

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

**EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA E DENSIDADE APARENTE SOBRE A
SOBREQUEIMA EM PORCELANATOS**

Flavia Contartesi

São Carlos
2015

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

**EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA E DENSIDADE APARENTE SOBRE A
SOBREQUEIMA EM PORCELANATOS**

Flavia Contartesi

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

Orientador: Dr. Anselmo Ortega Boschi
Coorientador: Dr. Fábio Gomes Melchiades
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2015

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

C759ec Contartesi, Flavia.
Efeitos das condições de queima e densidade aparente sobre a sobrequeima em porcelanatos / Flavia Contartesi. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
75 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Porcelanato. 2. Sobrequeima. 3. Ciclo de queima. 4. Densidade aparente. I. Título.

CDD: 666.6 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, que nunca mediram esforços pela nossa educação.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2012)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Flavia Contartesi, realizada em 05/08/2015:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Anselmo', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Márcio R. Morelli', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Eduardo Quinteiro', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Eduardo Quinteiro
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

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

Ao PPGCEM/UFSCar, em função do suporte disponibilizado.

Aos meus mentores, Anselmo e Fábio.

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

RESUMO

O fenômeno de sobrequeima se manifesta nos porcelanatos e nos demais produtos de elevado grau de vitrificação, motivado pela expansão dos gases aprisionados nos poros fechados nas etapas finais do processo de sinterização. Quando não é convenientemente controlado, gera o inchamento das peças e então elas apresentam problemas dimensionais, danos nas propriedades mecânicas e baixa resistência ao manchamento em produtos polidos. Porcelanatos são produtos com alta exigência, absorção de água $\leq 0,5\%$ para os esmaltados e $\leq 0,1\%$ para os técnicos, além disso, as indústrias cerâmicas atualmente usam ciclos de queima cada vez mais rápidos, o que permite aumento de produtividade e redução de custos. Associar ambos evitando o fenômeno da sobrequeima não é uma tarefa fácil. O objetivo do presente estudo foi avaliar os efeitos da densidade a verde e da curva de queima (taxa de aquecimento e tempo de patamar na temperatura máxima) nas características do produto final e no desenvolvimento desse fenômeno. E para isso, utilizou-se a ferramenta estatística planejamento de experimentos (DOE). As diferenças entre as temperaturas necessárias para atingir 0,5% de absorção de água e para atingir a máxima densidade foram consideradas para determinar o intervalo antes da sobrequeima. Os resultados indicam que este intervalo é significativamente influenciado pelo tempo que as peças permanecem na temperatura máxima do ciclo de queima. Ao mesmo tempo, eles também indicam a importância da densidade aparente dos corpos verdes como um meio de reduzir a porosidade fechada nos corpos queimados e, conseqüentemente, prevenir a produção de porcelanatos sobrequeimados.

THE EFFECTS OF FIRING CONDITIONS AND BULK DENSITY ON PORCELAIN TILES OVER FIRING

ABSTRACT

The phenomenon of overfiring manifests in porcelain tiles and other products with high degree of vitrification, as a consequence of the expansion of gases trapped in closed pores, in the final stages of sintering. When it is not properly controlled, it generates swelling of the pieces and then they present dimensional problems, damages in the mechanical properties and low stain resistance in polished products. Porcelain tiles are products with strict requirements, water absorption $\leq 0.5\%$ for glazed and $\leq 0.1\%$ for technical ones, moreover the ceramics industries, nowadays, use firing cycles increasingly faster, which allows significant productivity increases and costs reductions. Associate both avoiding the phenomenon of overfiring is not an easy task. The aim of this study was to evaluate the effects of the green bulk density and the firing curve (heating rate and soaking time at the maximum temperature) on the characteristics of the final product and on the development of this phenomenon. To achieve the objectives, a factorial design of experiments (DOE) was used. The differences between the firing temperatures necessary to produce 0.5% of water absorption and to achieve the maximum bulk density were considered to determine the firing range before overfiring the porcelain tiles. The results indicate that the firing range is strongly influenced by the time the samples were kept at the maximum temperature of the firing cycle. At the same time, they also indicate the importance of the bulk density of the green bodies as a way to reduce the closed porosity of the fired bodies and consequently to prevent the production of overfired porcelain tiles.

PUBLICAÇÕES

MAGALHÃES, M.; CONTARTESI, F.; et al. Efeitos do Ciclo de Queima sobre as Temperaturas de Mínima Absorção de Água e Máxima Densificação de Porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 2, p. 20–25, 2014.

CONTARTESI, F.; MELGHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O.;. Variáveis envolvidas no fenômeno de sobrequeima de porcelanatos. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros - SE. **Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2015.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 Objetivo geral.....	5
2.2 Objetivos específicos.....	5
3 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL.....	7
3.1 Porcelanato.....	7
3.2 Evolução da porosidade e sobrequeima.....	8
3.3 Curvas de gresificação.....	10
3.4 Sinterização.....	13
3.4.1 Presença de fase líquida.....	14
3.4.2 Fatores que afetam a sinterização.....	15
3.4.3 Eliminação de poros.....	18
3.5 Curva de queima.....	19
3.6 Ciclo de queima rápida.....	21
3.7 Planejamento de experimentos.....	23
3.7.1 Nomenclatura.....	24
3.7.2 Princípios básicos do DOE.....	25
3.7.3 Análise dos resultados.....	26
4 EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA.....	29
4.1 Objetivos do capítulo.....	29
4.2 Metodologia.....	29
4.3 Resultados e Discussões.....	34
4.3.1 Efeitos sobre as temperaturas principais.....	34

4.3.2 Efeitos sobre a densidade máxima.....	42
4.3.3 Evolução das curvas com a alteração dos parâmetros de queima.....	45
4.3.4 Efeitos sobre o módulo de ruptura à flexão após a queima.....	47
4.3.5 Efeitos sobre a deformação piropiástica.....	48
4.4 Conclusões preliminares	49
5 EFEITOS DA MICROESTRUTURA A VERDE	53
5.1 Objetivos do capítulo	53
5.2 Metodologia	53
5.3 Resultados e Discussões	55
5.3.1 Efeitos sobre as temperaturas principais.....	55
5.3.2 Efeitos sobre a densidade máxima.....	62
5.3.3 Heterogeneidade das peças.....	65
5.4 Conclusões preliminares	68
6 CONCLUSÕES FINAIS	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Classificação dos porcelanatos de acordo com a norma ABNT NBR 15463:2013. [3]	8
Tabela 4.1 Combinações entre a taxa de aquecimento e o tempo de patamar dos ciclos de queima definidas por meio de planejamento estatístico fatorial para a etapa I.....	31
Tabela 4.2 Resultados das temperaturas obtidas para densidade máxima e absorção de água de 0,5% para todos os ciclos propostos na primeira etapa.	38
Tabela 5.1 Combinações entre o tempo de patamar e a densidade à verde definidos por meio de planejamento estatístico fatorial para a etapa II.....	54
Tabela 5.2 Resultados das temperaturas obtidas para atingir densidade máxima e absorção de água de 0,5% para todos os ciclos propostos na segunda etapa.	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolução das vendas e produção de revestimentos cerâmicos no Brasil nos últimos anos. [1]	1
Figura 3.1 Evolução da porosidade em porcelanatos durante a queima. ϵ : porosidade total, ϵ_A : porosidade aberta e ϵ_C : porosidade fechada. (Adaptado de [7]).....	9
Figura 3.2 Representação da curva de gresificação de uma massa de porcelanato, com indicações das temperaturas de máxima densificação e de vitrificação.	11
Figura 3.3 Mecanismos de densificação seguida de crescimento de grão para a diminuição da energia superficial. [13].....	14
Figura 3.4 Evolução dos constituintes de uma massa triaxial cerâmica durante a queima. [18]	19
Figura 3.5 Curva de queima típica com as reações físico-químicas que se desenvolvem em composições cerâmicas tradicionais. [20].....	20
Figura 3.6 Curva de queima típica de uma indústria nacional de revestimentos cerâmicos.....	22
Figura 4.1 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 70°C/min e 3 minutos de patamar.	35
Figura 4.2 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 5°C/min e 3 minutos de patamar.	35
Figura 4.3 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 5°C/min e 60 minutos de patamar.	36
Figura 4.4 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 70°C/min e 60 minutos de patamar.	36
Figura 4.5 Comparação entre as curvas de absorção de água vs. temperatura de queima para todos os ciclos de queima.	37

Figura 4.6 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre Temperatura de máxima densidade.	40
Figura 4.7 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5%.	40
Figura 4.8 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre intervalo entre as temperaturas.	41
Figura 4.9 Comparação entre as curvas de densidade vs. temperatura de queima para todos os ciclos de queima da primeira etapa.	42
Figura 4.10 Relação entre a densidade máxima atingida com a porosidade total correspondente das amostras na primeira etapa.	43
Figura 4.11 Influência dos fatores de entrada sobre a densidade máxima na primeira etapa. a) Efeitos principais e b) Interação entre os fatores.	44
Figura 4.12 Evolução das curvas de gresificação com a alteração dos ciclos de queima. a) Tendência apresentada pelos ciclos mais lentos; b) Tendência apresentada pelos ciclos mais rápidos.	46
Figura 4.13 Comparação entre o Módulo de ruptura à flexão dos diferentes ciclos nas temperaturas que circundam a obtenção da máxima densidade.	47
Figura 4.14 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre a deformação pirolástica.	49
Figura 5.1 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 2 minutos de patamar e densidade a verde de $1,97 \text{ g/cm}^3$	56
Figura 5.2 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 8 minutos de patamar e densidade a verde de $1,88 \text{ g/cm}^3$	56
Figura 5.3 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 2 minutos de patamar e densidade a verde de $1,88 \text{ g/cm}^3$	57
Figura 5.4 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA_{0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 8 minutos de patamar e densidade a verde de $1,88 \text{ g/cm}^3$	58

Figura 5.5 Comparação entre as curvas de absorção de água vs. temperatura de queima para todos as condições da segunda etapa.	59
Figura 5.6 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de máxima densidade.....	61
Figura 5.7 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5% (TAA0,5).....	61
Figura 5.8 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5% (TAA0,5), Temperatura de máxima densidade (Tmaxd) e diferença entre elas (ΔT).	62
Figura 5.9 Comparação entre as curvas de densidade vs. temperatura de queima para todas as condições de queima da segunda etapa.	63
Figura 5.10 Relação entre a densidade máxima atingida com a porosidade total correspondente das amostras na segunda etapa.	63
Figura 5.11 Influência dos fatores de entrada sobre a densidade máxima na primeira etapa. a) Efeitos principais e b) Interação entre os fatores.	64
Figura 5.12 Efeito dos fatores de entrada sobre a porosidade total.....	65
Figura 5.13 Imagens transversais de uma amostra do ciclo II-4 (MEV); a) superfície; b) interior	67

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posição de destaque no cenário mundial de revestimentos cerâmicos. É atualmente o segundo maior produtor mundial de revestimentos cerâmicos, apresentando produção inferior somente à produção chinesa. Além disso, o Brasil é o segundo maior mercador consumidor de revestimentos cerâmicos do mundo, com consumo interno inferior apenas ao chinês também [1]. O crescimento da produção brasileira nos últimos anos, bem como seu consumo no mercado interno, podem ser observados pelos dados apresentados na Figura 1.1.



Figura 1.1 Evolução das vendas e produção de revestimentos cerâmicos no Brasil nos últimos anos. [1]

Por contribuir com este crescimento, a produção de porcelanato merece destaque. Como um produto que ganha espaço no mercado consumidor, sua produção aumentou consideravelmente nos últimos anos, representa hoje cerca de 10% da produção brasileira [1] e as expectativas são de que essa participação continue crescendo em ritmo acelerado nos próximos anos.

Uma das principais razões para o crescimento espetacular do setor nas últimas décadas foi o aprimoramento e crescimento da participação dos produtos fabricados pelo processo usualmente denominado via seca. No entanto, vinculado a ele está a implementação do ciclo de queima rápido, em que os produtos chegam a períodos de permanência no forno muito menores do que aqueles usados tradicionalmente. Este é um fator muito importante para o aumento de produtividade e redução dos custos de produção, visto que o processo de queima é a etapa que mais consome energia na fabricação de revestimentos.

Os porcelanatos, por sua vez, também estão passando por mudanças importantes nas condições de processamento, associadas ao crescimento de produção que tem apresentado nos últimos anos. Lançados no Brasil na segunda metade da década de 90, os porcelanatos [2] originalmente eram queimados em ciclos com duração aproximada de 60 minutos e temperaturas de queima superiores a 1200 °C. Entretanto, 20 anos depois já são almejados ciclos de queima que se aproximam dos 30 minutos (metade do tempo original) e temperaturas cada vez mais baixas. Tais mudanças foram motivadas pela competitividade do setor, onde um número crescente de empresas concorre no mercado e os volumes de produção crescem anualmente em taxas expressivas.

Além disso, esses são produtos que apresentam exigências bastante rígidas, estabelecidas por normalização específica (ABNT NBR 15463:2013) [3] sendo uma delas a absorção de água menor ou igual a 0,5% para os porcelanatos esmaltados; e menor ou igual a 0,1% para os porcelanatos técnicos. Atingir estas absorções reduzidas em ciclos de queimas cada vez mais rápidos tem se tornado um desafio.

No caso específico dos porcelanatos, outro agravante se manifesta: o fenômeno de sobrequeima. Como os porcelanatos são produtos de alto grau de vitrificação, naturalmente parte da porosidade aberta se converte em porosidade fechada nos estágios finais do processo de sinterização. O processo denominado sobrequeima se dá quando os gases aprisionados no interior dos poros fechados se expandem com o aumento da temperatura de

queima e, a partir de determinadas temperaturas, provocam o “inchamento” das peças, caracterizado pelo aumento das dimensões das mesmas. Muitas vezes, este processo pode se iniciar em temperaturas ainda mais baixas do que aquelas onde a absorção de água exigida será atingida.

Idealmente, o fenômeno de sobrequeima deve ser evitado, pois além de alterações dimensionais nos porcelanatos, algumas propriedades técnicas sofrem prejuízos decorrentes do aumento do volume ocupado pelos poros fechados na microestrutura final das peças, tais como o módulo e a carga de ruptura à flexão e, no caso dos porcelanatos técnicos polidos, a resistência ao manchamento [4]. Por estas razões, almeja-se o desenvolvimento de massas e curvas de queimas onde as baixas absorções de água especificadas para os porcelanatos sejam atingidas sem que o fenômeno de sobrequeima se manifeste.

Sabendo que a evolução da microestrutura durante a sinterização é fortemente afetada pelas características do compacto verde e pelas condições de queima, o presente estudo propõe analisar como a densidade a verde das peças e os dois principais parâmetros da queima, taxa de aquecimento e tempo de patamar, influem nas características do produto final. Para tanto, propõe-se o uso da ferramenta estatística de Planejamento de Experimentos (DOE).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Contribuir para a compatibilização entre a baixa absorção de água exigida para os porcelanatos e os ciclos de queima cada vez mais rápidos utilizados nas indústrias, sem incorrer no problema da sobrequeima.

2.2 Objetivos específicos

Contribuir para uma melhor compreensão dos efeitos das principais variáveis envolvidas no ciclo de queima, como taxa de aquecimento e temperatura e tempo de patamar, sobre as características de porcelanatos, como pontos de mínima absorção e máxima densificação.

Estudar os efeitos da densidade aparente sobre as mesmas características.

3 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

3.1 Porcelanato

A evolução da tecnologia no setor de revestimentos na década de 80, o uso de fornos a rolo, bem como o desenvolvimento da queima rápida, permitiu o surgimento de uma revolução no setor cerâmico: a concepção do porcelanato.

Este produto nada mais é que uma placa cerâmica para pavimento e revestimento cuja aplicação inicial foi nos ambientes industriais, onde os pisos estavam sujeitos a elevadas solicitações mecânicas.

Inicialmente, eles foram denominados grês porcelanatos e, visto que a norma brasileira define o que são porcelanatos, o nome completo está caindo em desuso. Entretanto, o termo grês é uma denominação dada aos materiais cerâmicos de massas extremamente compactas, constituídas de uma ou mais fases cristalinas imersas em uma matriz vítrea. Já o nome porcelanato é sinônimo da qualidade do produto que se aproxima a das porcelanas. [5]

O maior significado para o setor cerâmico foi a transformação do porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significância, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos tradicionais.

O produto destaca-se por suas características [6]:

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

Resumidamente, o porcelanato pode ser descrito como uma placa cerâmica para revestimento esmaltada ou não, polida ou natural, retificada ou não retificada, com baixa absorção de água. As normas são bastante rígidas e exigentes para esses produtos e, para que um revestimento possa ser classificado como porcelanato, alguns requisitos são exigidos, dentre eles, dois são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Classificação dos porcelanatos de acordo com a norma ABNT NBR 15463:2013. [3]

NBR 15463	Absorção de água (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)
Porcelanato técnico	$\leq 0,1$	≥ 45
Porcelanato esmaltado	$\leq 0,5$	≥ 37

No geral, a fabricação desses produtos é feita da mesma maneira dos produtos tradicionais, sendo ainda produzidos totalmente pela rota de via úmida, importada inicialmente da Europa, mas começando já a nascer algumas iniciativas de fabricação pela rota de via seca. No que diz respeito a matérias-primas, entretanto, deve existir um aumento de compostos fundentes, responsáveis pela formação de fases líquidas durante a queima, as quais aliadas a ciclos de queima adequados devem promover e permitir a eliminação quase total da porosidade presente na peça.

3.2 Evolução da porosidade e sobrequeima

O processo de fabricação das cerâmicas de revestimento pela prensagem de um pó gera, naturalmente, um volume de poros na estrutura da peça a verde. Esses poros nada mais são que os espaços existentes entre uma partícula e outra, que não puderam ser eliminados através da simples compactação das partículas pela prensagem.

Inicialmente, na peça crua, toda essa porosidade está interligada entre si e tem também conexão com a superfície, sendo, por esse motivo, chamada de porosidade aberta. À medida que se inicia o processo de queima, através de mecanismos que serão discutidos em seguida, ela passa por dois possíveis processos de transformação distintos: o primeiro deles se caracteriza pela eliminação de parte dos poros presentes, o que promove a densificação da peça e sua conseqüente retração. Em contrapartida, outra parte da porosidade transforma-se em porosidade fechada, uma vez que fica aprisionada e isolada no interior do material, perdendo sua ligação com a superfície.

O aumento da temperatura proporciona ambos os processos, o que faz com que a porosidade aberta sempre diminua e a porosidade fechada siga aumentando. É importante lembrar que a absorção de água é uma medida indireta da porosidade aberta e não é capaz de quantificar os poros que ficaram isolados no interior do produto.

No entanto, em temperaturas elevadas, o gás aprisionado no interior dos poros fechados tende a expandir e, ao encontrar paredes amolecidas que permitem seu acomodamento, causam um “inchamento” na peça como um todo. Esse é o fenômeno que caracteriza a sobrequeima.

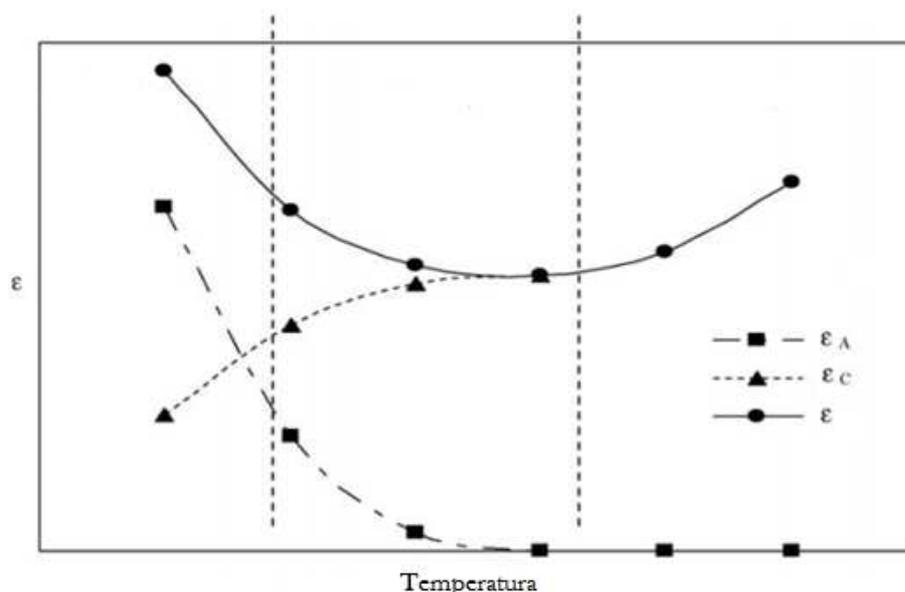


Figura 3.1 Evolução da porosidade em porcelanatos durante a queima. ϵ : porosidade total, ϵ_A : porosidade aberta e ϵ_C : porosidade fechada. (Adaptado de [7])

A Figura 3.1 mostra graficamente como ocorrem todos esses processos. Fica evidente como a porosidade total, na verdade, é uma soma das outras.

O fenômeno da sobrequeima, além desse “inchamento” causado com alterações dimensionais, ainda pode gerar diversos outros prejuízos nas propriedades do produto, como a diminuição do módulo e carga de ruptura à flexão e, no caso dos porcelanatos técnicos polidos, a resistência ao manchamento [4]. Por esse motivo, o ideal é evitar o acontecimento deste fenômeno.

3.3 Curvas de gresificação

Diferentes produtos, com matérias-primas distintas e toda uma gama de propriedades particulares devem ter ciclos de queima próprios, a fim de adequá-lo às suas necessidades e resultados desejados. Uma vez estabelecidas certas características desejadas como faixa de absorção de água e variação de tamanho admissível no produto final, é possível identificar a temperatura ideal de queima, na qual essas características são alcançadas. Portanto, para determinar os ciclos de queima, a construção das curvas de gresificação das massas é uma ferramenta bastante simples e útil.

As curvas de gresificação são construídas com medidas de absorção de água e retração linear das peças ou densidade aparente em diferentes temperaturas de queima, propriedades muito fáceis de serem medidas e com relação direta com a porosidade do material [8]. A absorção de água pode ser interpretada como uma medida indireta e mais fácil de se realizar da porosidade aberta do produto, uma vez que quanto maior for essa porosidade, mais água o material é capaz de reter.

O desenvolvimento da gresificação ou vitrificação depende das características das matérias-primas, como composição química e mineralógica e granulometria, além dos fatores do processo de fabricação, dentre eles moagem, prensagem e ciclo de queima [9].

Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento e, portanto, pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade.

Uma curva típica para uma massa de porcelanato é mostrada na Figura 3.2, com indicação das temperaturas principais.

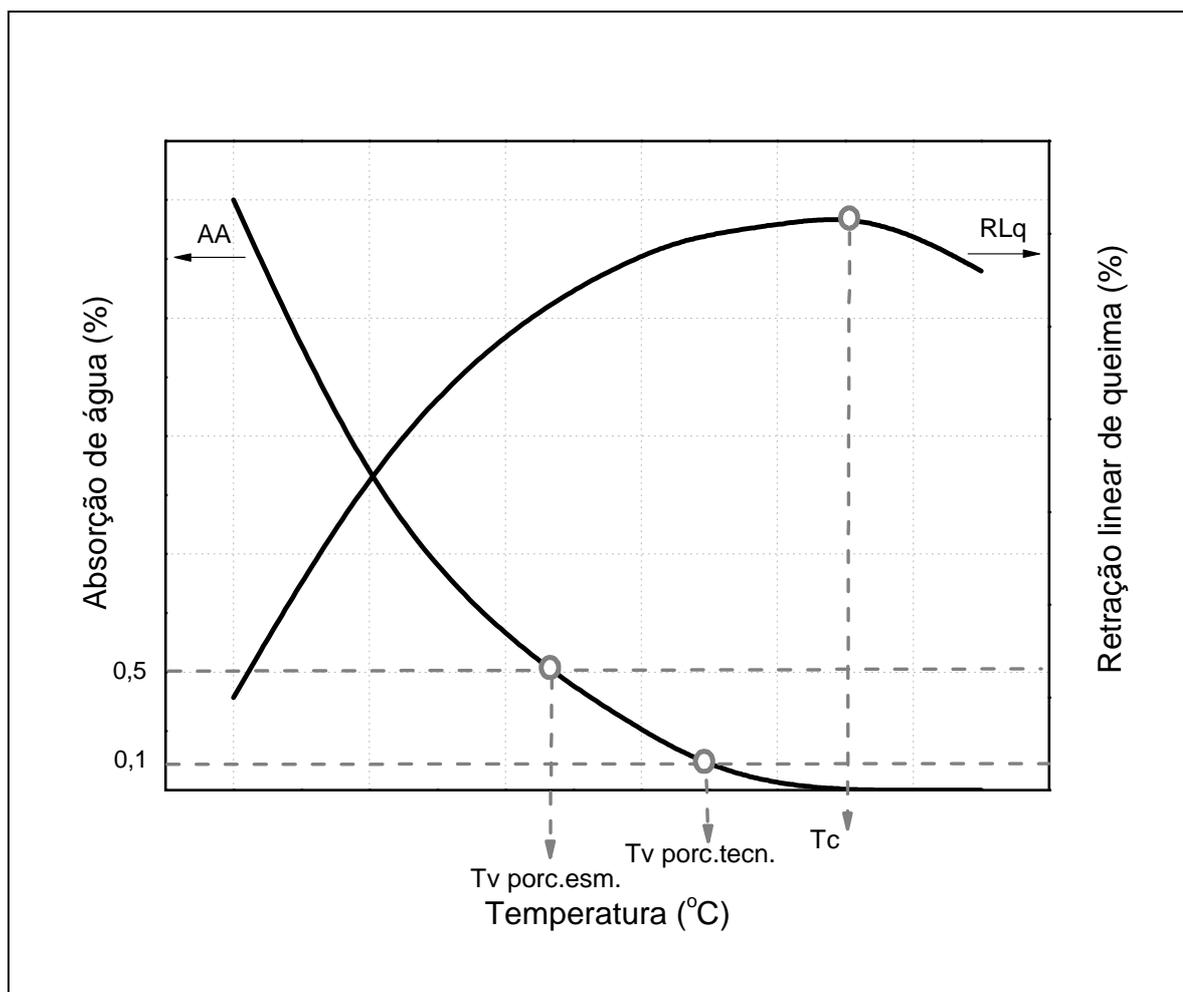


Figura 3.2 Representação da curva de gresificação de uma massa de porcelanato, com indicações das temperaturas de máxima densificação e de vitrificação.

O comportamento apresentado e esperado é que, com o aumento da temperatura, a porosidade diminua devido à sinterização e a densificação do material, resultando no aumento da retração da peça e, em consequência, causando uma queda nos valores de absorção de água deste produto.

À medida que a queima segue em temperaturas mais altas, a absorção de água tende a atingir valores muito próximos de zero e, então, estabilizar. Já a densidade tende a atingir um valor máximo, voltando a cair em altas temperaturas. Este é o ponto em que se inicia o fenômeno da sobrequeima, onde a porosidade fechada no interior da peça aumenta, não em número de poros, mas em volume. Outra possível causa para o aumento da porosidade interna são algumas reações como a conversão de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 que liberam oxigênio [10].

A temperatura de queima imediatamente anterior ao início do inchamento das peças é denominada temperatura de máxima densificação, ou de máxima retração, e, muitas vezes, é utilizada como referência para determinar a temperatura de sinterização ideal dos porcelanatos. Aquela em que a absorção de água chega a zero é conhecida como temperatura de vitrificação. Elas também podem ser designadas por T_c e T_v , respectivamente [9,10]. Normalmente, essas temperaturas não coincidem, ou seja, os estados de máxima densificação e mínima absorção de água não são atingidos ao mesmo tempo, inclusive ambos podem apresentar-se muito distantes um do outro.

Nota-se que a partir de T_c e em temperaturas mais elevadas os valores de absorção de água já são nulos, mostrando que a porosidade aberta foi completamente eliminada. No entanto, a absorção de água é uma medida que desconsidera os demais parâmetros microestruturais existentes no interior das peças.

Embora a literatura [9,10] indique que a temperatura de máxima densificação ocorre após a completa eliminação da porosidade aberta, muitos graus acima de T_v , industrialmente existem evidências de que o inchamento pode se manifestar antes mesmo de que as absorções de água especificadas para porcelanatos sejam atingidas, ou seja, T_v e T_c se invertem. Esse é um comportamento bastante preocupante, uma vez que ao atingir a absorção necessária a peça já sofre um processo de sobrequeima, com a expansão da mesma e apresentando uma densidade menor que o esperado.

Essa contradição com a literatura pode ser explicada pelo fato de que grande parte dela que trata sobre o estudo das curvas de gresificação é bastante antiga, muito por volta da década de 80, quando os ciclos de queima ainda não eram tão rápidos como hoje. Além disso, muitos dos estudos tratam de porcelanas de mesa ou cerâmicas sanitárias, que devido a sua maior complexidade exigem ciclos bem mais lentos. Frente a isso, a importância deste estudo vem no sentido de adequar todo o conhecimento já adquirido com situações atuais praticadas nas indústrias de revestimentos.

3.4 Sinterização

A sinterização, ou queima como é comumente conhecida, é a etapa responsável pela consolidação da matéria-prima como um produto. Nas palavras de Pereira da Silva et al [11] o processo de sinterização é definido como: “o processo responsável pela densificação (eliminação da porosidade) de uma massa de partículas em contato físico”. A compreensão dessa etapa fornece um maior embasamento e pode sustentar uma discussão sobre o comportamento particular de cada material em determinadas condições.

Durante a queima do produto ocorrem as reações físico-químicas termoativadas que geram a microestrutura final e que permitem o desenvolvimento das propriedades de cada um dos distintos elementos do revestimento cerâmico [12]. 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.

A força motriz que opera para que o processo de sinterização aconteça é a redução da energia associada às superfícies das partículas. Uma das maneiras de reduzir essa área superficial é a eliminação das interfaces sólido/vapor existentes entre as partículas, com a criação de uma região de contorno. Esse processo é seguido do crescimento dos grãos, diminuindo então o contorno entre eles [13], como esquematizado na Figura 3.3.

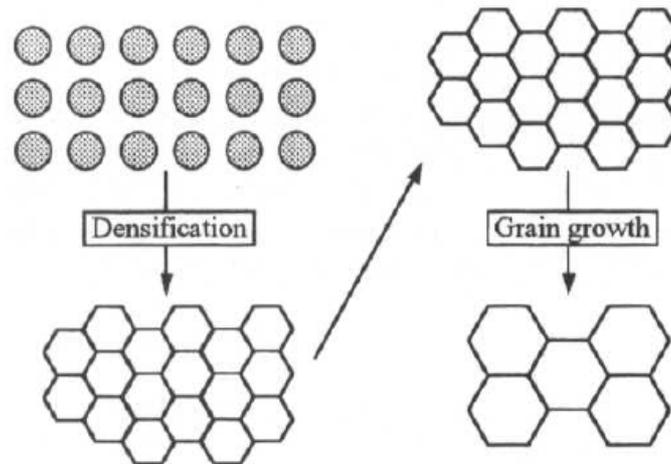


Figura 3.3 Mecanismos de densificação seguida de crescimento de grão para a diminuição da energia superficial. [13]

Para que a densificação aconteça, ocorre um processo de difusão do material para os pontos de contato entre as partículas. Nesta etapa, a porosidade da peça vai sendo eliminada aos poucos e ocorre uma retração no seu volume.

Desta maneira, 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. Quanto menor o tamanho das partículas, por exemplo, maior a energia superficial associada, portanto mais energia para a sinterização.

3.4.1 Presença de fase líquida

Apesar de a maioria dos casos de sinterização apresentar, ao menos, uma pequena quantidade de fase líquida nos contornos de grão desempenhando papel importante no processo, em alguns casos um material fundente é inserido na composição da massa em quantidades muito significativas.

A utilização de minerais com baixa temperatura de fusão na composição das massas e/ou reações eutéticas e peritéticas, garantem a formação de fases líquidas [14] em temperaturas relativamente baixas, o que caracteriza uma sinterização via fase líquida [15]. Quando comparado ao processo sem fase líquida, proporciona uma densificação mais homogênea e em tempo

reduzido, já que o processo de difusão das partículas ocorre no líquido, onde a difusividade é maior do que no estado sólido.

É importante lembrar que no caso particular do porcelanato esmaltado a absorção de água deve chegar a valores menores que 0,5% por norma e, portanto, a porosidade aberta deve estar muito próxima de zero. O processo que viabiliza atingir esses valores é a sinterização via fase líquida, a qual potencializa a redução da porosidade do material cerâmico.

Logo que se forma a fase líquida, ela escoar por entre as partículas, preenche os poros e cada espaço interpartículas torna-se um capilar, no qual forças de capilaridade são desenvolvidas. Este processo gera um rearranjo das partículas, onde elas se aproximam ainda mais, promovendo a densificação (16), e gerando também, a retração da peça. Nesse estágio, os poros entre as partículas mais finas são eliminados. É o processo mais atuante na retração da peça e o mais rápido.

Uma vez que parte do sólido é solúvel na fase líquida formada, ao entrar em contato com o líquido, as arestas das partículas são a primeira parte que começa a ser dissolvida, o que torna as partículas mais esféricas e facilita o rearranjo. Além disso, o líquido também funciona como um lubrificante que reduz o atrito entre as partículas e promove um rearranjo rápido entre elas.

A dissolução do sólido tende a aumentar a viscosidade da fase líquida e, ao aumentar a viscosidade, o poder de densificação que o líquido exerce diminui [17]. Entretanto, a temperatura cada vez mais alta durante a queima atua no sentido contrário, baixando a viscosidade e, com isso, contribuindo para a densificação. A predominância de um ou outro processo vai depender de cada caso específico, considerando as fases presentes, as condições de queima, bem como a estrutura de poros por onde a fase líquida escoar e a qual será eliminada.

3.4.2 Fatores que afetam a sinterização

Diante da complexidade do processo de sinterização e da enorme quantidade de variáveis envolvidas, Barsoum [13] lista alguns dos fatores mais

importantes nessa etapa e quais as influências que cada um deles pode causar. Dentre eles estão:

a) Tamanho de partículas

Uma vez que a força motriz que opera para o processo de sinterização é a redução da energia superficial das partículas, quanto menor o tamanho delas, mais superfície associada e, portanto, maior também a força.

No entanto, partículas muito finas, quando coloidais, levam a um problema de empacotamento. Com tamanho muito reduzido, as forças de atração entre elas são maiores do que o próprio peso, o que gera aglomeração. Assim, o empacotamento é muito dificultado e o arranjo gera poros grandes, que são de difícil eliminação.

b) Distribuição de tamanho de partículas

Além da influência direta que a distribuição de tamanho de partículas tem para o empacotamento e conseqüente formação de porosidade, ela é também um fator importante quando diz respeito ao crescimento anormal de grãos. De maneira que uma distribuição estreita diminui a propensão a este crescimento anormal.

c) Densidade a verde

A microestrutura do corpo sinterizado está diretamente relacionada à microestrutura do corpo verde. O corpo verde representa o estágio inicial do processo de sinterização, ainda que a microestrutura seja modificada durante a queima, seu desenvolvimento será distinto de acordo com sua condição inicial.

Nesse sentido, a microestrutura do corpo verde tem influência direta sobre o comportamento na sinterização. Toda a porosidade gerada durante a conformação da peça e presente no corpo verde deve ser removida na queima, portanto quanto maior ela for maior a dificuldade em removê-la, ou seja, quanto maior a densidade a verde, menor o volume de poros inserido no material a ser eliminado.

Uma das maneiras de alterar a porosidade inicial e conseqüentemente a porosidade inserida na peça é variando a distribuição do tamanho de partículas da massa, o que altera o empacotamento dessas partículas. Ao se trabalhar com uma distribuição mais ampla, o empacotamento entre elas é mais efetivo e gera menor volume de poros, assim o trabalho para retirá-los é conseqüentemente menor.

Portanto, todo o planejamento sobre matérias-primas, moagem, conformação devem ser muito bem estudados, pois são eles que, associados ao posterior ciclo de queima, geram a microestrutura e as propriedades associadas, desejadas ao final do processo.

d) Uniformidade do corpo verde

A homogeneidade do corpo verde formado, sem presença de aglomerados ou gradientes de densidade, permite que a cinética de sinterização aconteça da mesma maneira em todos os pontos da peça, de modo que o produto final seja uma peça também uniforme.

e) Temperatura

O processo de sinterização, como já discutido, está baseado na difusão do material, a qual promove eliminação de poros, densificação e crescimento de grãos. Este é um processo que depende diretamente da temperatura, uma vez que o coeficiente de difusão é influenciado por ela. Considerando difusão em estado não-estacionário, as equações envolvidas são as seguintes:

Segunda Lei de Fick:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

Onde, D = coeficiente de difusão

C = concentração

t = tempo

x = posição

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q_d}{RT} \right) \quad (2)$$

Onde, D_0 = uma constante pré-exponencial independente da temperatura

Q_d = a energia de ativação para difusão

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Dessa maneira, é possível observar claramente como o aumento da temperatura favorece a cinética de difusão e, conseqüentemente, aumenta também a cinética de sinterização de um material cerâmico.

Associado à difusão, pela equação 1, pode-se observar que o tempo é um outro fator bastante relevante nesse processo, uma vez que a concentração do sistema é considerada em função dele.

3.4.3 Eliminação de poros

Os poros inseridos na microestrutura a verde durante o processo de conformação da peça começam a ser eliminados na fase inicial da densificação. Com a presença de fase líquida, uma parte da porosidade é preenchida pelo líquido que escoar logo que a fusão acontece e a densificação é responsável por dar seqüência ao processo.

No entanto, nem toda a porosidade será eliminada por estes mecanismos citados. Parte dela permanece como poros fechados no interior do material. A Figura 3.4 mostra, para o exemplo de uma massa triaxial cerâmica, a evolução dos seus constituintes, dentre eles a porosidade. Ela aponta a evolução e evidencia a eliminação da porosidade, deixando uma parcela residual como poros fechados.

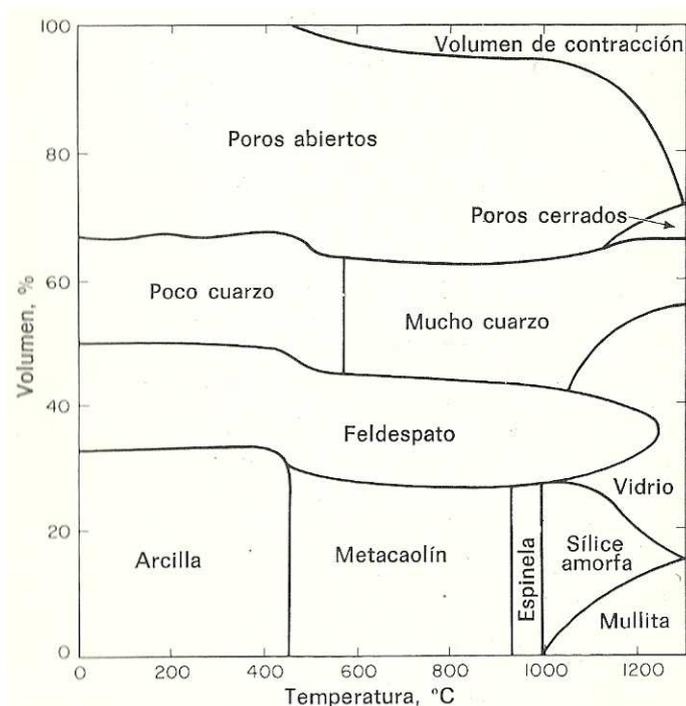


Figura 3.4 Evolução dos constituintes de uma massa triaxial cerâmica durante a queima. [18]

O modelamento teórico trata de sistemas idealizados que estão muito distantes dos sistemas reais existentes na sinterização dos porcelanatos. Eles são muitas vezes muito complexos, envolvem uma infinidade de fatores, o que torna difícil sua compreensão apenas com base nos parâmetros termofísicos de componentes individuais. Assim, os métodos experimentais são a via mais eficaz para estudar sinterização e otimizar os processos industriais. [19]

3.5 Curva de queima

Dada a complexidade dos fenômenos que ocorrem durante a queima dos materiais cerâmicos e a quantidade de fatores que influenciam a sinterização, o desenho de uma curva de queima adequada se faz primordial, pois é ela que dita o caminho e a permanência desses materiais dentro do forno. Assim, deve respeitar as reações e as transformações que ocorrem dentro da peça, permitindo que todos os processos se consolidem e

objetivando as características finais do produto, sem, contudo, que grandes prejuízos venham a se desenvolver.

A Figura 3.5 nos apresenta uma visão geral de como comumente uma curva de queima para produtos cerâmicos tradicionais é desenhada. Ela nos mostra a evolução da temperatura com o tempo e evidencia as reações físico-químicas que acontecem em cada estágio.

Inicialmente, existe perda de água, decomposição da matéria orgânica, associada à eliminação de gases provenientes destas reações. Aos 573°C ocorre a transformação de fases do quartzo e, em seguida, nota-se uma desaceleração da taxa de aquecimento, devido ao início da decomposição dos carbonatos. Essa curva foi desenvolvida com base nos produtos fabricados na Espanha, onde a existência de carbonatos nas formulações é abundante, entretanto, no nosso cenário nacional, eles são pouco presentes.

Ao atingir a temperatura máxima de queima, as peças permanecem neste patamar por um determinado tempo, durante o qual a sinterização se consolida. Por fim, segue o resfriamento, onde aparece mais uma vez uma desaceleração na sua taxa, para que a transformação do quartzo possa se realizar sem causar nenhum dano para o produto final.

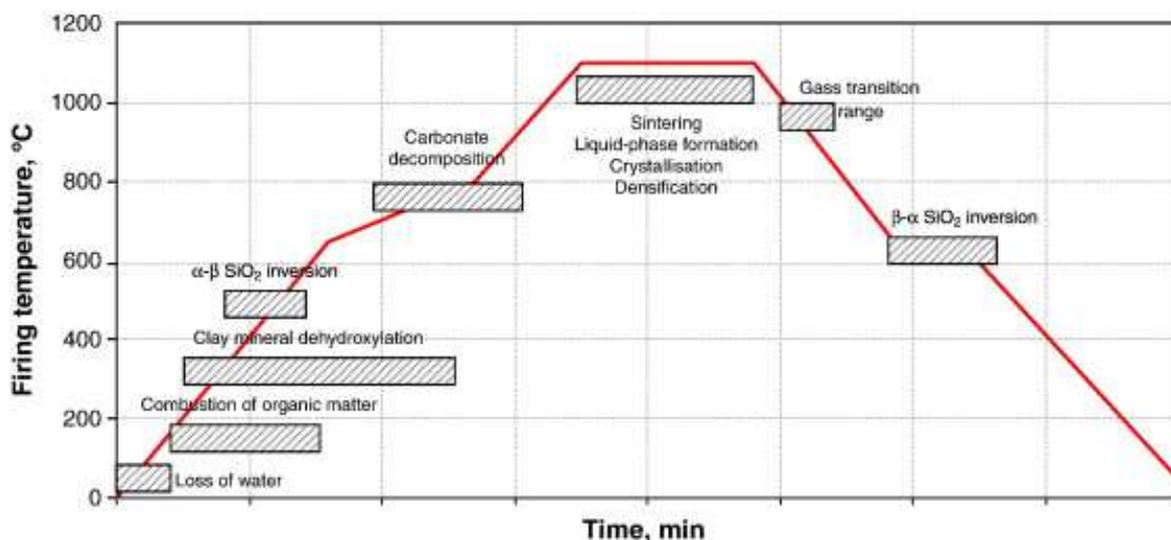


Figura 3.5 Curva de queima típica com as reações físico-químicas que se desenvolvem em composições cerâmicas tradicionais. [20]

3.6 Ciclo de queima rápida

O processo de queima rápida pode ser encarado como uma revolução tecnológica pela qual as cerâmicas tradicionais passaram durante os últimos anos.

O termo queima rápida [21] não é suficientemente específico, pois admite diferentes significados e gera uma certa confusão. Muitas vezes acredita-se que qualquer redução no ciclo de queima possa ser associada a uma queima rápida. No entanto, a maneira mais correta de definir a queima rápida é considerá-la como um ajuste muito próximo do ciclo de queima real ao mínimo ciclo de queima teórico possível. Além disso, deve ser levado em consideração o tipo de forno empregado.

O desenvolvimento dos fornos de rolos na fabricação de revestimentos cerâmicos foi um dos possibilitadores a implantação de ciclos de queima mais rápidos, pois facilitou o ajuste dos parâmetros fundamentais, temperatura e tempo de patamar, o que não era possível com os antigos fornos a túnel.

Associado a isso está a diminuição da carga de refratários nos fornos, uma vez que assim, reduz-se toda a massa de material dentro do forno que também deve ser aquecida para que a queima se efetue, exigindo menores gastos energéticos.

Isso tudo foi fundamental para um aumento significativo na produtividade e conseqüente redução nos custos de produção. A aceleração dos ciclos de queima foi um dos fatores que permitiram a indústria brasileira de via seca comercializar produtos de custo bastante reduzido. Dessa maneira, uma nova classe consumidora de revestimentos cerâmicos, antes excluída devido aos recursos escassos, pode ser inserida ao mercado.

No entanto, quando o conceito de ciclos rápidos foi introduzido no setor cerâmico, eles duravam cerca de 60 minutos, podendo chegar, em termos teóricos, aos 45 minutos [22]. Hoje, esse tempo já foi reduzido em alguns casos a ciclos por volta de 20 a 30 minutos para os produtos tradicionais.

O ciclo de queima pode ser dividido em algumas etapas, a saber:

- Fase de aquecimento: em que a temperatura da peça é elevada até a temperatura máxima do ciclo de queima;

- Patamar de queima: que corresponde ao tempo de exposição da peça à máxima temperatura do ciclo de queima;
- Fase de resfriamento: etapa onde a temperatura da peça é reduzida até a temperatura ambiente.

Na Figura 3.6, encontra-se representada a curva de queima típica de uma indústria nacional de revestimentos cerâmicos, que emprega um ciclo de queima de 35 minutos. Observa-se que o aquecimento e o resfriamento são feitos em cerca de 15 minutos cada um e os cinco minutos restantes correspondem ao patamar à temperatura de 1120°C.

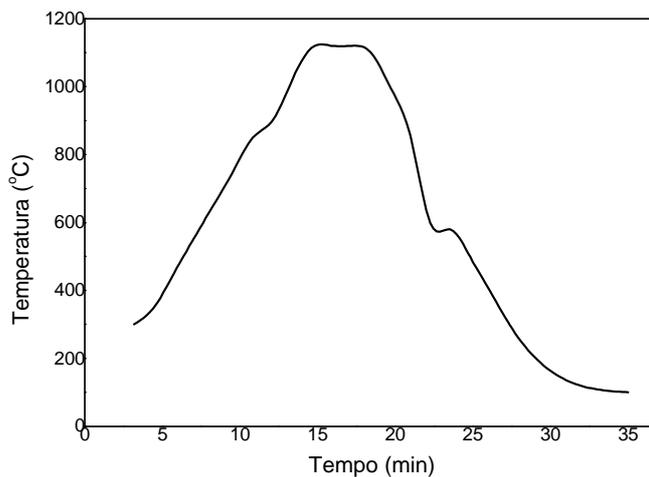


Figura 3.6 Curva de queima típica de uma indústria nacional de revestimentos cerâmicos.

O desenvolvimento de um ciclo de queima rápido depende de uma boa conciliação entre o forno e a enorme gama das reações físicas e químicas que se processam no material durante a sinterização, como discutido anteriormente. Dentro desse universo, a queima rápida ideal deve gerar energia térmica, transmiti-la à superfície das peças e posteriormente ao seu interior, tudo em alta velocidade.

Portanto, para que o ciclo rápido seja realizado com sucesso, deve-se utilizar uma formulação adequada, a fim de que o produto final apresente

qualidade aceitável, sem o desenvolvimento de defeitos. O tempo dentro do forno tem que ser suficiente para que a matéria orgânica seja eliminada e as demais reações na peça possam ocorrer sem maiores prejuízos.

Nesse sentido, os revestimentos cerâmicos foram os produtos adequados para a implantação de um ciclo de queima cada vez mais rápido devido a seu formato simples e simétrico, o que permite transmissão de calor mais homogênea para toda a peça, em alta velocidade, com gradiente de temperatura pequeno quando comparado a produtos complexos. Além disso, o processo é capaz de controlar o aparecimento de defeitos.

As principais vantagens destes sistemas são:

- Menor consumo energético;
- Menores perdas de calor por parte do forno;
- Fornos montados em módulos de fácil instalação e manutenção;
- Custos com refratários e de manutenção mais baixos;
- Maior automatização;
- Maior flexibilidade na montagem da curva de queima;
- Maior produtividade com custos mais baixos.

Em contrapartida, algumas das desvantagens dos processos de queima rápida são listadas abaixo:

- Requer controle rígido do processo de fabricação, pois se tolera menos erros;
- Emprego de matérias-primas mais puras e nobres;

3.7 Planejamento de experimentos

A estatística na atualidade é uma ciência muito importante e tem contribuído de forma significativa para o processo de tomada de decisão. Na era da informação e do conhecimento, a estatística dá apoio aos profissionais de diversos setores, pois permite uma melhor organização, análise e interpretação de dados e oferece ferramentas adequadas a cada necessidade.

Dentro do campo da estatística, a técnica de Planejamento de Experimentos (em inglês Design of Experiments, DOE) é um procedimento no qual as alterações propositalmente ou ajustes são feitos nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que se possam avaliar as possíveis alterações sofridas pelas variáveis respostas, como também as razões de suas alterações. Portanto, é uma ferramenta muito útil e adequada para estudar, de forma eficiente e econômica, a influência de dois ou mais fatores em uma ou mais propriedades, além do efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse, o que se mostra bastante interessante dada a complexidade de muitos sistemas utilizados industrialmente.

No entanto, é importante ficar claro que esta ferramenta não substitui o conhecimento técnico do especialista no assunto, uma vez que o domínio do problema é de fundamental importância. O conhecimento do especialista sobre o problema conjugado com a técnica é que irá permitir bons planejamentos de experimentos, ou seja, planejamentos mais rápidos, com menos pontos, de menor custo e eficientes, que possibilitem aos seus idealizadores responderem seus problemas.

Um fator que tem impulsionado a aplicação industrial do planejamento de experimentos são as ferramentas computacionais de análise estatística e soluções corporativas que cada vez mais facilitam a realização das análises e manutenção e gerenciamento de dados. A tendência é que tais técnicas tornem-se cada vez mais próximas de aplicações práticas e, portanto, cada vez mais utilizadas e, nesse sentido, um software bastante utilizado e útil no campo da estatística é o Minitab.

3.7.1 Nomenclatura

Para que se possa entender a ferramenta a ser utilizada é necessário familiarizar-se com os termos utilizados na mesma e o significado de cada um deles. Os principais são apresentados a seguir:

- Fatores ou Tratamentos: são as variáveis de controle ou entrada.
- Níveis: correspondem às faixas de valores das variáveis de controle

- Variável resposta: parâmetro de saída, resultante de uma variação nas variáveis de entrada.
- Aleatorização: é a prática de realizar a escolha das corridas (ou pontos experimentais) por meio de um processo aleatório (tal como dados ou sorteio). Esta prática simples em muitos casos garante as condições de identidade e independência dos dados coletados e evita erros sistemáticos.
- Blocos: são agrupamentos de dados para eliminar fontes de variabilidade que não são de interesse do expectador;

3.7.2 Princípios básicos do DOE

A técnica assume alguns princípios básicos, os quais vêm da própria análise estatística e permitem que a ferramenta seja utilizada com eficácia, são eles:

- Réplica: as repetições do experimento são feitas sob as mesmas condições experimentais.
- Aleatorização: refere-se ao fato de que tanto a alocação de material experimental às diversas condições de experimentação quanto à ordem segundo a qual os ensaios individuais do experimento serão realizados, são determinados ao acaso.
- Formação de blocos: refere-se à formação de unidades experimentais homogêneas, blocos.

Para iniciar, Coleman & Montgomery [23] propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos:

- Caracterização do problema
- Escolha dos fatores de influência e níveis
- Seleção das variáveis de resposta
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento
- Condução do experimento

- Análise dos dados
- Conclusões e recomendações

Identificado o problema, é feita a escolha dos fatores de influência que serão estudados, bem como de seus níveis. Cada um dos fatores escolhidos deve apresentar variação aproximadamente linear ao longo do intervalo estudado. Para os níveis, o mais comum é que se escolham dois para cada fator, um mínimo e um máximo, dentro de um intervalo que o especialista irá julgar plausível para o caso.

O próximo passo é a escolha das variáveis de resposta, ou seja, as propriedades que se deseja analisar ou melhorar. Elas podem ser tanto relacionadas ao processamento como ao produto acabado. Feito isso, a seqüência é dada com a condução do experimento, de acordo com a combinação dos níveis dos fatores de entrada.

Na análise dos dados a informática proporciona importante ajuda e nos fornece as análises, gerando gráficos que mostram a influencia de cada variável, bem como da interação entre elas. Dessa maneira é possível avaliar qual a melhor combinação para melhorar uma ou mais propriedades requeridas.

Ao final, podem-se descobrir combinações diferentes daquelas utilizadas rotineiramente, que originam as mesmas propriedades ou melhores e que possibilitam reduzir tempos ou custos envolvidos na produção.

3.7.3 Análise dos resultados

O uso do software Minitab auxilia a análise dos resultados e, para tanto, efetua os cálculos estatísticos necessários e é capaz de gerar gráficos que facilitam a visualização dos efeitos.

No presente trabalho, o importante era classificar os efeitos observados como influenciados mais significativamente por um ou outro fator de entrada, ou mesmo pela ação conjunta de ambos.

Para saber qual fator ou efeito é significativo é necessário avaliar a magnitude do p-valor. De um ponto de vista bastante prático, ele representa a chance ou a probabilidade do efeito observado entre os tratamentos ser devido ao acaso e não aos fatores que estão sendo estudados. Portanto, quando o valor de p é zero, isso comprova que o efeito observado tem chance nula de ser apenas obra do acaso. Por outro lado, ao afirmar que um efeito com valor de p igual a 0,4 é devido às alterações propositalmente dos fatores de entrada, existe 40% de possibilidade de se estar enganado.

Por isso, é necessário que se adote um nível de significância, que exprime qual nível é aceitável para se afirmar o efeito com segurança, afastando-se de alta probabilidade de defender informações incorretas. O nível mais comumente adotado é de 5%, ou p-valor inferior a 0,05, o que representa uma probabilidade máxima de 5% para que a análise dos resultados seja determinada pelo acaso e não pelos fatores estudados.

4 EFEITOS DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA

Como mencionado na revisão da literatura a evolução da microestrutura durante a sinterização é fortemente afetada: 1) pelas características do compacto verde e 2) as condições de queima. Assim sendo, com o objetivo de facilitar a interpretação dos resultados, optou-se por subdividir o trabalho em duas etapas (I e II), contempladas nos capítulos 4 e 5, com objetivos específicos complementares que contemplam o objetivo geral apresentado anteriormente.

Nas duas etapas a determinação das condições de processamento assim como a interpretação dos resultados foi feita com o auxílio do software Minitab.

4.1 Objetivos do capítulo

O objetivo da primeira etapa é estudar, para compactos verdes com características fixadas, os efeitos das condições de queima, taxa de aquecimento e temperatura e tempo de patamar, sobre a evolução da microestrutura, porosidade e retração linear.

4.2 Metodologia

A massa utilizada foi uma massa típica de porcelanato esmaltado, envolvendo matérias primas nacionais, preparada industrialmente por via úmida.

Os corpos de prova foram compactados uniaxialmente em prensa automática NANNETTI com molde de dimensões 6,0 x 2,0 cm, mesma umidade de 6% e mesma pressão de prensagem, 450 Kg.f/cm², a fim de gerar densidades a verde semelhantes. As peças compactadas foram secas em estufa a 110°C. As densidades das amostras foram medidas com os corpos de provas secos determinando-se a massa em balança analítica Marte (incerteza de ± 0,01g) e o volume aparente por método geométrico com paquímetro digital (incerteza de ± 0,001cm). Os corpos de prova que apresentaram valores de

densidades fora da média foram descartados, garantindo assim uniformidade inicial entre as amostras.

Posteriormente, submeteram-se os corpos de prova à queima em diferentes condições, de acordo com as variações planejadas. Para cada condição, três corpos de prova foram queimados e avaliados, sendo que os resultados apresentados são a média aritmética deles.

Para o estudo estatístico de Planejamento de Experimentos fatorial n^k , utilizou-se o auxílio do software Minitab. Os dois parâmetros escolhidos para serem analisados foram tempo de permanência na máxima temperatura (tempo de patamar) e taxa de aquecimento, em dois extremos sendo:

- Taxa de aquecimento: 5°C/min e 70°C/min
- Tempo de patamar: 3 minutos e 60 minutos

A taxa de aquecimento mais rápida (70°C/min) e o tempo de patamar mais curto (3 minutos) são valores reais, utilizados atualmente nas indústrias de revestimentos cerâmicos. Já a taxa mais lenta (5°C/min) e o maior tempo de patamar (60 minutos) correspondem a condições que se afastam bastante da prática industrial utilizada na fabricação de porcelanatos, entretanto, são condições extrapoladas que, didaticamente, podem evidenciar com mais clareza os efeitos das variáveis de interesse para o estudo.

Utilizando a função DOE do software, define-se uma série de ensaios que devem ser feitos na ordem aleatória gerada, combinando os valores mínimos e máximos dos parâmetros inseridos e com réplica de cada ciclo, bem como um ponto central com valores intermediários.

A Tabela 4.1 apresenta as combinações definidas pelo software e posteriormente executadas.

Logo, as queimas foram realizadas em várias temperaturas de queima para cada ciclo, determinadas de acordo com cada um dos casos, buscando sempre as condições em que a absorção de água de 0,5% é atingida e elevando ainda mais a temperatura, quando o fenômeno da sobrequeima se manifesta.

Tabela 4.1 Combinações entre a taxa de aquecimento e o tempo de patamar dos ciclos de queima definidas por meio de planejamento estatístico fatorial para a etapa I.

	C5	C6
	Taxa aquecimento (°C/min)	Tempo patamar (min)
1	70,0	3,0
2	5,0	3,0
3	70,0	3,0
4	5,0	60,0
5	37,5	31,5
6	70,0	60,0
7	5,0	60,0
8	5,0	3,0
9	70,0	60,0

Após a queima, os corpos de prova foram avaliados quanto à absorção de água (Equação 4.1), através da imersão em água e fervura por 2 horas, porosidade aparente (Pap) e densidade aparente após queima (Dq) através das Equações 4.2 e 4.3. As curvas de gresificação foram plotadas para cada ciclo, a fim de avaliar o comportamento das massas durante a queima, nesse caso optando pelo uso da densidade após a queima no segundo eixo ao invés da retração linear como comumente utilizado, devido à maior sensibilidade das medidas de densidade quando comparadas à retração linear.

Equação 4.1:

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

Onde:

AA = absorção de água

Mu = massa queimada úmida (g);

Mq = massa queimada seca (g);

Equação 4.2:

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

Onde:

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

Equação 4.3:

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

Após o levantamento das curvas de gresificação da massa nos distintos ciclos de queima programados, determinou-se, em cada situação, a temperatura necessária para a obtenção de 0,5% de absorção de água (denominada TAA0,5), determinado pela norma para porcelanatos esmaltados, e a temperatura de máxima densificação (T_{maxd}), ponto máximo antes de amostra começar a expandir. A partir destes dados, foram calculadas as diferenças entre estas duas temperaturas (ΔT), para avaliação da diferença entre elas, o que representa o intervalo entre a temperatura em que a especificação de absorção de água dos porcelanatos esmaltados é atingida e a temperatura onde o processo de sobrequeima começa a se manifestar.

A partir de então, para os próximos passos fez-se uma caracterização comparativa em relação aos seguintes aspectos:

- Módulo de ruptura à flexão após queima: os corpos de prova utilizados para a obtenção das curvas de gresificação foram caracterizados mecanicamente através do ensaio de flexão em três pontos em flexímetro Nannetti CC-96-2006 (Equação 4.4);
- Deformação piropiástica: avaliada através do índice de piropiasticidade (Equação 4.5). Corpos de prova de 10,0 x 1,0 cm são prensados com a mesma pressão utilizada para os outros corpos e queimados sobre o apoio de dois suportes com distância

entre eles conhecida. A queima é feita nas condições específicas em que cada massa atingiu a máxima densificação;

- Porosidade total (ε): através da Equação 4.6 e com o peso específico (PE) determinado por picnometria em gás He;
- Porosidade fechada (PF): através da Equação 4.7.

Equação 4.4:

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

Onde:

F = carga aplicada até a ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

b = largura dos corpos de prova (mm);

h = espessura dos corpos de prova (mm).

Equação 4.5:

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

Onde:

S = deformação máxima (cm);

h = espessura da peça (cm);

L = distância entre os suportes refratários (cm).

Equação 4.6:

$$\varepsilon = 100 \times \frac{(1 - D_q)}{PE}$$

Equação 4.7:

$$\varepsilon_F = \varepsilon - P_{ap}$$

A análise dos resultados buscou enfatizar qual a influência de cada um dos parâmetros nas características medidas, bem como a significância de cada um deles.

Os resultados foram analisados com o auxílio de gráficos gerados pelo software Minitab, primordialmente os que avaliam efeitos principais dos fatores de entrada sobre característica determinada.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Efeitos sobre as temperaturas principais

As Figuras 4.1 a 4.4 mostram as curvas de gresificação obtidas para cada ciclo de queima e elas estão agrupadas em pares que representam o mesmo ciclo, tendo em vista que o estudo foi realizado em duplicata (com uma réplica de cada ciclo de queima, para aumentar a confiabilidade dos resultados). A Tabela 4.2 apresenta a compilação dos dados de temperatura onde a máxima densificação foi atingida (T_{maxd}), temperatura onde se alcançou a absorção de 0,5% ($TAA_{0,5}$), e a diferença entre elas (ΔT).

É possível observar boa semelhança entre as réplicas dos ciclos, que indica alta reprodutibilidade nos testes e ausência de erros experimentais graves. No entanto, há uma variação bastante grande entre ciclos distintos, o que evidencia os efeitos das condições de queima sobre o comportamento da massa.

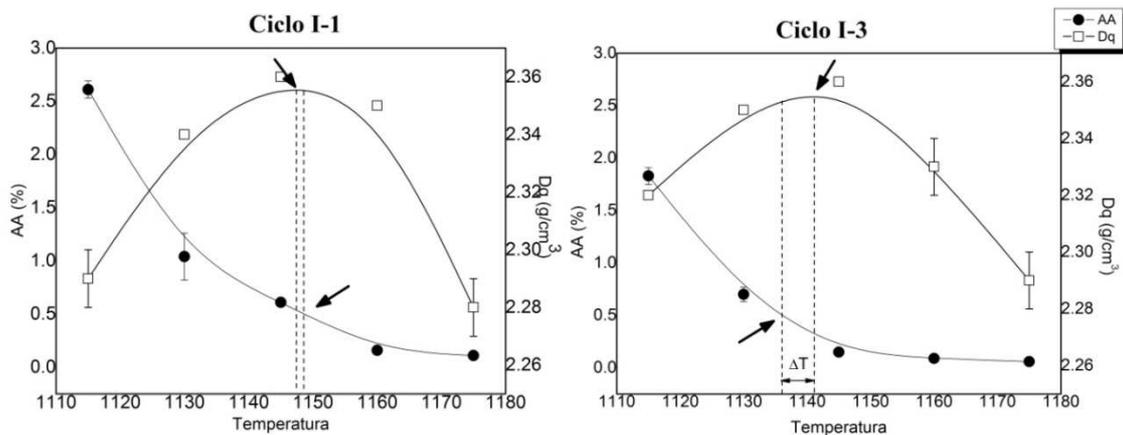


Figura 4.1 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd}, TAA0,5 e ΔT, para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 70°C/min e 3 minutos de patamar.

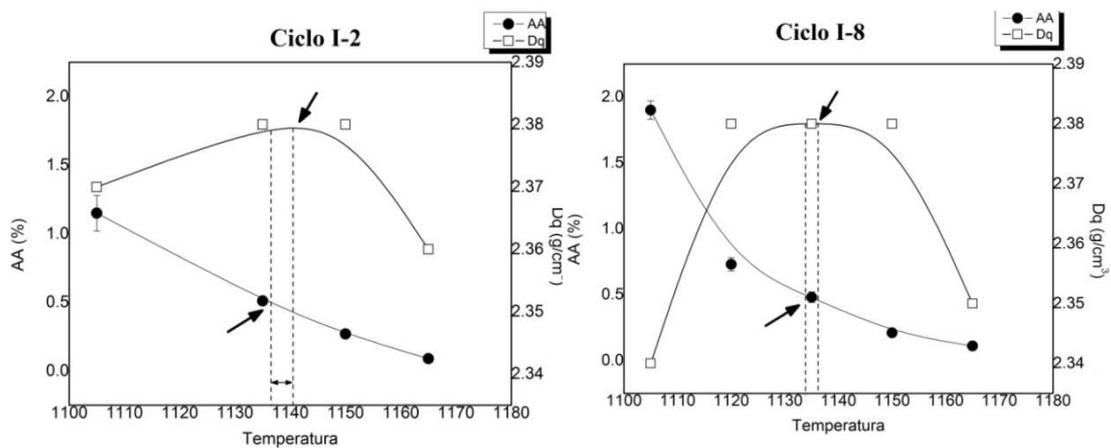


Figura 4.2 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd}, TAA0,5 e ΔT, para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 5°C/min e 3 minutos de patamar.

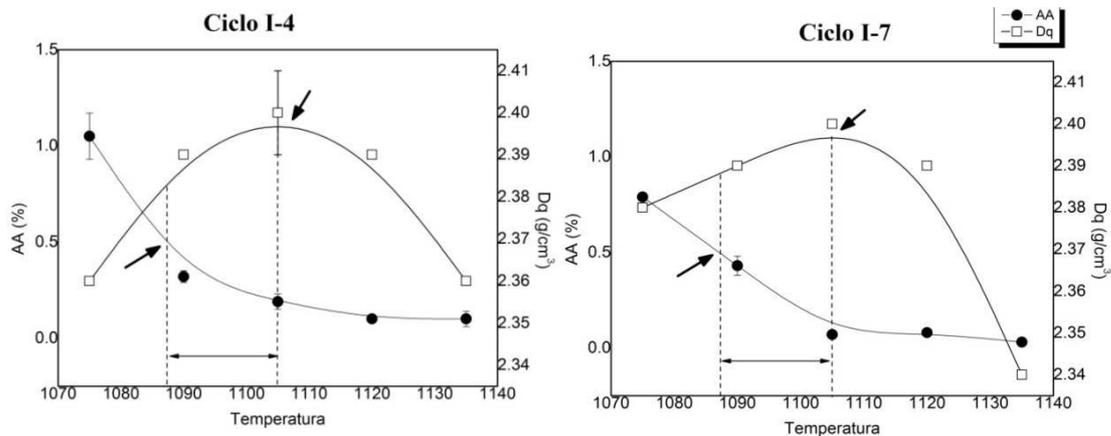


Figura 4.3 Curvas de gresificação com indicações de Tmaxd, TAA0,5 e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 5°C/min e 60 minutos de patamar.

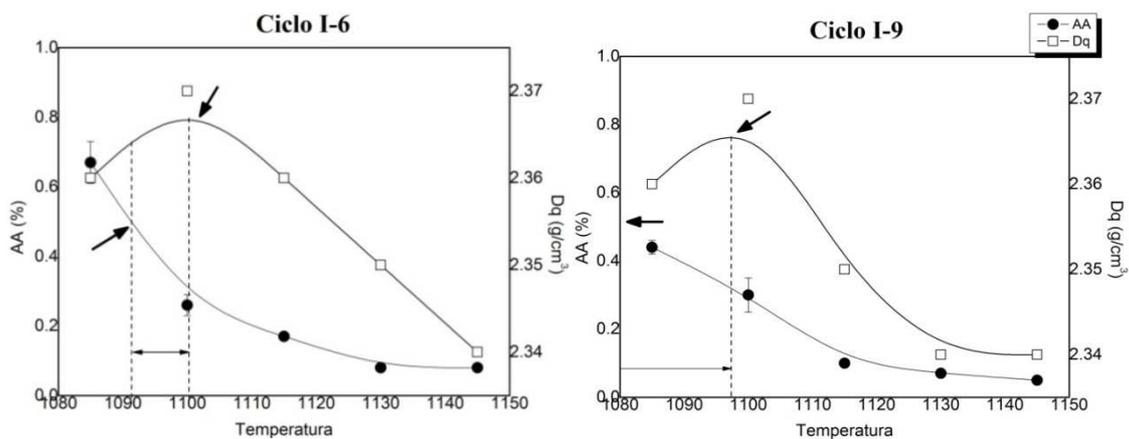


Figura 4.4 Curvas de gresificação com indicações de Tmaxd, TAA0,5 e ΔT , para ciclos de queima realizados com taxa de aquecimento de 70°C/min e 60 minutos de patamar.

Os ciclos I-1 e I-3 apresentam as temperaturas Tmaxd e TAA0,5 mais altas e também bastante próximas, ou seja, a absorção de água mínima e a máxima densidade são obtidas em um intervalo muito pequeno de temperaturas. Além disso, o ciclo I-1 apresenta uma inversão, com a máxima densidade sendo atingida antes mesmo da absorção de água atingir o limite máximo exigido pela norma. Destaca-se que estes são os ciclos mais rápidos

praticados no estudo, onde o resfriamento é iniciado após menos de 20 minutos decorridos entre o início do aquecimento e o término do patamar na zona de queima.

Os ciclos I-2 e I-8, como os anteriores, apresentam também temperaturas elevadas e proximidade entre elas. Já os demais ciclos (Figuras 4.3 e 4.4) começam a apresentar temperaturas mais baixas e um intervalo entre elas bem mais largo.

A Figura 4.5 nos permite visualizar de maneira mais clara esta diferença entre os ciclos com referência à absorção de água apenas. Assemelham-se os ciclos I-4, I-6, I-7 e I-9, aqueles com tempo de patamar mais longo, atingindo absorção de água mínima em temperaturas mais baixas. Em oposição, os demais ciclos, os quais têm tempo de patamar bastante curto, só conseguem minimizar o valor de absorção de água com temperaturas mais elevadas.

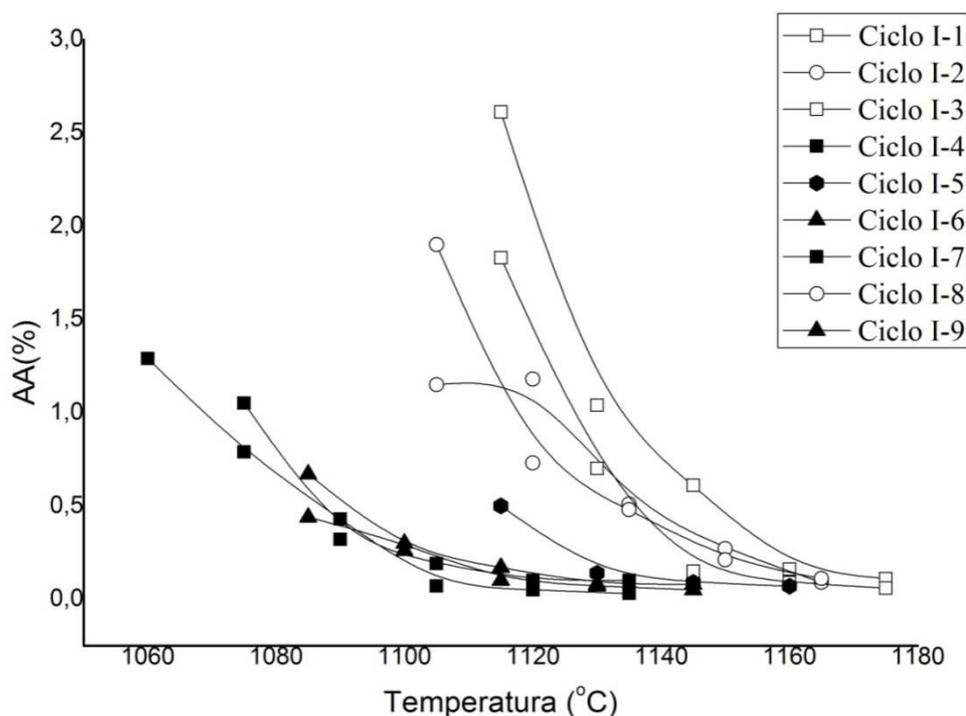


Figura 4.5 Comparação entre as curvas de absorção de água vs. temperatura de queima para todos os ciclos de queima.

As temperaturas referentes a todos os ciclos são apresentadas concomitantemente na Tabela 4.2, juntamente com as condições de cada ciclo.

Tabela 4.2 Resultados das temperaturas obtidas para densidade máxima e absorção de água de 0,5% para todos os ciclos propostos na primeira etapa.

	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Tmaxd (°C)	TAA0,5 (°C)	ΔT (°C)
Ciclo I-1	70	3	1147,69	1149,05	-1,36
Ciclo I-2	5	3	1141,5	1136,73	4,77
Ciclo I-3	70	3	1141,43	1136,12	5,31
Ciclo I-4	5	60	1105,1	1087,55	17,55
Ciclo I-5	37,5	31,5	1117,37	1115,13	2,24
Ciclo I-6	70	60	1100,68	1091,42	9,26
Ciclo I-7	5	60	1102,82	1087,5	15,32
Ciclo I-8	5	3	1136,06	1134,7	1,36
Ciclo I-9	70	60	1097,55	1080	17,55

A análise dos resultados indica que ciclos de queima mais rápidos (I-1 e I-3) apresentam as temperaturas mais altas e ΔT muito pequeno, ou seja, elas são muito próximas. Com isso, pequenas variações durante a queima podem levar a inversão das curvas, onde a sobrequeima acontece antes mesmo da absorção necessária ser atingida, como no caso I-1, o que exige maior precisão do forno e seus parâmetros. Já os ciclos mais lentos têm as temperaturas mais baixas e o intervalo mais amplo, gerando maior segurança com relação às variações de queima.

Essas observações podem ser comprovadas com a ajuda do planejamento fatorial realizado que, através software Minitab, analisa a influência de cada fator de entrada sobre as variáveis analisadas, as quais nesse primeiro momento são as temperaturas. Para tanto, ele utiliza de cálculos estatísticos e é capaz de gerar gráficos que facilitam a visualização dos efeitos. Alguns dos valores gerados pelo software, dentre eles os valores de p, são apresentados abaixo.

Estimated Effects and Coefficients for Tmaxd (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1121,61	1,144	980,48	0,000
Taxa aquecimento	0,48	0,24	1,144	0,21	0,846
Tempo patamar	-40,13	-20,06	1,144	-17,54	0,000
Taxa aquecimento*Tempo patamar	-5,28	-2,64	1,144	-2,31	0,082
Ct Pt		-4,21	3,432	-1,23	0,287

Estimated Effects and Coefficients for TAA0,5 (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1112,89	2,176	511,50	0,000
Taxa aquecimento	2,52	1,26	2,176	0,58	0,593
Tempo patamar	-52,52	-26,26	2,176	-12,07	0,000
Taxa aquecimento*Tempo patamar	-4,37	-2,19	2,176	-1,01	0,372
Ct Pt		2,21	6,527	0,34	0,752

Estimated Effects and Coefficients for ΔT (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		8,725	1,426	6,12	0,004
Taxa aquecimento	-2,050	-1,025	1,426	-0,72	0,512
Tempo patamar	12,400	6,200	1,426	4,35	0,012
Taxa aquecimento*Tempo patamar	-0,900	-0,450	1,426	-0,32	0,768
Ct Pt		-6,425	4,279	-1,50	0,208

O primeiro conjunto de dados refere-se à variável resposta temperatura máxima de densificação. O valor de P igual a zero para o fator tempo de patamar mostra que este é o fator significativo na influência sobre esta resposta, uma vez que ele nos diz que a chance de este efeito ser obra do acaso é nula. Por outro lado, o valor muito elevado de P para o fator taxa de aquecimento está muito acima de qualquer nível de significância aceitável.

Da mesma maneira, analisando os dados referentes à temperatura onde a absorção de água especificada (TAA0,5) é atingida e referentes à diferença entre essas duas temperaturas anteriores (ΔT), nota-se que em ambos os casos o tempo de patamar é, também, o fator de influência mais significativa.

Tais análises são apresentadas na forma gráfica através das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. Como pode ser verificado, os resultados evidenciam mais claramente que para as duas temperaturas analisadas, bem como para a diferença entre elas, a alteração na taxa de aquecimento provoca mudança muito pequena nas temperaturas, quando comparada com o tempo de patamar, o qual as afeta muito mais.

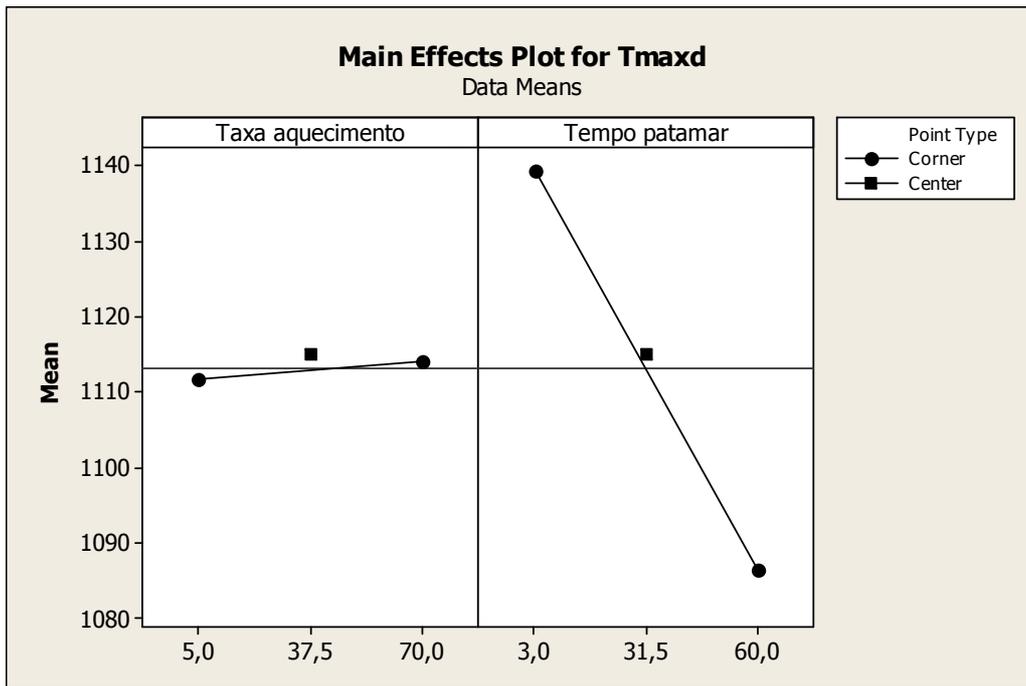


Figura 4.6 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre Temperatura de máxima densidade.

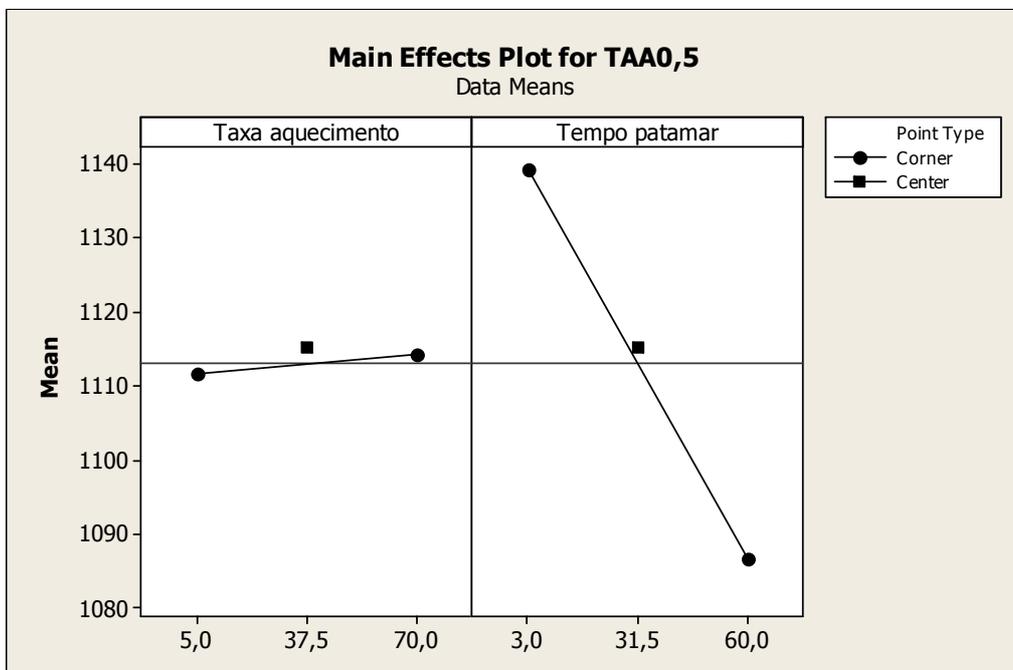


Figura 4.7 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5%.

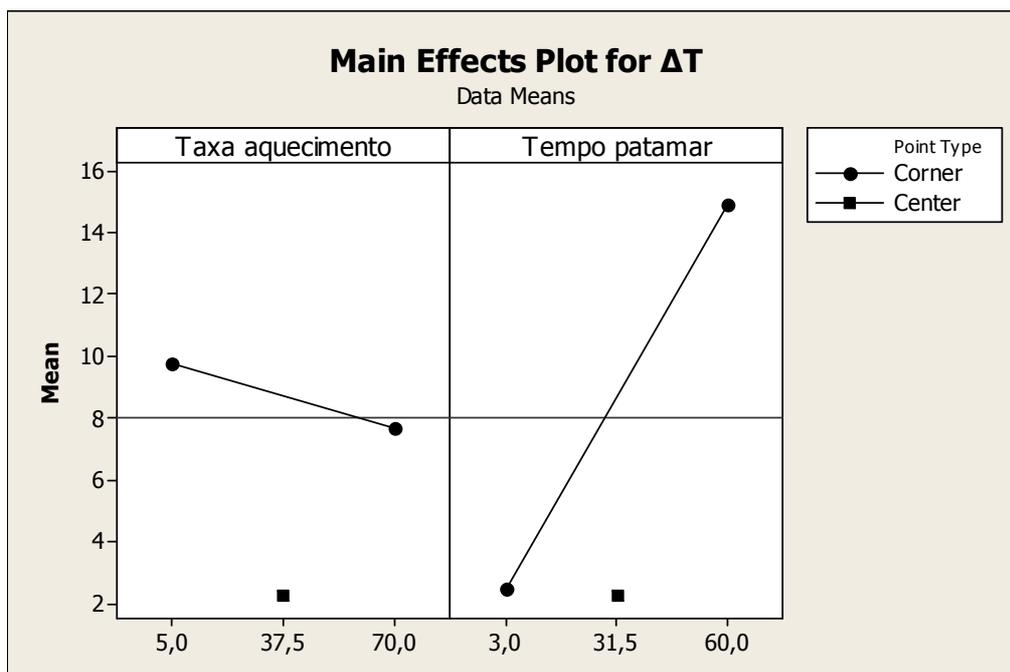


Figura 4.8 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre intervalo entre as temperaturas.

Especial atenção deve ser dada às diferenças entre as temperaturas de máxima densificação e de obtenção da especificação da absorção de água. Nota-se que esta diferença diminui drasticamente quando o tempo de patamar é reduzido, ao passo que patamares mais longos na máxima temperatura do ciclo de queima favorecem intervalos maiores entre estas temperaturas.

Dessa maneira, aumentar a taxa de aquecimento ao máximo da capacidade do forno, a fim de acelerar o ciclo sem causar grande influência às características finais do produto parece plausível, no que diz respeito às variáveis analisadas até o momento.

No entanto, analisando essa influência sobre a densidade máxima, o cenário muda um pouco, como apresentado em seguida.

4.3.2 Efeitos sobre a densidade máxima

É possível notar que as densidades máximas obtidas, em valores absolutos, apresentam certa variação entre os ciclos. A Figura 4.9 representa todas as curvas de densidade vs. temperatura de queima em uma única imagem, a fim de analisá-las de maneira mais próxima.

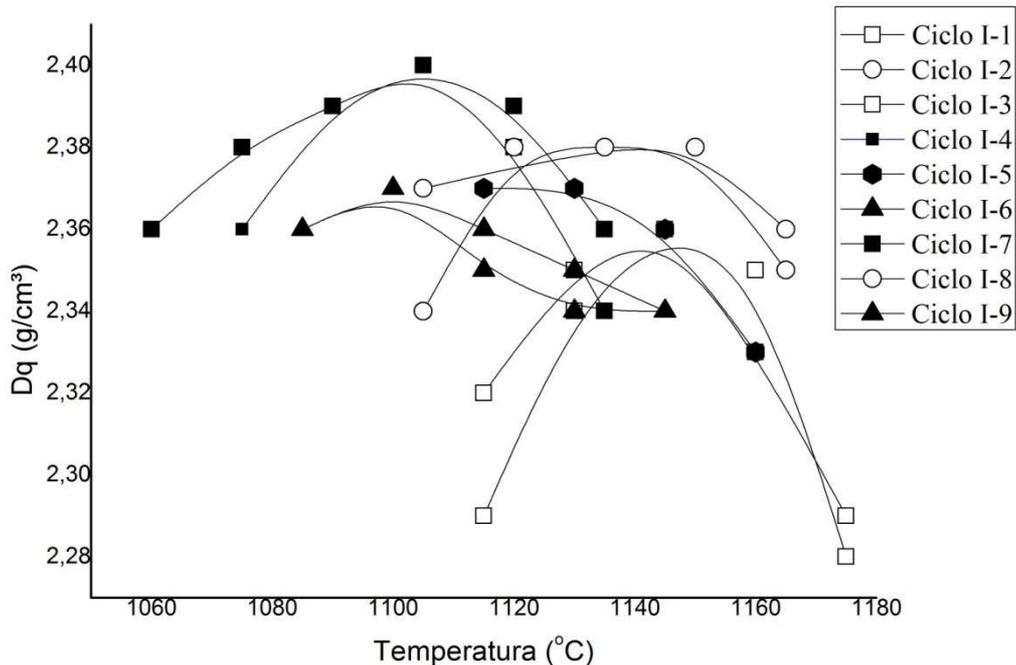


Figura 4.9 Comparação entre as curvas de densidade vs. temperatura de queima para todos os ciclos de queima da primeira etapa.

Para ciclos iguais as curvas coincidem, porém alguns apresentam densidades máximas mais altas que outros. Uma vez que se trata da mesma massa e todas as combinações apresentam porosidade aberta muito próxima de zero, essa diferença pode ser explicada pela porosidade fechada das peças. Isso quer dizer que as mudanças nos parâmetros de queima geram uma evolução da microestrutura distinta para cada caso, o que pode ser crucial quando se trata de porcelanatos polidos. Durante o polimento, poros fechados podem ser abertos na superfície, tornando-se os principais responsáveis pelo fenômeno de manchamento [4].

A Figura 4.10 relaciona os efeitos da porosidade total das peças com a densidade máxima atingida em cada caso. Apesar de a absorção de água ser

muito próxima de zero em todos os casos, ainda existe alguma diferença entre elas, por isso a porosidade total foi utilizada. É possível verificar claramente como os corpos de densidades maiores têm porosidades totais menores. Lembrando que porcelanatos idealmente buscam porosidades o mais próximas de zero, observa-se que alguns casos estão longe desta idealização.

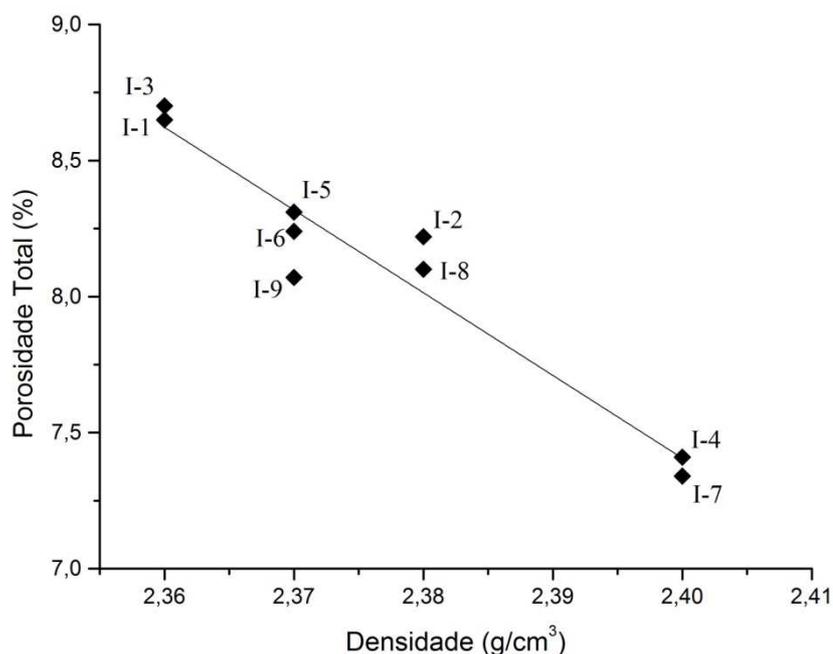


Figura 4.10 Relação entre a densidade máxima atingida com a porosidade total correspondente das amostras na primeira etapa.

A análise estatística dos dados mostra que a densidade máxima apresenta efeitos diferentes das variáveis anteriormente analisadas, pois sobre esta característica ambos os fatores (taxa de aquecimento e tempo de patamar) apresentam influência significativa (Figura 4.11). Nota-se que taxas de aquecimento mais lentas geram densidades mais elevadas, efeito ainda mais potencializado quando associado com tempos de patamar mais longos.

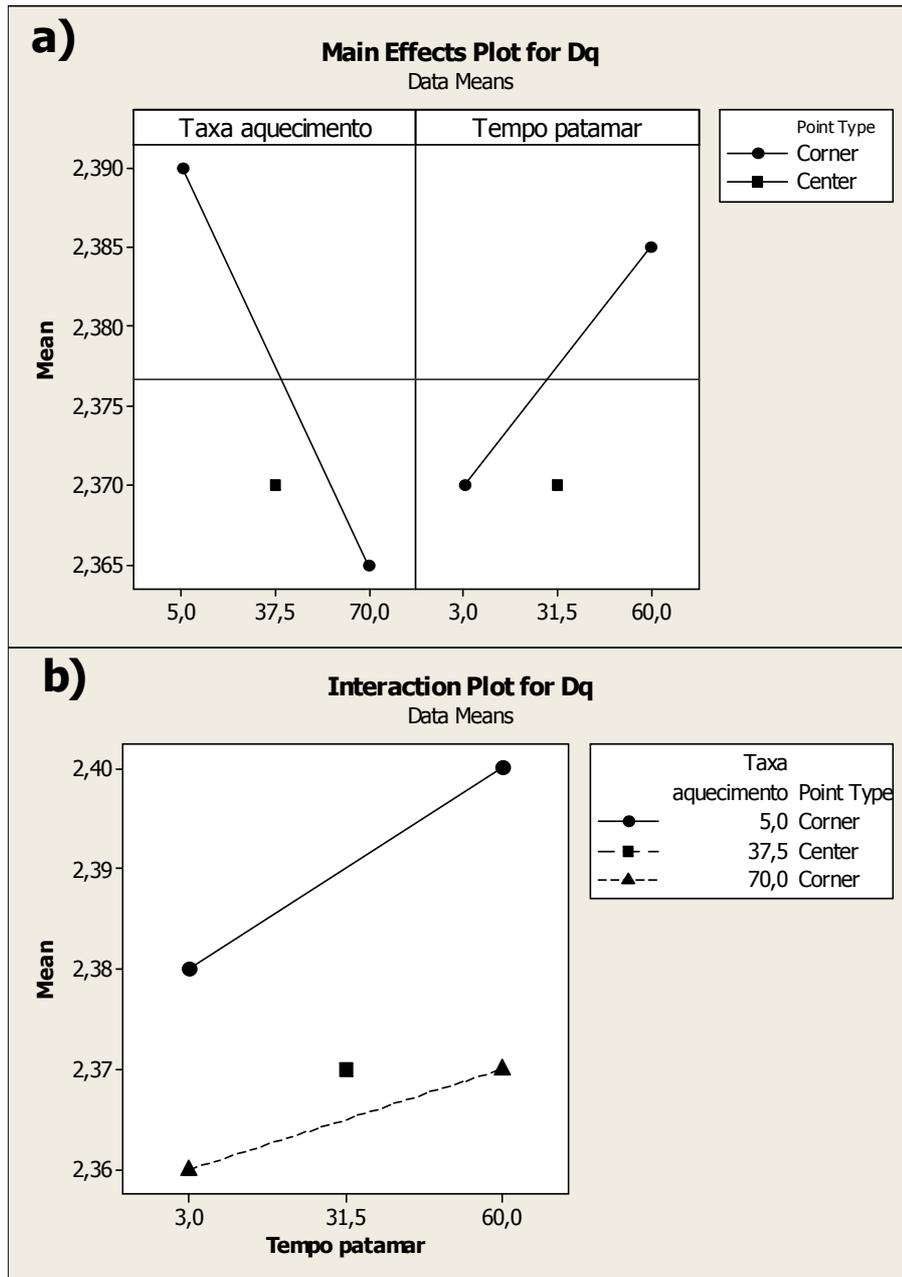


Figura 4.11 Influência dos fatores de entrada sobre a densidade máxima na primeira etapa. a) Efeitos principais e b) Interação entre os fatores.

4.3.3 Evolução das curvas com a alteração dos parâmetros de queima

Até o momento, foram apresentados alguns dos efeitos gerados pela alteração planejada dos parâmetros de queima. De uma maneira geral, os ciclos podem ser organizados e divididos entre os mais lentos, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 60 minutos, os mais rápidos, com taxa de 70 °C/min e patamar de 3 minutos, e os intermediários.

A fim de facilitar a visualização dos fenômenos ocorridos, observa-se com os resultados já analisados que as curvas de gresificação apresentam uma tendência a deslocar-se, de acordo com esses ciclos. Para os mais lentos, como discutido anteriormente, tanto a curva de absorção como a de densidade após a queima ocorrem em temperaturas mais baixas e a mínima absorção de água é atingida antes da máxima densificação, como o comumente descrito na literatura. Este comportamento é demonstrado na Figura 4.12 (a).

À medida que se acelera o ciclo de queima, a tendência é que ambas as curvas se desloquem para a direita do gráfico, de modo que os mesmos fenômenos passam a ocorrer somente em temperaturas mais elevadas. Entretanto, o deslocamento da curva de absorção de água parece ser mais rápido que a de retração linear ou densidade, o que faz com que ocorra a inversão das curvas e o processo da sobrequeima passa a se manifestar antes Figura 4.12 (b).

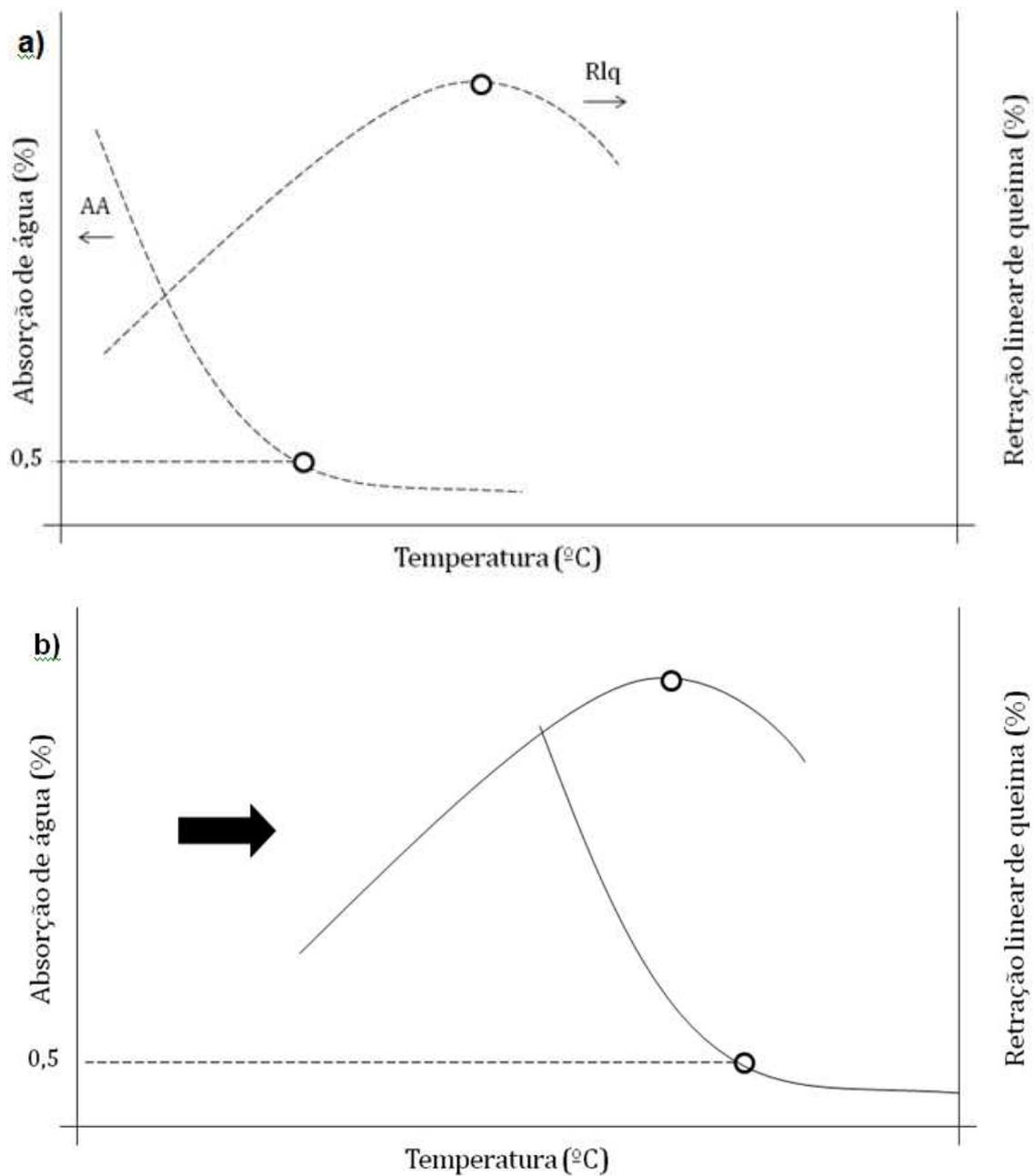


Figura 4.12 Evolução das curvas de gresificação com a alteração dos ciclos de queima. a) Tendência apresentada pelos ciclos mais lentos; b) Tendência apresentada pelos ciclos mais rápidos.

4.3.4 Efeitos sobre o módulo de ruptura à flexão após a queima

Os resultados referentes ao efeito das variáveis analisadas sobre o módulo de ruptura à flexão são pouco expressivos. Analisando a Figura 4.13, é possível perceber que cada ciclo tem um comportamento particular e eles não parecem apresentar um padrão lógico. Alguns apresentam resistência sempre crescente com a temperatura, inclusive quando a sobrequeima já foi atingida, o que, como discutido anteriormente, não é esperado, uma vez que, no processo de sobrequeima, ocorre um inchamento da peça, com aumento do volume dos poros, o que teoricamente seria prejudicial à resistência mecânica.

O caso mais claro dessa inversão de expectativa é o que ocorre no Ciclo I-2, em que a resistência é menor justamente no ponto onde supostamente deveria ser maior, onde a densidade é máxima. Entretanto, é um caso isolado.

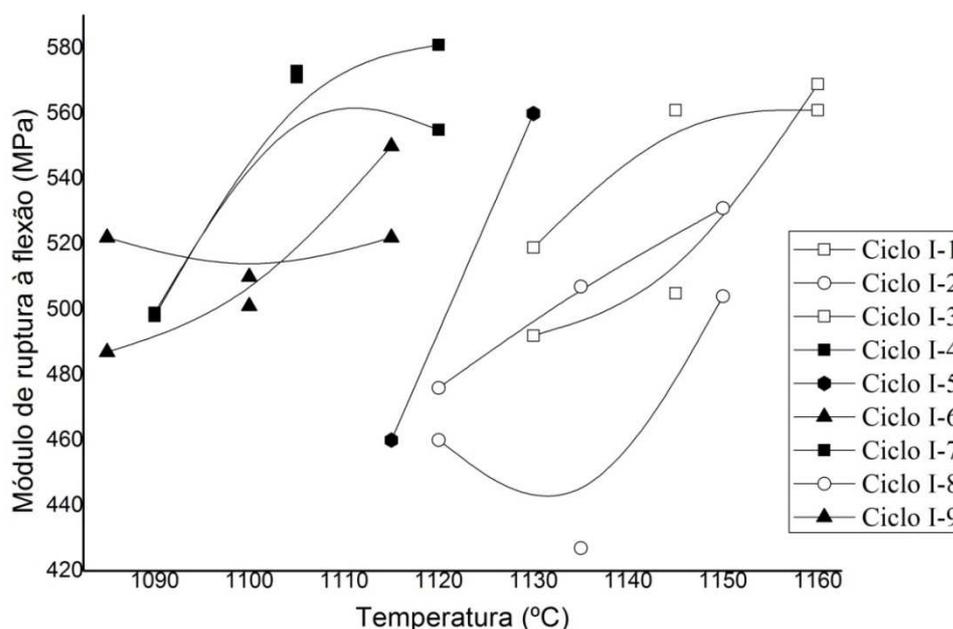


Figura 4.13 Comparação entre o Módulo de ruptura à flexão dos diferentes ciclos nas temperaturas que circundam a obtenção da máxima densidade.

Outro efeito curioso é que os ciclos mais rápidos, I-1 e I-3, apresentam resistência maior que os ciclos I-2 e I-8, os quais têm taxa de aquecimento bastante lenta apesar do pequeno patamar.

Em contrapartida, os ciclos mais lentos, I-4 e I-7, são, como esperado, os que atingem maior resistência em temperaturas mais baixas.

Os resultados, aparentemente, indicam que esta característica sofre influência de ambos os fatores de entrada. Contudo, a análise estatística, conforme apresentado em seguida, indica valores de p muito elevados para cada fator analisado individualmente, acima dos níveis de significância comumente utilizados, o que não permite qualquer afirmação segura, podendo ser apenas obra do acaso ou ter como razões fatores não identificados neste estudo.

Estimated Effects and Coefficients for MRFq (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		53,000	1,255	42,22	0,000
Taxa aquecimento	-0,005	-0,003	1,255	-0,00	0,999
Tempo patamar	3,935	1,968	1,255	1,57	0,192
Taxa aquecimento*Tempo patamar	-6,750	-3,375	1,255	-2,69	0,055
Ct Pt		-4,900	3,766	-1,30	0,263

A explicação para estes resultados parece estar associada aos desvios experimentais elevados que geralmente acompanham a avaliação de propriedades mecânicas de materiais cerâmicos tradicionais. Por se tratarem de materiais frágeis, geralmente os erros experimentais envolvidos nestas medidas são elevados e possivelmente, neste trabalho, seus efeitos são mais relevantes que os efeitos dos fatores estudados, ou seja, das variáveis do ciclo de queima.

4.3.5 Efeitos sobre a deformação piropiástica

Ao avaliar o efeito das condições de queima sobre a deformação piropiástica, a partir da análise feita pelo Minitab e apresentada na Figura 4.14, é possível perceber que ambos os fatores se mostram bastante significativos.

Neste caso, os resultados indicam que tornar o ciclo de queima mais rápido, tanto acelerando a taxa de aquecimento quanto diminuindo o tempo que as peças permanecem no patamar, contribui para minimizar os efeitos de deformação piropiástica.

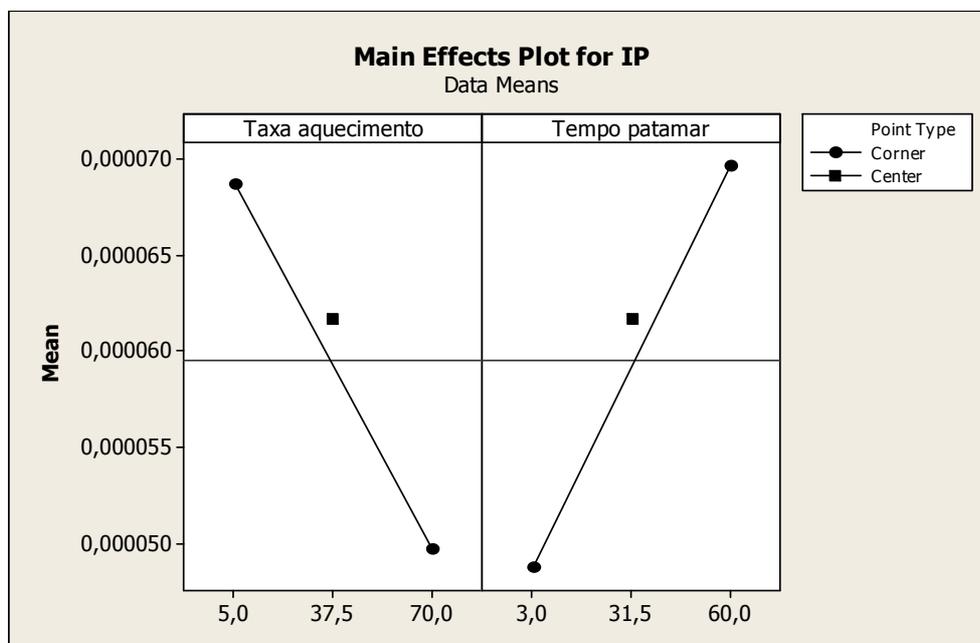


Figura 4.14 Efeito dos fatores de entrada, taxa de aquecimento e tempo de patamar, sobre a deformação piropiástica.

Naturalmente, estes resultados devem estar relacionados com a redução do tempo de permanência das peças em altas temperaturas, onde o material pode apresentar deformações em função do fluxo viscoso motivado pela formação de fases líquidas.

4.4 Conclusões preliminares

A primeira parte do estudo permite as seguintes conclusões acerca dos efeitos dos parâmetros do ciclo de queima sobre as características da própria queima e do produto final.

- De modo geral, ciclos de queima mais lentos favorecem a redução das temperaturas necessárias para a obtenção das propriedades almejadas nos porcelanatos;
- Ainda que no estudo em questão tenham sido praticadas variações extremas nos ciclos de queima, torna-se evidente a importância do design da curva de queima para que uma determinada massa efetivamente apresente o desempenho técnico esperado;
- O tempo de patamar na temperatura de queima é o parâmetro do ciclo de queima que influencia mais expressivamente as temperaturas onde são atingidas a absorção de água de 0,5%, a densidade máxima dos porcelanatos e, também, a distância entre estas duas temperaturas;
- O uso de ciclos de queima muito rápidos e, especialmente, de tempos muito curtos de patamar na zona de queima, implicam na necessidade de temperaturas de queima mais elevadas e intervalos muito pequenos entre a temperatura de máxima densificação e a temperatura necessária para se atingir a especificação de absorção de água dos porcelanatos esmaltados. Nestes casos, podem ser encontradas dificuldades para se atingir as absorções de água requeridas aos porcelanatos sem que o fenômeno de sobrequeima se manifeste;
- Os resultados indicam também que variações nas condições de queima podem afetar de maneira expressiva a densidade e, conseqüentemente, a porosidade fechada dos porcelanatos;
- Apesar da absorção de água muito próxima de zero, ciclos muito rápidos podem levar à alta porosidade fechada, ocasionando problemas de manchamento em produtos polidos e prejuízos para o desempenho mecânico dos porcelanatos em geral.
- Os efeitos dos parâmetros do ciclo de queima (velocidade de aquecimento e tempo de patamar) não foram estatisticamente significativos sobre o módulo de ruptura à flexão dos corpos queimados. Conforme discutido anteriormente, provavelmente os erros experimentais associados a estas medidas impossibilitaram a obtenção de conclusões estatisticamente válidas sobre esta propriedade, ainda

que o aumento da porosidade fechada, detectada em algumas amostras, indique a possibilidade de que as propriedades mecânicas sejam afetadas nas amostras em que o fenômeno de sobrequeima se manifesta.

- A deformação pirolástica é influenciada significativamente tanto pela taxa de aquecimento quanto pelo tempo de patamar, fatores que influenciam diretamente na formação e na viscosidade das fases líquidas que são responsáveis pela deformação das peças em altas temperaturas.
- A ferramenta de análise estatística proporciona grande auxílio, mas não substitui a experiência de quem analisa, a fim de ponderar o que os números não são capazes de responder.

5 EFEITOS DA MICROESTRUTURA A VERDE

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa do presente trabalho, determinou-se a continuação do mesmo, a fim de complementar alguns aspectos e ampliar a compreensão da temática dos fatores envolvidos na sobrequeima. Para tanto, escolheu-se permanecer com o principal fator de influência do ciclo de queima identificado na primeira etapa e analisar outro fator referente à microestrutura a verde.

Vale ressaltar que a magnitude das temperaturas das etapas I e II não é comparativa, uma vez que houveram alterações no forno utilizado entre uma etapa e outra. Elas são apenas comparativas em uma mesma fase do trabalho.

5.1 Objetivos do capítulo

O objetivo da segunda etapa é estudar os efeitos da microestrutura à verde, particularmente da porosidade, sobre a evolução da microestrutura durante a sinterização.

5.2 Metodologia

Com a segunda etapa, pretendeu-se estudar a influência da microestrutura à verde, mais especificamente da porosidade, sobre a evolução da microestrutura durante a sinterização. Considerando que as composições química e mineralógica serão sempre as mesmas, assim com as características físicas das partículas da massa, por simplicidade pode-se reduzir as características da microestrutura à verde à densidade aparente dos compactos.

Assim sendo, na segunda etapa a densidade à verde dos compactos foi variada e os efeitos dessa variação sobre a evolução da microestrutura foi avaliada da mesma forma que na etapa anterior. As condições de

processamento assim como a interpretação dos resultados também foram feitas com base no Minitab.

Nesta etapa, os parâmetros escolhidos para serem analisados foram: a densidade à verde (Dap) e o tempo de permanência na máxima temperatura (tempo de patamar), uma vez que a etapa anterior sinalizou que este é o fator mais significativo nas características avaliadas.

Os valores de densidade foram escolhidos mantendo-se o utilizado anteriormente e, ao diminuir a pressão de prensagem, determinou-se uma densidade mais baixa. Para o tempo de patamar, optou-se por utilizar valores industrialmente mais próximos do real, mas ainda assim com variação expressiva. Para tanto, os níveis escolhidos foram:

- Densidade à verde: 1,88 e 1,97 g/cm³
- Tempo de patamar: 2 minutos e 8 minutos

A Tabela 5.1 apresenta as combinações definidas pelo software e posteriormente executadas.

Tabela 5.1 Combinações entre o tempo de patamar e a densidade à verde definidos por meio de planejamento estatístico fatorial para a etapa II.

	C5	C6
	Tempo patamar (min)	Dap (g/cm ³)
1	2	1,97
2	8	1,88
3	2	1,88
4	2	1,88
5	8	1,88
6	8	1,97
7	8	1,97
8	5	1,92
9	2	1,97

Logo, as queimas foram realizadas em várias temperaturas, determinadas de acordo com cada um dos casos, avaliando os corpos de prova quanto à absorção de água e densidade aparente como na etapa anterior, a fim de determinar as curvas de gresificação e avaliar o comportamento das peças durante a queima.

Após o levantamento das curvas de gresificação da massa nas distintas situações programadas, determinou-se, assim como na primeira etapa, a temperatura necessária para a obtenção de 0,5% de absorção de água (denominada TAA0,5), a temperatura de máxima densificação (Tmaxd), onde inicia-se a sobrequeima, e as diferenças entre estas duas temperaturas (ΔT).

A partir de então, para os próximos passos fez-se uma caracterização comparativa, também semelhante àquela da etapa anterior, detalhada no capítulo 4, em relação aos seguintes aspectos:

- Curva de gresificação
- Porosidade
- Microscopia eletrônica de varredura

A análise dos resultados buscou enfatizar qual a influência de cada um dos parâmetros nas características medidas, bem como a significância de cada um deles.

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1 Efeitos sobre as temperaturas principais

As curvas de gresificação obtidas nesta segunda etapa são apresentadas a seguir nas Figuras 5.1 a 5.4 enquanto a Tabela 5.2 evidencia um resumo das temperaturas principais encontradas para cada caso.

Como anteriormente, as curvas são apresentadas em pares que representam condições equivalentes e facilitam a comparação. No entanto, nesse caso, nota-se maior diferença entre as réplicas do que se apresentava nos ciclos da etapa anterior, discutida no capítulo 4.

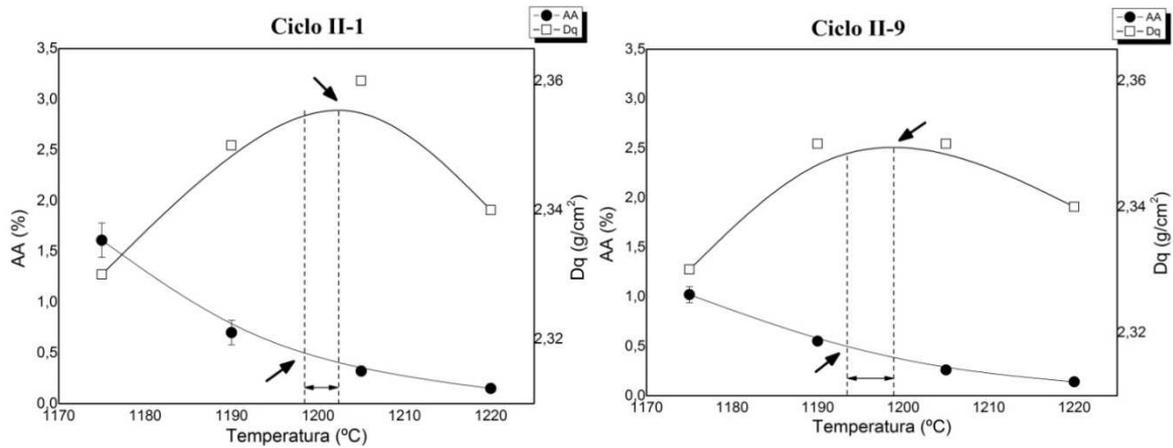


Figura 5.1 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd}, TAA0,5 e ΔT , para ciclos de queima realizados com 2 minutos de patamar e densidade a verde de 1,97 g/cm³.

A Figura 5.1 mostra as curvas referentes às amostras de maior densidade a verde e queimadas com patamar de 2 minutos. Ambas têm um intervalo razoável entre a temperatura onde se atinge 0,5% de absorção de água e o início da sobrequeima, na temperatura de máxima densificação, apesar do patamar na zona de queima ser bastante reduzido.

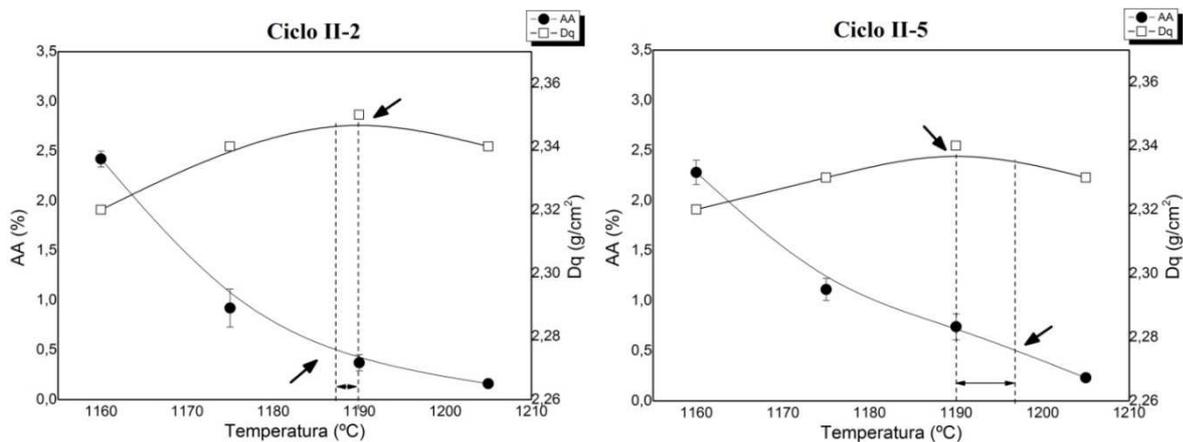


Figura 5.2 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd}, TAA0,5 e ΔT , para ciclos de queima realizados com 8 minutos de patamar e densidade a verde de 1,88 g/cm³.

Na Figura 5.2 é possível verificar o primeiro caso de inversão das curvas, no ciclo II-5, em que a absorção de 0,5% só é atingida quando a sobrequeima já está presente. O ciclo II-2 não apresenta essa inversão, mas já tem o intervalo reduzido. Com patamar mais longo, estas condições resultam em temperaturas de magnitude um pouco menor quando comparadas aos casos discutidos acima.

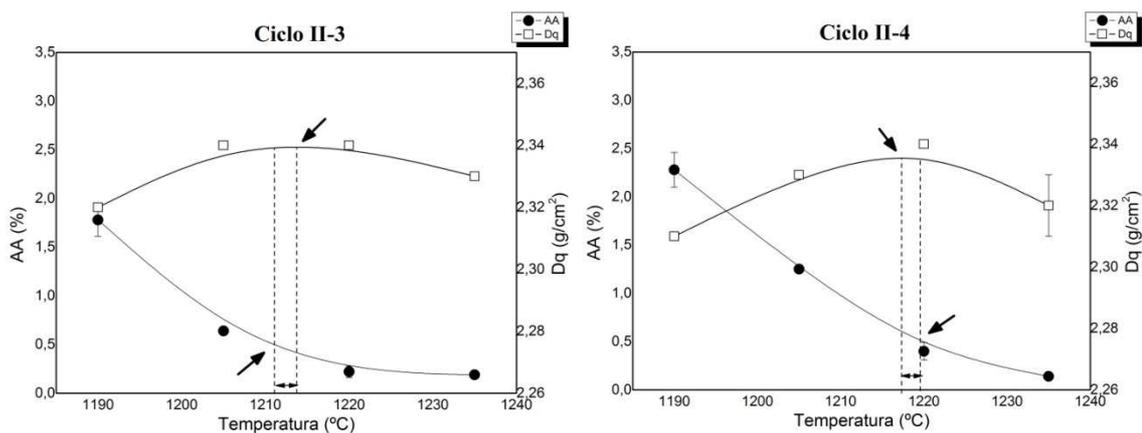


Figura 5.3 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $TAA0,5$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 2 minutos de patamar e densidade a verde de $1,88 \text{ g/cm}^3$.

Os ciclos da Figura 5.3 são aqueles de condições mais rígidas, menor densidade aparente e menos patamar e, por conta disso, são os que exigiram temperaturas mais altas para atingir as especificações de norma. Aqui também verificamos um caso de inversão das curvas, no ciclo II-4.

Por fim, a Figura 5.4 explicita as curvas referentes às condições mais brandas analisadas, $1,97 \text{ g/cm}^3$ de densidade a verde e patamar de 8 minutos. São estes os ciclos que apresentam temperaturas mais baixas e distanciamento mais amplo entre as duas temperaturas analisadas, permitindo uma faixa de queima mais segura.

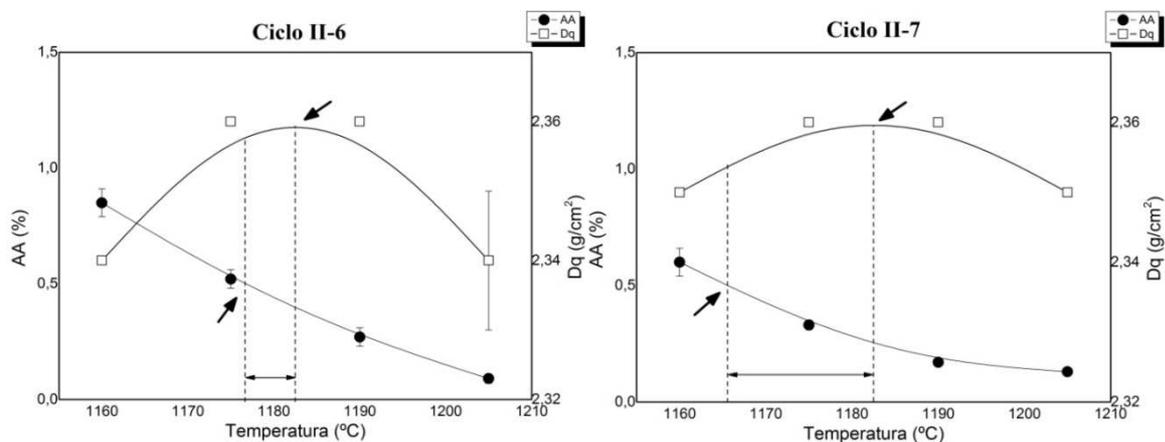


Figura 5.4 Curvas de gresificação com indicações de T_{maxd} , $T_{AA0,5}$ e ΔT , para ciclos de queima realizados com 8 minutos de patamar e densidade a verde de $1,88 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 5.2 Resultados das temperaturas obtidas para atingir densidade máxima e absorção de água de 0,5% para todos os ciclos propostos na segunda etapa.

	$T_{max}(\text{°C})$	$T_{AA0,5}(\text{°C})$	$\Delta T(\text{°C})$
Ciclo II-1 - 1,97/2	1202,3	1198,5	3,9
Ciclo II-2 - 1,88/8	1190,0	1187,5	2,5
Ciclo II-3 - 1,88/2	1213,8	1211,1	2,7
Ciclo II-4 - 1,88/2	1217,4	1219,9	-2,5
Ciclo II-5 - 1,88/8	1190,0	1196,7	-6,7
Ciclo II-6 - 1,97/8	1182,5	1176,8	5,7
Ciclo II-7 - 1,97/8	1182,5	1165,5	17,0
Ciclo II-8 - 1,92/5	1195,0	1185,2	9,8
Ciclo II-9 - 1,97/2	1198,8	1193,2	5,6

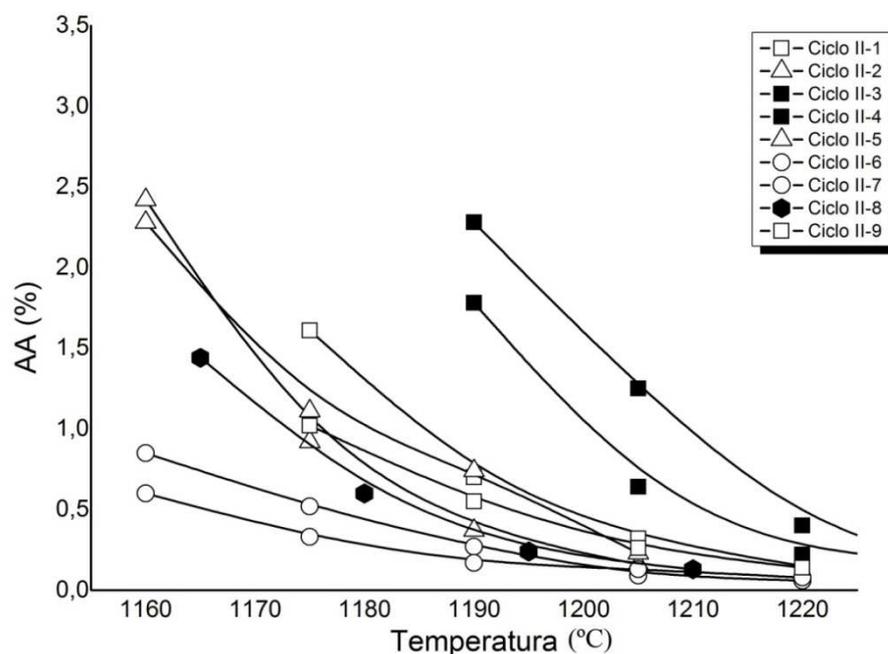


Figura 5.5 Comparação entre as curvas de absorção de água vs. temperatura de queima para todas as condições da segunda etapa.

As curvas de absorção de água também podem ser analisadas juntas em um mesmo gráfico, possibilitando uma melhor comparação entre elas, como é exibido na Figura 5.5.

Assim fica claro como os ciclos II-6 e II-7 favorecem o uso de temperaturas mais baixas, enquanto os II-3 e II-4 exigem o uso de temperaturas mais elevadas.

Utilizando o software para a análise estatística dos dados, temos abaixo alguns dos cálculos gerados, entre eles o valor de P. O primeiro conjunto de dados refere-se à variável resposta temperatura máxima de densificação. É possível concluir que, isoladamente, ambos os fatores de entrada tem valor de P igual ou muito próximo a zero, o que expressa que tanto o patamar como a densidade aparente influenciam significativamente essa característica.

Estimated Effects and Coefficients for Tmax (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1197,23	0,5500	2176,62	0,000
Patamar	-22,32	-11,16	0,5500	-20,28	0,000
Dap	-11,14	-5,57	0,5500	-10,12	0,001
Patamar*Dap	3,30	1,65	0,5500	3,00	0,040
Ct Pt		-2,23	1,6501	-1,35	0,248

Estimated Effects and Coefficients for TAA0,5 (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1193,90	2,193	544,40	0,000
Patamar	-24,40	-12,20	2,193	-5,56	0,005
Dap	-19,92	-9,96	2,193	-4,54	0,010
Patamar*Dap	-1,18	-0,59	2,193	-0,27	0,801
Ct Pt		-8,70	6,579	-1,32	0,257

Estimated Effects and Coefficients for ΔT (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,330	2,021	1,65	0,175
Patamar	2,080	1,040	2,021	0,51	0,634
Dap	8,785	4,392	2,021	2,17	0,095
Patamar*Dap	4,475	2,238	2,021	1,11	0,330
Ct Pt		6,470	6,064	1,07	0,346

O mesmo ocorre com a temperatura onde a absorção de água 0,5% é atingida, em que os valores de P também são próximos de zero e, portanto, ambos os fatores são significativos na influência sobre ela.

Em contrapartida, para a diferença entre as temperaturas, ΔT , o P-valor referente ao patamar é muito alto. Assim, a densidade dos corpos a verde manifesta efeito ainda maior que o tempo de patamar sobre esta variável.

Graficamente, a visualização é facilitada e os resultados evidenciam mais claramente as afirmações discutidas anteriormente (Figuras 5.6 a 5.8). Nota-se que quando são apresentados os efeitos principais dos dois fatores de entrada sobre Tmax e TAA0,5, os gráficos geram retas de inclinação elevada para todos os casos.

Porém, para ΔT , a análise gráfica comprova que a influência da densidade dos corpos a verde é mais significativa que o tempo de patamar.

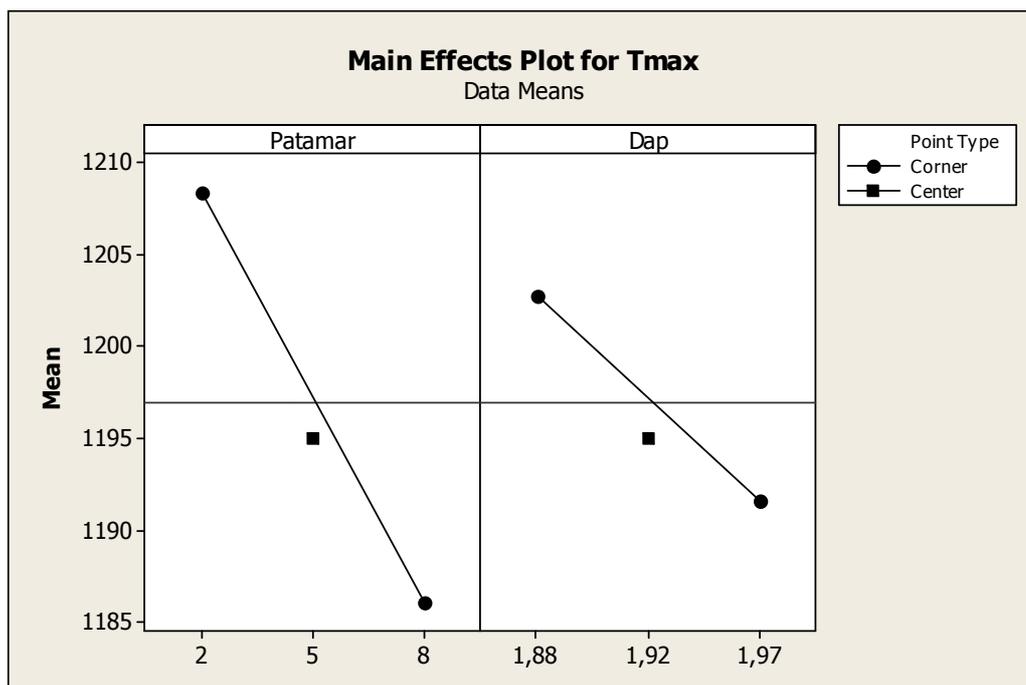


Figura 5.6 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de máxima densidade.

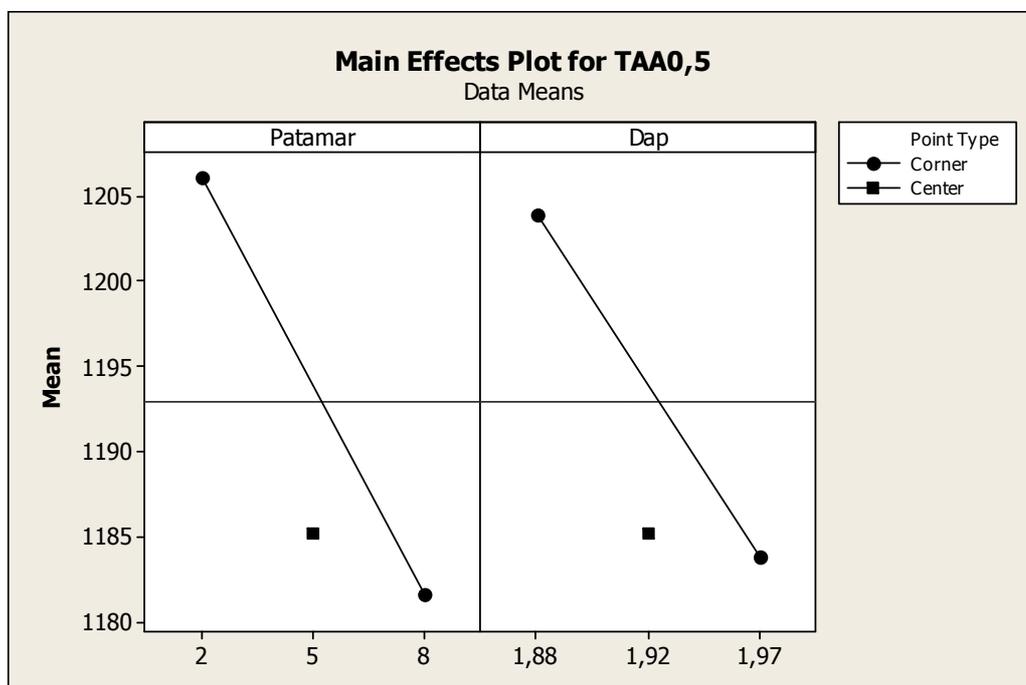


Figura 5.7 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5% (TAA0,5).

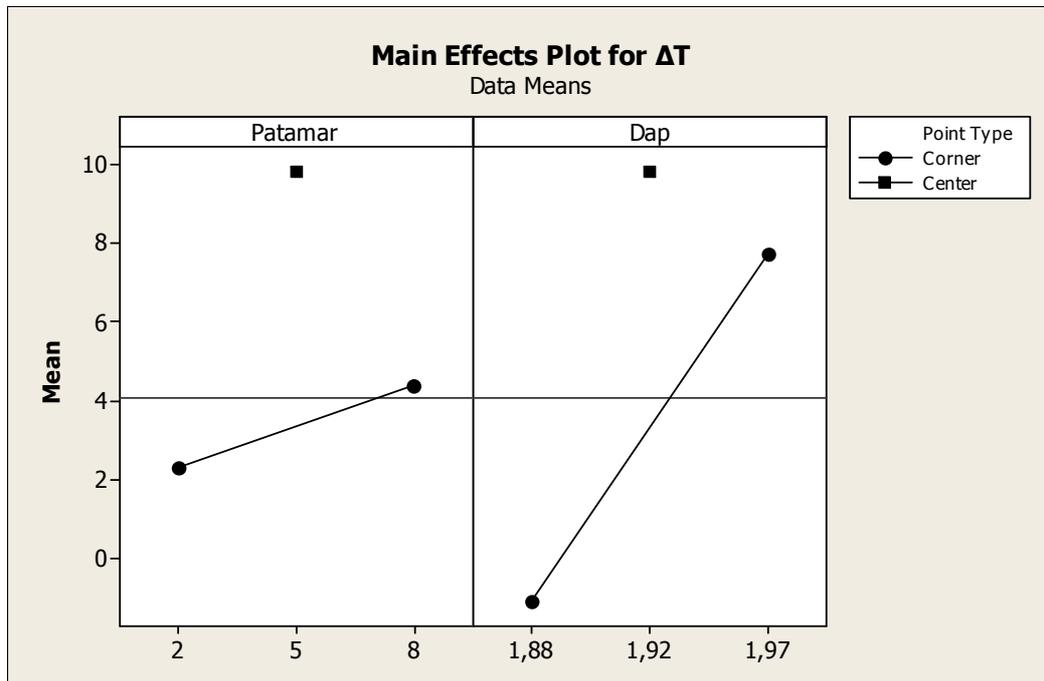


Figura 5.8 Efeito dos fatores de entrada, densidade a verde e tempo de patamar, sobre Temperatura de absorção de água 0,5% (TAA0,5), Temperatura de máxima densidade (Tmaxd) e diferença entre elas (ΔT).

5.3.2 Efeitos sobre a densidade máxima

Apesar de que em todas as condições avaliadas as amostras chegam aos valores estabelecidos de absorção de água, ainda se nota variação significativa entre as densidades aparentes de cada uma após a queima, como evidencia a Figura 5.9 através de um comparativo com todas as curvas apresentadas simultaneamente.

Essa variação é explicada pela porosidade total das peças (Figura 5.10) que ilustram claramente como a densidade final é função da porosidade total e quanto maior a densidade, menor a porosidade. Não poderia ser diferente, uma vez que se trata da mesma massa para todas as amostras.

Lembra-se que, pelas exigências, todas as amostras atingem superfície com porosidade bastante baixa, pois é esta, a porosidade aberta, que a absorção de água consegue avaliar. Logo, o que realmente está influenciando

na diferença final entre as densidades é a porosidade que ficou aprisionada no interior do material, a chamada porosidade fechada, a qual é também a principal responsável pelo fenômeno da sobrequeima, além de estar relacionada a outros problemas como o manchamento.

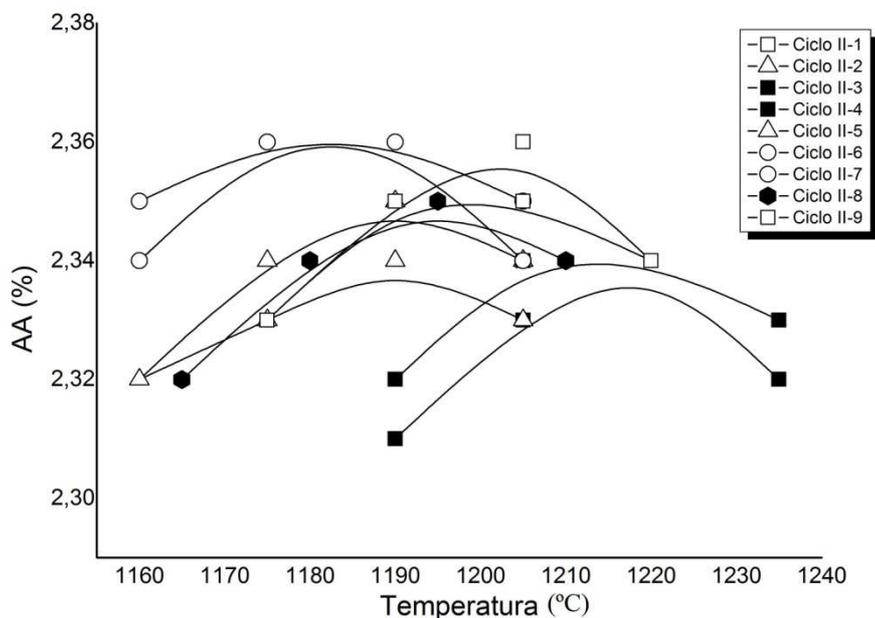


Figura 5.9 Comparação entre as curvas de densidade vs. temperatura de queima para todas as condições de queima da segunda etapa.

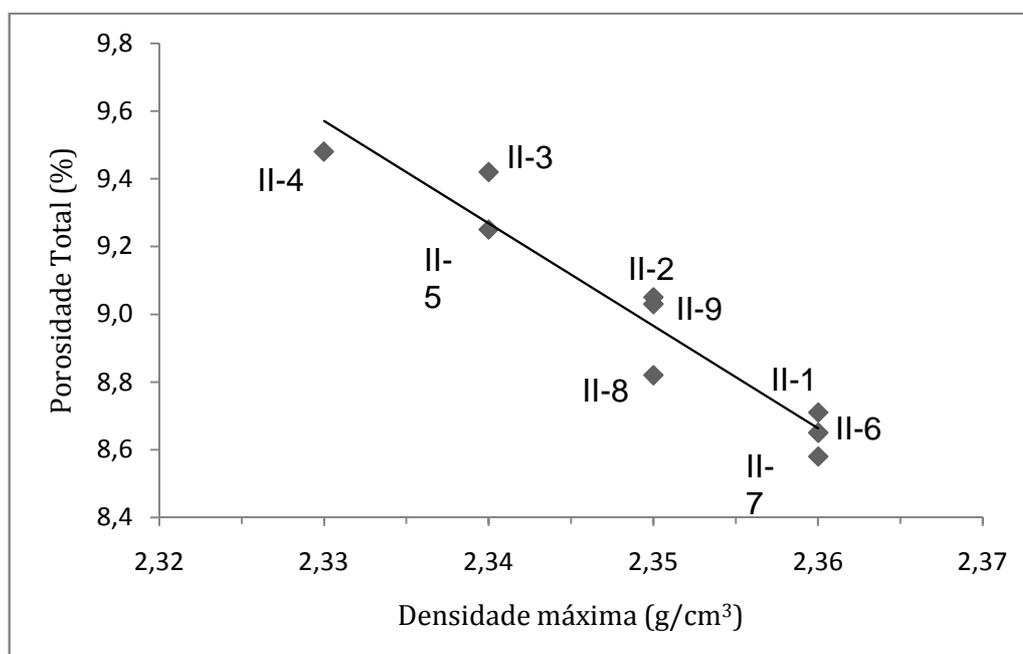


Figura 5.10 Relação entre a densidade máxima atingida com a porosidade total correspondente das amostras na segunda etapa.

Estatisticamente, os resultados indicam que a densidade dos corpos a verde tem maior efeito sobre a densidade dos corpos queimados do que o tempo de patamar. Além disso, não há importante interação entre os fatores, ou seja, eles atuam isoladamente (Figura 5.11).

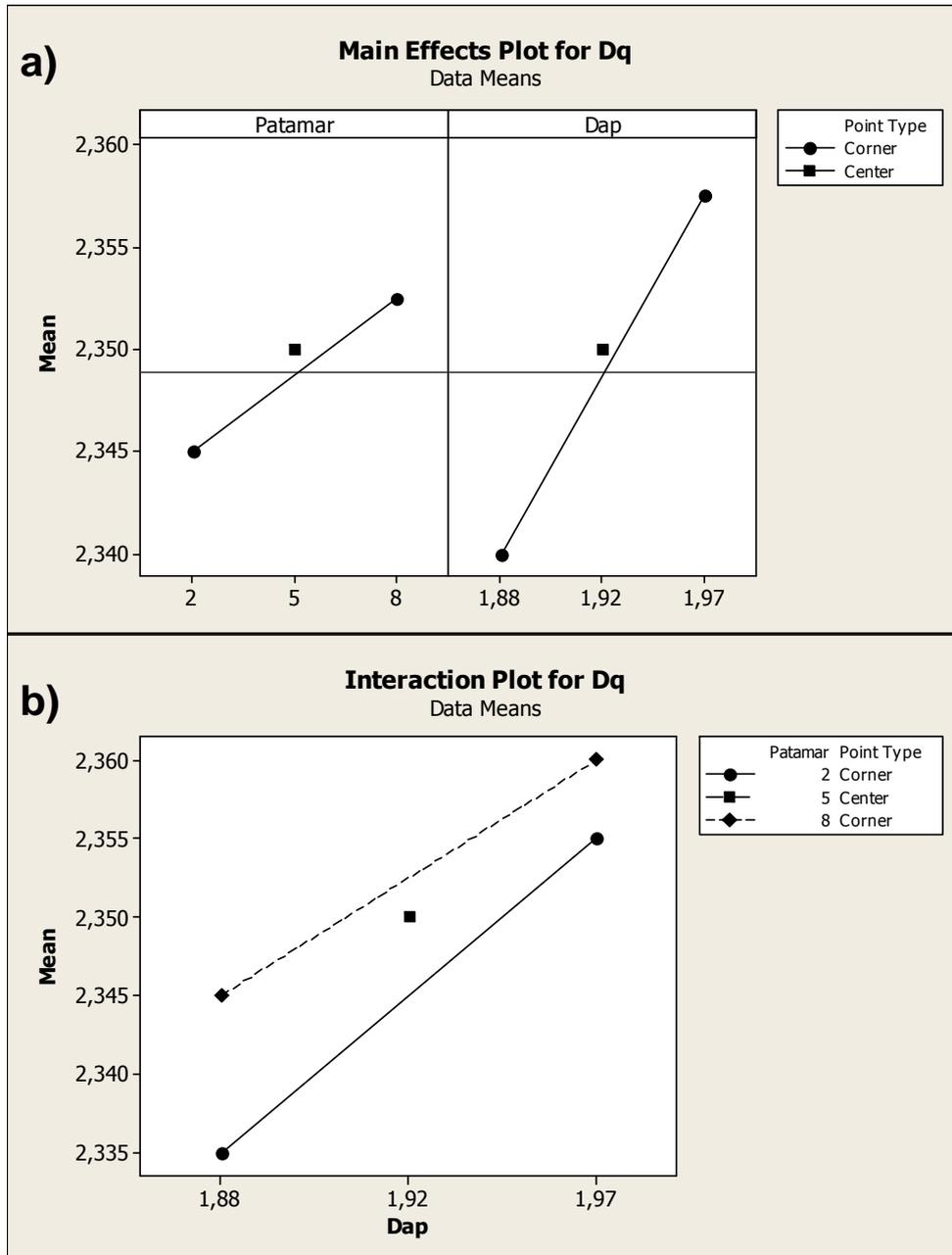


Figura 5.11 Influência dos fatores de entrada sobre a densidade máxima na primeira etapa. a) Efeitos principais e b) Interação entre os fatores.

Isso sugere que a porosidade gerada durante a conformação das peças é fator primordial e impõe efeitos que, muitas vezes, a queima não é capaz de corrigir efetivamente ou exigirão ciclos mais cuidadosos. Na Figura 5.11(b), verificamos que a densidade inicial de $1,88 \text{ g/cm}^3$, mesmo quando associada ao maior patamar, gera densidade após a queima abaixo daquela gerada por densidade inicial de $1,97 \text{ g/cm}^3$ e patamar curto.

Da mesma maneira, acontece para os efeitos sobre a porosidade total, ϵ (Figura 5.12), a densidade a verde é mais significativa.

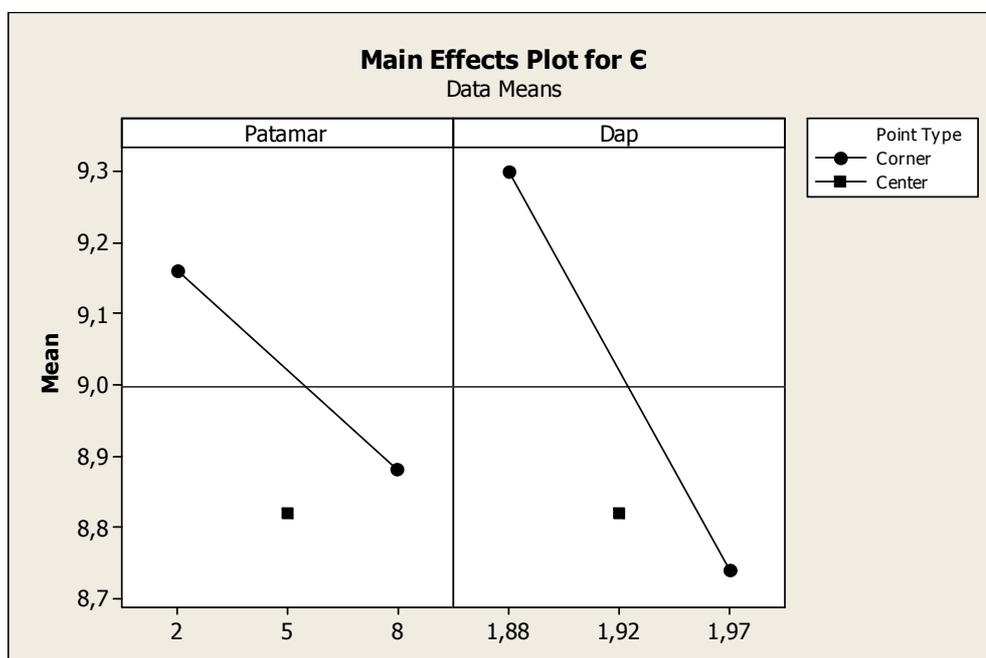


Figura 5.12 Efeito dos fatores de entrada sobre a porosidade total.

5.3.3 Heterogeneidade das peças

Em face dos resultados anteriores, o que se percebe é que o comportamento das amostras, explicitado pela absorção de água, apresenta uma visão limitada, uma vez que analisa apenas a porosidade aberta e desconsidera os demais parâmetros microestruturais das peças.

Assim, muitas vezes, o que acontece no interior das peças não condiz com o comportamento da superfície, o que nos atenta para a questão da

heterogeneidade durante a sinterização. Ainda que os porcelanatos possam parecer produtos simples e de pequena espessura, a aceleração dos ciclos de queima tem dificultado a distribuição do calor dentro do forno.

A fim de observar melhor essas possíveis diferenças entre interior e superfície, foram realizadas imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura de corte transversal de uma das amostras do ciclo II-4, queimada a 1220°C. Esta amostra foi escolhida por ter sido submetida a condições que geraram inversão das curvas.

Bem próximo à superfície existe menor volume de poros e eles são, de maneira geral, menores do que aqueles encontrados no interior do material, ademais, no interior eles parecem aparecer em maior quantidade (Figura 5.13). Apesar disso, não se pode dizer que a superfície esteja totalmente vitrificada, caracterizando a absorção de água ainda maior que zero. Mas o interior bastante poroso, associado às elevadas temperaturas que o ciclo mais rápido exige, é fator determinante para o desenvolvimento do fenômeno de sobrequeima.

Esses resultados só comprovam como a aceleração dos ciclos de queima contribui para a evolução heterogênea da microestrutura dentro de uma peça. Isso porque a temperatura do forno não é capaz de chegar ao interior do material assim como atinge à superfície, causando um gradiente de temperatura, muitas vezes bastante elevado.

Por conta da heterogeneidade, vale ressaltar que altas densidades iniciais, além de contribuírem para a minimização do fenômeno de sobrequeima, também estão diretamente relacionadas com a desgaseificação do material e o aparecimento de coração negro [24]. Portanto, a densidade a verde deve ser avaliada com critério, buscando compatibilizá-la com os dois processos, a fim de evitar os defeitos de fabricação relacionados com a dificuldade de desgaseificação.

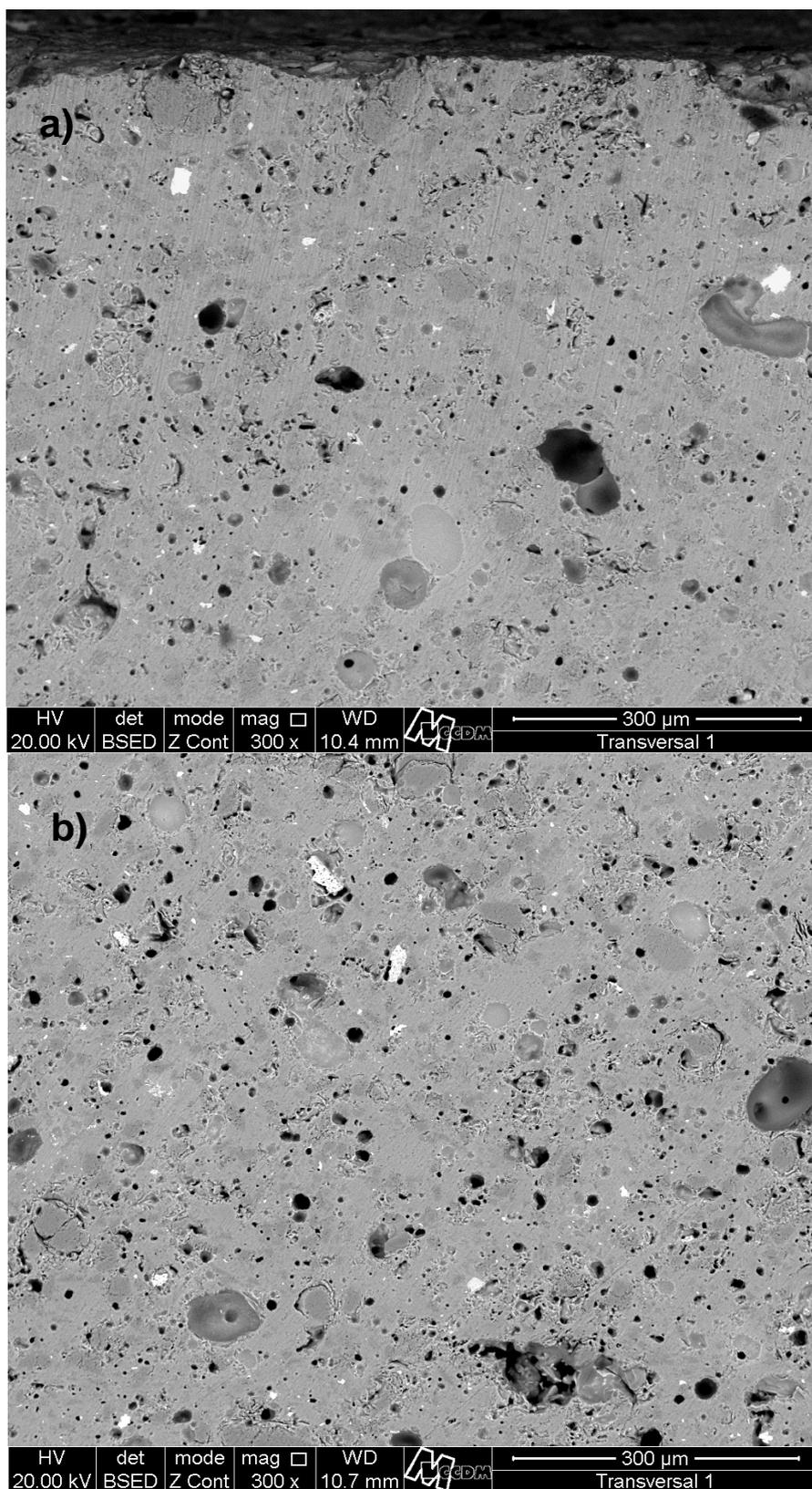


Figura 5.13 Imagens transversais de uma amostra do ciclo II-4 (MEV); a) superfície; b) interior

Bem próximo à superfície existe menor volume de poros e eles são, de maneira geral, menores do que aqueles encontrados no interior do material, ademais, no interior eles parecem aparecer em maior quantidade (Figura 5.13). Apesar disso, não se pode dizer que a superfície esteja totalmente vitrificada, caracterizando a absorção de água ainda maior que zero. Mas o interior bastante poroso, associado às elevadas temperaturas que o ciclo mais rápido exige, é fator determinante para o desenvolvimento do fenômeno de sobrequeima.

Esses resultados só comprovam como a aceleração dos ciclos de queima contribui para a evolução heterogênea da microestrutura dentro de uma peça. Isso porque a temperatura do forno não atinge o interior do material com a mesma velocidade que chega à superfície, causando um gradiente de temperatura, muitas vezes bastante elevado.

Por conta da heterogeneidade, vale ressaltar que altas densidades iniciais, além de contribuírem para a minimização do fenômeno de sobrequeima, também estão diretamente relacionadas com a desgaseificação do material e o aparecimento de coração negro [24]. Portanto, a densidade a verde deve ser avaliada com critério, buscando compatibilizá-la com os dois processos, a fim de evitar os defeitos de fabricação relacionados com a dificuldade de desgaseificação.

5.4 Conclusões preliminares

- Tanto o tempo de patamar na temperatura de queima quanto a densidade a verde apresentam influência significativa nas temperaturas analisadas;
- Já a distância entre estas duas temperaturas é influenciada mais expressivamente pela densidade dos corpos à verde.
- O uso de tempos muito curtos de patamar na zona de queima e densidades iniciais pequenas implicam na necessidade de temperaturas de queima mais elevadas e intervalos muito pequenos entre a temperatura de máxima densificação e a temperatura necessária para

se atingir a especificação de absorção de água dos porcelanatos esmaltados.

- As imagens de MEV revelam que a evolução da microestrutura, principalmente da porosidade, é distinta na superfície e no interior das peças, evidenciando o gradiente de temperatura gerado dentro do próprio produto durante a queima acelerada.

6 CONCLUSÕES FINAIS

- Ciclos rápidos implicam em necessidade de uso de temperaturas mais altas para se atingir as especificações exigidas de absorção de água em porcelanatos, assim como densidade dos corpos a verde reduzidas, uma vez que geram uma microestrutura inicial mais porosa.
- A associação de tempos muito curtos de patamar na zona de queima com densidades iniciais pequenas tendem a provocar a inversão das curvas de absorção de água e retração linear. Dessa maneira, favorecem o aparecimento do fenômeno de sobrequeima antes mesmo de se atingir a absorção para porcelanatos, especificada por norma.
- O desenvolvimento da microestrutura se dá de maneira heterogênea, assim, a inserção de maior porosidade através de densidade inicial menor e o uso de ciclos de queima mais rápidos tendem a acelerar o isolamento dos poros, gerando grande volume de porosidade fechada, principal responsável pelo desenvolvimento da sobrequeima.
- Em contrapartida, a aceleração do ciclo de queima contribui para a redução da deformação pirolástica, não dando tempo suficiente para o escoamento das fases líquidas em altas temperaturas.
- Para evitar a sobrequeima, duas principais saídas são apontadas:
 - Aumentar a densidade da peça antes da queima
 - Planejar o desenho de curvas de queima com patamares mais longos, ainda que o pré-aquecimento seja acelerado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/>
- [2] HECK, C. Gres Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 01, n. 04/05, p. 21–24, 1996.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15463: Placas cerâmicas para Revestimento - Porcelanato. Rio de Janeiro: ABNT, 2013. 11p.
- [4] ALVES, H.J.; MINUSSI, F.B.; et al. Porosidade Susceptível ao Manchamento em Porcelanato Polido. **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 1, p. 21–26, 2009.
- [5] ZAUBERAS, R.T. **Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para porcelanato**. São Carlos: UFSCar, 2005. 258p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [6] MENEGAZZO, A.P.M.; LEMOS, F.L.N.; et al. Grés Porcelanato. Parte I: Uma abordagem Mercadológica. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 7–10, 2000.
- [7] SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; et al. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 831–845, 2010.
- [8] MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J.M.; et al. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1867–1873, 2008.
- [9] BENLLOCH, A.E.; ALBARO, A.; et al. Estudio de pastas de gres para pavimentos. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 20, n. 1, p. 17–24, 1981.
- [10] NORRIS, A.W.; TAYLOR, D.; et al. Range Curves: An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies. **Trans. J. Br. Ceram. Soc.**, v. 78, p. 102–108, 1979.
- [11] SILVA, A.G.P. da; ALVES JÚNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 171–176, 1998.

- [12] SÁNCHEZ, E.; IBÁÑEZ, M.J.; et al. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 13, p. 2533–2540, 2006.
- [13] BARSOUM, M.W. **Fundamentals Of Ceramics**. McGraw-Hill, 1997.
- [14] CARBAJAL, L.; RUBIO-MARCOS, F.; et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 4065–4069, 2007.
- [15] RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1995.
- [16] GIBERTONI, C. **Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato**. São Carlos: UFSCar, 2004. 148 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2004.
- [17] DONDI, M.; RAIMONDO, M.; et al. Sintering Mechanisms of Porcelain Stoneware Tiles. **Science And Technology**, n. Janeiro, p. 2–8, 2004.
- [18] NORTON, F.H. **Cerámica Fina: tecnología y aplicaciones**. Barcelona: Ediciones Omega, 1975. 505 p.
- [19] MERCURIO, V.; BOHNSACK, D.A. Understanding Ceramic Material Behavior During Rapid Heat Treatments. **Ceramic Industry**, v. 164, n. 6, p. 29, 2014.
- [20] FERRER, S.; MEZQUITA, A.; et al. Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 28–39, 2015.
- [21] IBAÑEZ, A.; SANDOVAL, F. La cocción rápida. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 35, n. 6, p. 433–438, 1996.
- [22] BIFFI, G.; BONAVENTURA, O. La monococción rápida porosa en pasta blanca. **Técnica Cerámica**, v. 113, 1983.
- [23] COLEMAN, D.E.; MONTEGOMERY, D.C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, v. 35, n. 1, 1993.

[24] DAMIANI, J.C.; PEREZ, F.; et al. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos : Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 12–16, 2001.