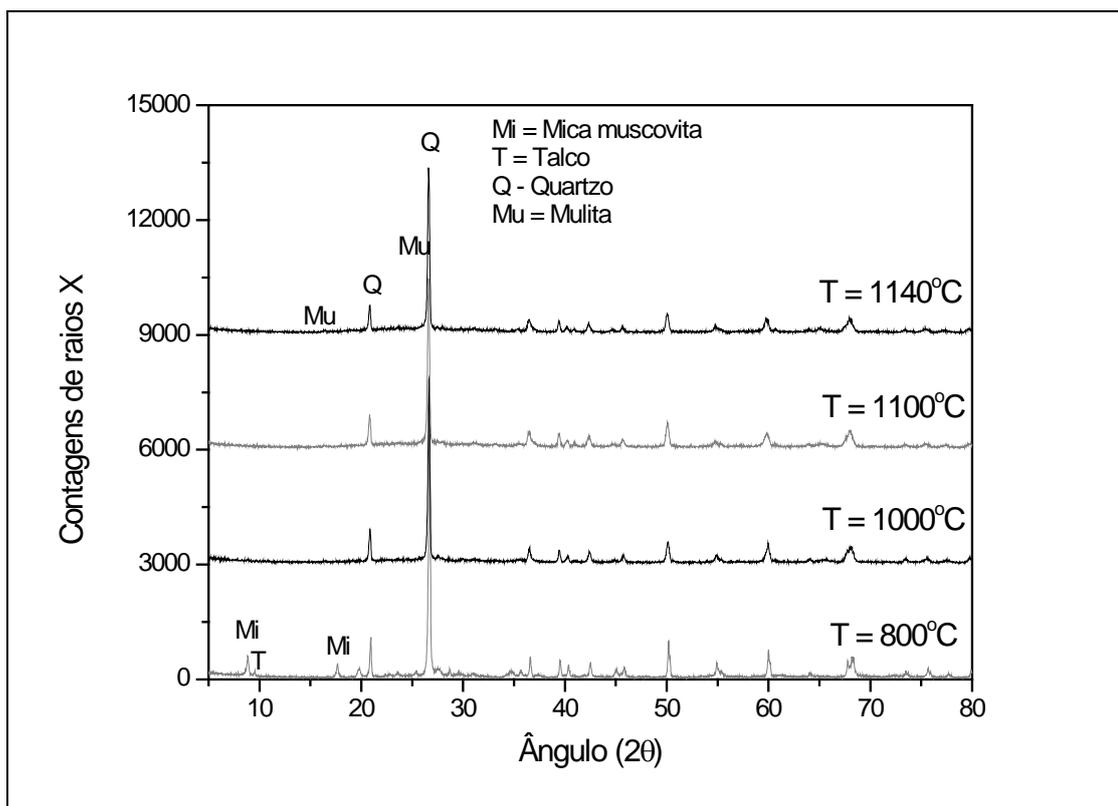


Figura 6.19 Difratoogramas de raios X da massa PVS após queima em diversas temperaturas.

6.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Esta etapa do trabalho permitiu que as seguintes conclusões fossem estabelecidas:

- Matérias-primas não utilizadas para o desenvolvimento de massas de porcelanato destinadas ao processo via úmida podem se tornar opções válidas para a formulação de massas de porcelanato para o processo via seca. Em especial, algumas argilas de difícil defloculação e alguns boratos podem gerar alternativas para as massas de porcelanato preparadas por via seca;
- Dentre os fundentes testados, a hidroboracita apresentou desempenho destacado, pelo fato de promover reduções significativas na temperatura

de queima das massas de porcelanato, mesmo quando introduzida em baixos teores nas formulações;

- O uso de fundentes enérgicos em formulações de massas de porcelanatos tende a reduzir o intervalo de queima e aumentar a tendência à deformação pirolásticas das massas. Por estas razões, tais fundentes devem ser utilizados com parcimônia para produzir os efeitos desejados;
- Através das matérias-primas selecionadas e de variações das proporções entre as mesmas é possível obter distintas combinações de propriedades em massas de porcelanato destinadas ao processo via seca. Neste sentido, o uso de métodos estatísticos para o desenvolvimento de formulações de propriedades otimizadas apresenta elevado potencial de aplicação;
- A massa de porcelanato via seca (PVS) desenvolvida apresentou excelente desempenho tecnológico e gerou porcelanatos de cor de queima clara com as propriedades exigidas para este tipo de produto e compatíveis com as propriedades dos porcelanatos atualmente fabricados por meio do processo via úmida.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES FINAIS

As massas atualmente preparadas pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo via seca apresentam uma série de diferenças em relação às massas empregadas nos processos via úmida, cabendo destacar como disparidades mais relevantes:

- O uso de composições ricas em óxidos cromóforos, que lhes confere cor vermelha após a queima;
- A presença de frações expressivas de partículas grosseiras (diâmetros superiores $63 \mu\text{m}$) após a moagem nos moinhos pendulares e de martelos;
- A menor intimidade de mistura das argilas que fazem parte da massa, verificada no material obtido após a moagem;
- A existência de teores elevados de grânulos finos (diâmetros inferiores a $125 \mu\text{m}$) após o processo de granulação das massas;
- A morfologia menos esférica dos grânulos em relação aos atomizados.

Considerando as diferenças apontadas e os resultados obtidos ao longo das etapas desenvolvidas no projeto, pode-se dizer que a fabricação de porcelanatos esmaltados de boas qualidades técnicas e estéticas por via seca não é praticável através do uso das matérias-primas e das condições de processamento tipicamente utilizadas pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo via seca no Brasil.

Utilizando massas de cor de queima clara para a obtenção de porcelanatos de propriedades estéticas compatíveis com as exigências comerciais do mercado consumidor de produtos de alto valor agregado, os trabalhos realizados evidenciaram a necessidade de obtenção de partículas com diâmetros máximos inferiores a $63 \mu\text{m}$ nos sistemas de moagem utilizados na preparação da massa por via seca. A utilização de massas com a presença de partículas mais grosseiras em sua constituição gera a necessidade de uso de temperaturas de queima muito elevadas para a obtenção das porosidades

típicas de porcelanatos e compromete a homogeneidade microestrutural dos corpos obtidos.

Para viabilizar a fabricação de porcelanatos de grandes formatos pelo processo via seca, o uso do sistema de microgranulação a seco pode ser uma alternativa viável para a obtenção de massas de fluidez compatíveis com as massas atomizadas. Dadas as peculiaridades deste processo de granulação, é possível obter grânulos de morfologias esféricas e distribuições de tamanhos que favorecem o preenchimento uniforme dos estampos das prensas.

Deve-se considerar, entretanto, que o uso do sistema de microgranulação a seco implica em uma série de consequências para as demais etapas do processo de fabricação de porcelanatos, decorrentes da maior densidade aparente e menor deformabilidade dos grânulos obtidos por este processo. Os compactos verdes obtidos a partir destes grânulos apresentam porosidades intragranulares muito reduzidas, concomitantemente com a presença expressiva de poros intergranulares que não são completamente eliminados durante a compactação. Em função destas peculiaridades, durante o processamento as massas preparadas por microgranulação a seco tendem a apresentar elevadas compacidades após a prensagem, alta retração de secagem, alta resistência mecânica a verde, baixa retração linear de queima e maior estabilidade dimensional durante a queima em relação às massas atomizadas. O produto acabado, por sua vez, necessita ser queimado em temperaturas ligeiramente mais altas e obtém, via de regra, propriedades mecânicas inferiores em relação aos porcelanatos obtidos a partir de massas atomizadas, em virtude da presença de poros intergranulares remanescentes na microestrutura do produto final.

Os resultados obtidos demonstraram ainda que a composição química e mineralógica da massa utilizada desempenha importante papel para o desenvolvimento de porcelanatos esmaltados de cor de queima clara, destinados ao processo via seca. O processamento da massa através da rota via seca permite a utilização de uma série de matérias-primas que apresentam restrição de uso nos processos via úmida. Bons resultados foram obtidos com a utilização de hidroboracita, que pode atuar como fundente enérgico em

massas de porcelanato preparadas por via seca, mesmo quando incorporada em teores relativamente baixos.

A caracterização da massa PVS realizada na etapa final do trabalho comprovou a viabilidade técnica da fabricação de porcelanatos esmaltados de boas características técnicas e estéticas pelo processo via seca, mediante a incorporação dos ajustes necessários na composição da massa e nas condições de processamento, conforme identificado ao longo das etapas do estudo.

CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em vista das conclusões estabelecidas, considera-se que a realização de novos trabalhos nos temas abaixo descritos podem gerar contribuições pertinentes relacionadas com o estudo desenvolvido:

- Avaliação do potencial de outros sistemas de granulação de massas moídas a seco para análise comparativa de desempenho em relação ao sistema de microgranulação;
- Estudo sobre as possibilidades de redução da tensão de escoamento dos grânulos preparados por microgranulação a seco;
- Avaliação do consumo energético envolvido na fabricação de porcelanatos esmaltados pelo processo via seca, considerando as condições de processamento e a composição de massa definidas no estudo realizado.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos – ANFACER. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br>. Acesso em 19 de julho. 2010.
- [2] BOSCHI, A.O. The brazilian ceramic tile industry. Reasons of success. **Ceramic Forum International**. 85, n.9, p. E92-E94, 2008.
- [3] ALVES, H.J. et al. Análise do consumo de energia térmica no setor brasileiro de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n^o 4, p. 1-7, 2010.
- [4] MORENO, M.M.T.; CHRISTOFOLETTI, S.R.; VALARELLI, J.V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n^o 4, p. 47-50, 2000.
- [5] PRADO, A.C.A. et al. Propriedades reológicas de matérias-primas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro, SP). **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 60(4): 613-620, 2007.
- [6] VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Editora Edgard Blucher, São Paulo, SP, 1973, 318 p.
- [7] CHIARI, L. et al. Expansão por umidade. Parte I. O Fenômeno. **Cerâmica Industrial**. v. 1, n^o 1, p. 06-13, 1996.
- [8] BIFFI, G. **Il gres porcellanato: manuale de fabbricazione e tecniche di impiego**, Faenza Editrice, Faenza, Italy, 1997, 221 p.
- [9] SANCHEZ, E. Consideraciones técnicas sobre el producto y el proceso de fabricación del gres porcelánico. **VII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico – Qualicer**, v.1, Con. 56 – 83, Espanha, 2002.
- [10] SANCHEZ et, al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, 36, p. 831-845, 2010.

- [11] BARBA et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1a Edición, Castellón, España, 1997, 291 p.
- [12] WORRAL, W.E. **Clays. Their nature, origin and general properties**. MacLaren and Sons, London, England, 1968, 128 p.
- [13] SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Vol.1: Fundamentos. Editora Edgard Blucher, São Paulo, SP, 1975, 340 p.
- [14] SANTOS, L.R. et al. Avaliação de caulim sedimentar do Estado de Pará como matéria-prima para o setor cerâmico. Parte I. Caracterização físico-química. **Cerâmica Industrial**, v.15, n° 5-6, p.19-24, 2010.
- [15] ZHOU, M.; OEL, H.J. Effects of iron on the whiteness of porcelain, particularly in case of dry preparation. **Ceramic Forum International**, v.69, n.10, p.391-396, 1992.
- [16] BEDONI, G.; CARBONCHI, C.; DANASINO P. Feldspar and feldspatic sands for porcelain stoneware. **Cer.Acta**, 11, n.5-6, p.33-43, 1999.
- [17] MORETO, A.L.R. **Caracterização química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria cerâmica**. Dissertação de Mestrado, 96 p. Curitiba, 2006.
- [18] ANGELERI, F.B. et al. Característicos físico-químicos e tecnológicos de materiais cerâmicos designados usualmente por filitos. **Cerâmica**, v.6, n.22, p.2-15, 1960.
- [19] DE NONI JR., A. et al. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p.2629-2637, 2008.
- [20] CANTAVELLA, V. et al. Curvaturas diferidas em gres porcelânico. Análisis y medida de los factores que intervienen. In **X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico – Qualicer**, P.BC. 207 – 224, Castellón, España, 2008.

- [21] ALARCÓN, J.; GUILLEM, C.; GUILLEM, M.C. Action of calcium carbonate as mineralizer of porcelain bodies for casting. **Interceram**, v.33, n.4, p.37-39, 1984.
- [22] BIASINI, V. et al. Effect of talc and chlorite on sintering and technological behavior of porcelain stoneware tiles. **Silicates Industrials**, v.68, n.5-6, p.67-72, 2003.
- [23] BERTONI, A. et al. White bentonite from Patagonia in porcelain tile bodies. **Ceramic World Review**. v.14, n.58, p.216-221, 2004.
- [24] MOTTA, J.F.M. et al. Raw materials for porcelainized stoneware tiles ceramic bodies in Brazil. **Tile&Brick International**, v.18, n.6, p.358-361, 2002.
- [25] MELCHIADES, F.G. **Relação entre a composição química e o comportamento de fritas cerâmicas de monoporosa**. Dissertação de Mestrado, 134 p.São Carlos, 2008.
- [26] REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition, New York, USA, 1995, 658 p.
- [27] AMORÓS, J.L. et al. La extracción de la pieza del molde durante la fase de prensado. Influencia de algunas variables de operación. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. v.33, nº 4, p. 207-211, 1994.
- [28] AMORÓS, J.L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, 27 p.2295–2301, 2007.
- [29] BERTO, A.M. Adequação das propriedades de tintas e esmaltes aos sistemas de aplicação e técnicas decorativas. Parte I: Esmaltação. **Cerâmica Industrial**, v. 5, nº 5, p. 11-18, 2000.
- [30] Autori Vari. **Glazing and decoration of ceramic tiles**. Editore S.A.L.A. 1a Edizione, Modena, Italia, 2002, 358 p.
- [31] SÁNCHEZ, E. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, p.2533–2540, 2006.

- [32] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. Marcel Dekker, Inc. 1st Edition, New York, USA, 1995, 770 p.
- [33] MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. A curva de gresificação. Parte I. **Cerâmica Industrial** v.1, n.4/5, p.30-31, 1997.
- [34] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n° 4/5, p. 06-13, 1996.
- [35] AMORÓS, J.L. et al. Acordo esmalte-suporte (II): Expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n° 1/2, p. 08-16, 1997.
- [36] IBAÑEZ, A.; SANDOVAL, F. La cocción rápida. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v. 35 n°6, p.433-438, 1996.
- [37] HUTCHINGS, I.M. et al. Analysis and laboratory simulation of an industrial polishing process for porcelain ceramic tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, p.3151–2156, 2005.
- [38] ESPOSITO, L.; TUCCI, A.; NALDI, D. The reliability of polished porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, p.1487–1498, 2005.
- [39] NORTON, F.H. **Fine Ceramics. Technology and applications**. McGraw-Hill, New York, USA, 1970., 523 p.
- [40] ZANELLI, C.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach. In **Proceedings of SINTERING 2003**, International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering. Penn State University, USA, 2003, 6 pp.
- [41] DONDI, M.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C.; Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles. In **Proceedings of SINTERING 2003**, International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering. Penn State University, USA, 2003, 7 pp.

- [42] MARTÍN-MARQUEZ, J.; RÍNCÓN, J.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, 34, p.1867–1873, 2008.
- [43] MARTÍN-MARQUEZ, J. et al. Evolution with temperature of crystalline and amorphous phases in porcelain stoneware. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.92, n.1, p.229-234, 2009.
- [44] MENEGAZZO, A.P. et al. Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito. **Cerâmica Industrial**, v.7, n.1, p.24-32, 2002.
- [45] SANCHEZ, E. et al. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, p.15-22, 2001.
- [46] CARBAJAL, L. et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, p.4065–4069, 2007.
- [47] TUCCI, A. et al. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, p.1875–1881, 2007.
- [48] TULYAGANOV, D.U. et al. Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, p.1131–1139, 2006.
- [49] BERNARDIN, A.M.; MEDEIROS, D.S.; RIELLA, H.G. Pyroplasticity in porcelain tiles. **Materials Science and Engineering**, A 427, 316–319, 2006.
- [50] DONDI, M. et al. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, p.357–365, 2005.
- [51] ALVES, H.J. et al. Porosidade susceptível ao manchamento em porcelanato polido. **Cerâmica Industrial**, v.14, n.1, p.21-26, 2009.

- [52] AMORÓS, J.L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, p.2295–2301, 2007.
- [53] RENAU, R.G. **Apuntes de operaciones básicas en la fabricación de pavimentos cerámicos**. AICE, Castellón, 1991, 251 p.
- [54] MELCHIADES, F.G. et al. Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.1, p.7-14, 2001.
- [55] RIBEIRO, M.J.; ABRANTES, J.C.C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.2, p.7-11, 2001.
- [56] BRUSA, A. Continuous grinding a process applicable to tile production. **Tile & Brick International**, v.10, n° 4, p.252-257, 1994.
- [57] NASSETI, G.; PALMONARI, C. Continuous wet grinding in the floor and wall tile industry. **Ceramic Engineering & Science Proceedings**, v.12, n° 1-2, p.308-327, 1991.
- [58] Autori Vari. **Raw material preparation and forming of ceramic tiles**. Editore S.A.L.A. – ACIMAC. 1a Edizione, Modena, Italia, 2006, 358 p.
- [59] STANLEY-WOOD, N.G. **Enlargement and compaction of particulate solids**. Butterworth & Co Ltd, 1st Edition, Cambridge, UK, 1983, 294 p.
- [60] NEGRE, F. et al. Estudo da operação de secagem por atomização de pós cerâmicos em escala industrial: seu controle e automatização. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.2 p.47-52, 2000.
- [61] BERTRAND G. et al. Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p.95-102, 2005.
- [62] AMORÓS, J.L. et al. Estudio de la compactacion de soportes ceramicos (bizcochos) de pavimento y revestimento. I. Influência del tamaño de granulo de atomizado. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, v.21, n.4/5, p.245-250, 1982.

- [63] NASSETI, G.; TENAGLIA, A.; TIMELLINI, G. **La granulazione nell'industria delle piastrelle ceramiche**. Ed. Int. Centro Ceramico, Bologna, 1987, 263 p.
- [64] SAMPAIO, V.G.; PINHEIRO, B.C.A.; HOLANDA, J.N.F. Granulação a seco de uma massa cerâmica para grês porcelanato. **Cerâmica**, 53, p. 295-299, 2007.
- [65] NASSETI, G.; TIMELLINI, G. Granulation of powders for whitebody ceramic tiles. **Ceramic Engineering & Science Proceedings**, v.12, n.1-2, p.328-342, 1991.
- [66] BERNARDES, L. Via seca com normas. **Mundo Cerâmico**, n.6, p.32-34, 1993.
- [67] BERNARDES, L. et al. Revestimentos cerâmicos produzidos por via seca. Estudo comparativo de microgranulação por via seca. **Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.525-531, Blumenau, SC, 1994.
- [68] WATANO, S. Microgranulation of fine powders by a novel rotating fluidized bed granulator. **Powder Technology**, v.131, p.250-255, 2003.
- [69] SOUZA, S.J.G; HOLANDA, J.N.F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII). **Cerâmica**, v.51, p.70-76, 2005.
- [70] QUINTEIRO, E. **Efeito das características de pós atomizados sobre as características e qualidade de revestimentos cerâmicos**. Dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, 1996.
- [71] MELCHIADES, F.G. Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: formato. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.6 p.11-17, 2001.
- [72] AMORÓS, J.L. et al. Fracture properties of spray-dried powder compacts: Effect of granule size. **Journal of the European Ceramic Society**, 28 p. 2823–2834, 2008.

- [73] ECKHARD, S.; NEBELUNG, M. Investigations of the correlation between granule structure and deformation behavior. **Powder Technology**. n.206, p.79-87, 2011.
- [74] NASSETI, G.; PALMONARI, C. Dry fine grinding & granulation vs wet grinding & spray drying in the preparation of a redware mix for fast single-fired vitrified tile. **Ceram. Eng. Sci. Proc.** V.14, n.1-2, p.15-24, 1993.
- [75] GHORRA, G. Wet vs. dry processing: granulation of ceramic powders. **Ceram. Eng. Sci. Proc.** v.10, n.1-2, p.18-35 1989.
- [76] AMORÓS, J.L. et al. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. AICE, 1ª Edición, Castellón, España, 1991. 169 p.
- [77]. OLIVEIRA, I.R. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, SP, 2000, 224 p.
- [78] BENLLOCH, A.; AMORÓS, J.L.; NAVARRO, J.E. Estudio de pastas de gres para pavimentos. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** v.20, n.1, p.17-24, 1981.
- [79] 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, n.5, p.102-108, 1979.
- [80] AMORÓS, J.L. et al. Influencia del tamaño de partícula del cuarzo sobre la expansión térmica de soportes porosos de pasta blanca. In **VI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico – Qualicer**, Pos.35-37, Castellón, España, 2000.
- [81] WALSHBURN, W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. **Proc Natl Acad Sci USA**. 7(4): 115-116, 1921.
- [82] SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2ª Edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1989, 523 p.
- [83] AMORÓS, J.L. Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação. **Cerâmica Industrial**, v.5, nº6, p.14-20, 2000.

- [84] AMORÓS, J.L. et al. Resistencia mecânica y microestructura de soportes cerâmicos em crudo. In **IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico – Qualicer**, p.153-172, Castellón, España, 1996.
- [85] MORENO, A. et al. Estudio de los gradientes transversales de temperatura en un horno monoestrato en diferentes condiciones de operación. In **IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico – Qualicer**, p.307-322, Castellón, España, 1996.
- [86] AMORÓS, J.L. et al. Permeabilidad al aire de soportes cocidos de pavimento ceramico. II. Relación entre el coeficiente de permeabilidad al aire y las propiedades características de la estructura porosa del sólido. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** v.31, n.3, p.207-212, 1992.
- [87] BOHLMANN, C.; LUCK, C.; KUIRMBACH, P. Mecanismos de ação de produtos desfloculantes e dispersantes em pastas cerâmicas. **Kéramica**, v.241, p.78-92, 2000.
- [88] SMILES, D.E. Effects of solutes on clay-water interactions: some comments. **Applied Clay Science**, v.42, p.155-162, 2008.
- [89] CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures**, Wiley, New York, 1981, 305 p.
- [90] PASA, G.S. **Método de otimização experimental de formulações**. 168 p. Dissertação (mestrado em engenharia de produção), UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 1996.
- [91] ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para grês porcelânico**. 189 p. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais), UFSCar, São Carlos, Brasil, 2004.
- [92] QUEREDA, F. et al. Uso del carbonato sódico como ligante en composiciones de baldosas cerâmicas. In **X Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico – Qualicer**, p.1-15, Castellón, España, 2010.

[93] NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. Artegraf, S.A. Tercera Edición, Madrid, España, 2003, 684 p.

[94] MATTHES, W.E. **Vidriados Cerámicos**. Ediciones Omega, S.A., 1ª Edición, Barcelona, España, 1990, 522 p.