

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

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FUNDENTES ALTERNATIVOS AO
FELDSPATO EM COMPOSIÇÕES DE PORCELANATO**

José Augusto Baucia Júnior

**SÃO CARLOS
2010**

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

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE FUNDENTES ALTERNATIVOS AO
FELDSPATO EM COMPOSIÇÕES DE PORCELANATO**

José Augusto Baucia Júnior

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS

2010

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

B337eu

Baucia Júnior, José Augusto.

Estudo da utilização de fundentes alternativos ao feldspato em composições de porcelanato / José Augusto Baucia Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
123 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Porcelanato. 2. Revestimento cerâmico. 3. Fundente. 4. Feldspato. 5. Nefelina. 6. Fluxo viscoso. I. Título.

CDD: 666.6 (20ª)

DEDICATÓRIA

A Deus e aos meus pais Rosa Helena Baucia e José Augusto Baucia pela oportunidade, apoio, ajuda e compreensão dados durante todo período em que estive elaborando esta dissertação de mestrado.

À minha sobrinha e afilhada Catharina Helena Baucia Marques como fonte de inspiração na elaboração deste trabalho.

À minha namorada Érica Rodrigues Tognetti, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

VITAE DO CANDIDATO


Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - SP (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

JOSÉ AUGUSTO BAUCIA JÚNIOR

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 DE JANEIRO DE 2010.

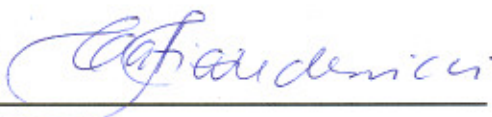
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Orientador

PPG-CEM



Dra. Catia Fredericci

IPT-SP



Prof. Dr. João Baptista Baldo

PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela força nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli pela ajuda, apoio, incentivo e, sobretudo, na confiança depositada na orientação deste trabalho.

Aos meus irmãos Patrícia e Eduardo pelo apoio e preocupação.

Ao meu amigo Shih Yung Yuan pelo apoio durante a elaboração deste trabalho.

À minha namorada Érica Rodrigues Tognetti pela compreensão, ajuda e paciência.

A todos os amigos que me ajudaram de alguma forma nesta etapa da minha vida.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica da UFSCar, sobretudo ao técnico Walter pela ajuda dada nos experimentos desenvolvidos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a elaboração deste trabalho.

RESUMO

O porcelanato tem se destacado no mercado atual de revestimentos cerâmicos, pois apresenta excelentes características técnicas e estéticas. Neste trabalho foram selecionadas matérias-primas cerâmicas tradicionais e adotada uma formulação padrão convencionalmente reportada na literatura, visando à substituição da fase fundente (feldspato) da composição por dois tipos de matérias-primas formadoras de fase líquida em alta temperatura. O objetivo foi avaliar essas matérias-primas como alternativa técnica e de menor custo (30 a 40% menor), uma vez que, em massas de porcelanato, a quantidade de fundente representa aproximadamente 50% do total das matérias-primas utilizadas. A nefelina sienito foi a matéria-prima natural substituta escolhida por pertencer à família dos feldspatóides, que possui características físico-químicas semelhantes ao feldspato, portanto, uma elevada fundência. O segundo fundente foi um material sintético, denominado neste trabalho como fluxo, com características físico-químicas bem diferentes e uma fundência ainda maior. A substituição ao feldspato ocorreu de maneira total e/ou parcial, por meio de combinações entre os fundentes alternativos. As massas foram processadas a partir da mistura de pós, moagem a úmido, secagem, desaglomeração, compactação e queima. Além das curvas de gresificação, técnicas como sedimentometria, dilatometria, ensaio de resistência mecânica à flexão a três pontos, microscopia eletrônica, medidas de deformação piropiástica e difratometria de raios X foram utilizadas para a caracterização dos materiais após queima em diversas temperaturas. Os principais resultados mostraram que, a princípio, é possível a combinação das matérias-primas nefelina e fluxo como material alternativo ao feldspato, pois elas proporcionam a gresificação em temperaturas mais baixas. Composições com ambos fundentes apresentaram baixos valores de absorção de água (<0,1%) e elevada resistência mecânica (45 MPa) quando comparadas a padrão, apesar de maior deformação piropiástica. A presença da nefelina não altera qualitativamente a formação de fases e o fluxo gera novas fases cristalinas em acordo com o diagrama de equilíbrio de fases.

STUDY OF THE USE OF ALTERNATIVE FLUXING AGENTS TO THE FELDSPAR IN PORCELAINIZED STONEWARE TILE COMPOSITIONS

ABSTRACT

The porcelainized stoneware has been outstanding in the current market of ceramic tiles because it offers excellent technical and esthetic features. In this research traditional ceramic raw materials were selected and a standard formulation reported in the literature was adopted, aiming to replace the vitreous phase former (feldspar) from the composition by two fluxing agents at high temperature. The objective was to evaluate these materials as a technical alternative with lower cost (30-40%), since, in the porcelain, the amount of flux former is very large, and represents approximately 50% of all raw materials used. The nepheline syenite was the natural raw material selected to replace the feldspar due to the fact that it belongs to the family of feldspathoids, and has similar physicochemical characteristics, therefore, high fluxing efficiency. The second vitreous phase former was a synthetic material, named flux agent, with physical and chemical characteristics very different from those of the feldspar and even greater fluxing efficiency. The replacement of feldspar occurred in complete and in part, through combinations of the alternative fluxes. The masses were processed from mixing of powders, wet milling, drying, desagglomeration, compaction and firing. In addition to the curves of vitrification, techniques, as sedimentometry, dilatometry, flexure strength test, electron microscopy, piroplastic deformation measurements and X-ray diffraction were used to characterize the material sintered at different temperatures. The most important results show that it is possible to combine nepheline and synthetic flux as alternative material other than feldspar because they promote vitrification at lower temperatures. Compositions with both fluxes showed low values of water absorption (<0.1%) and high mechanical strength (45 MPa) when compared to the standard, despite of the higher piroplastic deformation. The presence of nepheline does not change qualitatively the formation of phases and the flow generates new crystalline phases, in according to phases diagram.

PUBLICAÇÕES

Baucia Jr., J. A.; Koshimizu, L.; Gibertoni, C. e Morelli, M. R. Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato, Cerâmica, 2009 (submetido).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 - Indústria de revestimento cerâmico.....	5
2.1.1 Histórico.....	5
2.1.2 Mercado.....	6
2.2 Porcelanato.....	10
2.2.1 Características gerais.....	12
2.3 Processo de fabricação do porcelanato.....	16
2.3.1 Preparação das massas.....	17
2.3.1.1 Matérias-primas.....	17
2.3.1.2 Preparação da massa “Via Úmida”.....	22
2.3.1.2.1 Características do processo “Via Úmida”.....	23
2.3.1.3 Atomização (spray drying).....	24
2.3.1.4 Prensagem.....	25
2.3.1.5 Secagem e queima.....	27
2.3.1.6 Retifica e polimento.....	32
3 MATERIAIS E METODOS.....	37
3.1 Preparação dos corpos de prova.....	38
3.2 Caracterização das matérias-primas e composições.....	40
3.2.1 Análise Química.....	41
3.2.2 Distribuição de tamanho de partículas.....	41

3.2.3 Análise Dilatométrica	42
3.3 Caracterização das amostras após a queima.....	43
3.3.1 Densidade e porosidade aparente e absorção de água.....	43
3.3.2 Retração Linear (RL).....	44
3.3.3 Determinação da curva de gressificação.....	44
3.3.4 Resistência mecânica a flexão (RMF)	45
3.3.5 Determinação da deformação pirolástica.....	45
3.3.6 Difração de raio X.....	47
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Composição 100% feldspato (ou composição 1).....	49
4.2 Composição 75% feldspato e 25% nefelina (ou composição 2).....	51
4.3 Composição 50% feldspato e 50% nefelina (ou composição 3).....	52
4.4 Composição 25% feldspato e 75% nefelina (ou composição 4).....	54
4.5 Composição 100% feldspato (ou composição 5).....	55
4.6 Composição 75% feldspato e 25% fluxo (ou composição 7).....	57
4.7 Composição 50% feldspato e 50% fluxo (ou composição 8).....	58
4.8 Composição 25% feldspato e 25% fluxo (ou composição 9).....	60
4.9 Composição 100% fluxo (ou composição 10).....	62
4.10 Composição 75% nefelina e 25% fluxo (ou composição 12).....	64
4.11 Composição 50% nefelina e 50% fluxo (ou composição 13).....	65
4.12 Composição 25% nefelina e 75% fluxo (ou composição 14).....	67
4.13 Comparações entre os resultados obtidos para as formulações de diferentes tipos de massas.....	68
4.13.1 Densidade e porosidade aparente.....	69
4.13.2 Resistência mecânica.....	76
4.13.3 Dilatação térmica.....	82
4.13.4 Deformação pirolástica.....	88
4.13.5 Identificação de fases.....	89
4.13.6 Indicativos das composições.....	102
4.13.7 Viabilidade teórica da substituição do feldspato pela nefelina e/ou fluxo	104

5 – CONCLUSÕES.....	109
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
7 - REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A.....	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura segundo a norma ISO 13006.....	12
Tabela 2.2	Especificações para o porcelanato segundo a norma NBR 15463	15
Tabela 2.3	Composições típicas e análises químicas de massas cerâmicas para porcelanato	18
Tabela 2.4	Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima	28
Tabela 3.1	Análises químicas das matérias-primas (% em peso) utilizadas nas composições de porcelanato.....	37
Tabela 3.2	Formulações básicas de porcelanato, onde o fundente feldspato foi substituído inteira e proporcionalmente por nefelina e fluxo, de forma a gerar as diferentes reformulações (% em peso)	40
Tabela 4.1	Composições de porcelanato para diferentes tipos de fundentes (% em peso) e as respectivas temperaturas de queima para obtenção do módulo de resistência mecânica à flexão igual ou superior a 35 MPa com absorção de água inferior a 0,5%	81
Tabela 4.2	Temperatura de início de retração e coeficiente de dilatação térmica para massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de fundentes	87
Tabela 4.3	Valores dos ângulos de deformação piropiástica em função do patamar de queima massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de fundentes	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Evolução da capacidade produtiva do setor de revestimento cerâmico brasileiro entre os anos de 2003 e 2009.....	7
Figura 2.2	Os maiores produtores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2005 e 2008.....	8
Figura 2.3	Principais países exportadores de revestimento cerâmico entre os anos de 2005 e 2008.....	8
Figura 2.4	Principais países consumidores de revestimento cerâmico entre os anos de 2004 e 2007	9
Figura 2.5	Participação brasileira nas importações norte-americanas em 2008.....	10
Figura 2.6	Principais destinos das exportações brasileiras em 2008.....	10
Figura 2.7	Fluxograma do processo produtivo do porcelanato.....	16
Figura 2.8	Vários tipos de <i>Spray Dryer</i> e seus funcionamentos.....	24
Figura 2.9	Imagem de grânulos de massa de porcelanato. (a) Imagem obtida por meio de MEV, escala de 500 μm . (b) Imagem obtida por microscopia ótica, escala de 500 μm	25
Figura 2.10	Gradientes de pressão formados durante a etapa de compactação de pós.....	27
Figura 2.11	Curva de queima típica da fabricação de porcelanato	29
Figura 2.12	Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros.....	31
Figura 2.13	Diagrama esquemático dos estados de sinterização via fase líquida envolvendo mistura de pó, os quais formam um líquido não-reativo no aquecimento, permitindo rearranjo das partículas e densificação por solução-reprecipitação e sinterização do esqueleto sólido	32
Figura 2.14	Possível abertura dos poros na superfície após a etapa de polimento.....	33
Figura 4.1	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 1.....	50

Figura 4.2	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição 1 (100% feldspato).....	50
Figura 4.3	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 2 (75% feldspato e 25% nefelina).....	51
Figura 4.4	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 2 (75% feldspato e 25% nefelina).....	52
Figura 4.5	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina).....	53
Figura 4.6	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina).....	53
Figura 4.7	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 4 (25% feldspato e 75% nefelina).....	54
Figura 4.8	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 4 (25% feldspato e 75% nefelina).....	55
Figura 4.9	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 5 (100% nefelina).....	56
Figura 4.10	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 5 (100% nefelina).....	56
Figura 4.11	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 7 (75% feldspato e 25% fluxo)....	57
Figura 4.12	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 7 (75% feldspato e 25% fluxo).....	58
Figura 4.13	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo)....	59
Figura 4.14	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo).....	60
Figura 4.15	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 9 (25% feldspato e 75% fluxo)....	61

Figura 4.16	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 9 (25% feldspato e 75% fluxo).....	62
Figura 4.17	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 10 (100% fluxo).....	63
Figura 4.18	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 10 (100% fluxo).....	63
Figura 4.19	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 12 (75% nefelina e 25% fluxo)....	64
Figura 4.20	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 12 (75% nefelina e 25% fluxo).....	65
Figura 4.21	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo)....	66
Figura 4.22	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo).....	66
Figura 4.23	Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 14 (25% nefelina e 75% fluxo)....	67
Figura 4.24	Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 14 (25% nefelina e 75% fluxo).....	68
Figura 4.25	Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético(10).....	70
Figura 4.26	Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).....	71
Figura 4.27	Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).....	72

- Figura 4.28 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5)..... 72
- Figura 4.29 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10)..... 73
- Figura 4.30 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10)..... 74
- Figura 4.31 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10)..... 75
- Figura 4.32 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10)..... 75

- Figura 4.33 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10)..... 77
- Figura 4.34 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5)..... 78
- Figura 4.35 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10)..... 79
- Figura 4.36 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10)..... 80
- Figura 4.37 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10)..... 83
- Figura 4.38 Curvas de dilatação térmicas para composições de porcelanato constituídas por diferentes fundentes na mesma proporção: 50% feldspato e 50% nefelina (3); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 50% nefelina e 50% fluxo (13)..... 83

Figura 4.39	Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).....	84
Figura 4.40	Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10).....	85
Figura 4.41	Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10).....	85
Figura 4.42	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200°C.....	90
Figura 4.43	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) Grãos de leucita e (c) EDS do grão de leucita.....	92
Figura 4.44	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% nefelina como material fundente (composição 3) após queima a 1200°C.....	92

Figura 4.45	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% nefelina como material fundente (composição 3) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) nucleação de mulita e (c) EDS do grão de mulita.....	93
Figura 4.46	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200°C.....	94
Figura 4.47	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral e (b) Porosidade fechada.....	94
Figura 4.48	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% fluxo como material fundente (composição 8) após queima a 1200°C.....	95
Figura 4.49	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% fluxo como material fundente (composição 8) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) nucleação de anortita, (c) folhas de talco e (d) EDS da folha de talco.....	97
Figura 4.50	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200°C.....	98

Figura 4.51	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) Grãos de anortita e (c) EDS do grão de anortita.....	99
Figura 4.52	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% nefelina com 50% fluxo como material fundente (composição 13) após queima a 1200°C..	100
Figura 4.53	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% nefelina com 50% fluxo como material fundente (composição 13) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) grão de quartzo e (c) EDS do grão de quartzo.....	101
Figura 4.54	Localização no diagrama ternário $Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O$ das composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5), compreendidas no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco).....	105
Figura 4.55	Localização no diagrama ternário $Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O$ das composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10), compreendidas no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco).....	106

- Figura 4.56 Localização no diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O das composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10), compreendidas no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco)..... 107
- Figura 4.57 Localização no diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO da composição de porcelanato constituída por 100% fluxo (10), compreendida no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco)..... 108

SIMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Distância entre plano de deformação pirolástica
AA	Absorção de água
B	Largura do corpo de prova
C	Distância deformada
D	Ordem interplanar
DA	Densidade aparente
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia dispersiva de energia por raios X
H	Espessura do corpo de prova
I/I_0	Intensidade relativa da luz transmitida
L	Distância entre os apoios
L_0	Comprimento do corpo seco
L_1	Comprimento do corpo queimado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_I	Massa da amostra imersa
M_S	Massa da amostra seca
M_u	Massa da amostra úmida
N	Número inteiro correspondendo à ordem de difração
P	Carga de ruptura
PA	Porosidade aparente
PF	Perda ao fogo
RL	Retração linear
α	Coefficiente de dilatação térmica
δ	Ângulo de deformação pirolástica
θ	Ângulo de incidência

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica vem sendo utilizada pelo homem desde os primórdios de sua existência como objeto de uso diário. Nesta classe de materiais, os revestimentos cerâmicos têm se destacado não só pelas características técnicas e funcionais, mas pelo seu efeito estético na decoração de ambientes.

A produção de revestimento cerâmico aumenta no mundo todo, não sendo diferente no Brasil, que já apresenta uma capacidade produtiva que supera seu consumo interno. Dentre os vários tipos de revestimentos fabricados pode-se destacar o porcelanato, produto que teve sua origem no antigo “clinker” alemão, sendo sua produção retomada na Itália nos anos 60.

Sua escolha ocorre não só por este produto apresentar excelentes características estéticas, mas também por apresentar ótimas características técnicas tais como: baixa absorção de água, elevada resistência mecânica, alta resistência ao ataque químico, ao manchamento, ao congelamento, entre outras, o que permite sua utilização em uma vasta faixa de ambientes.

A produção é realizada por meio da utilização de matérias-primas convencionais da indústria cerâmica, tais como argilas, caulim, quartzo e feldspato, necessitando, porém de uma alta pureza e alta homogeneidade. Para tanto, é utilizado o processo de moagem via “úmida” que, mesmo tendo um custo maior na preparação da suspensão (barbotina), apresenta um melhor controle das variáveis do processo, sendo possível, então, uma maior uniformidade e uma melhor reprodutibilidade das características do produto acabado.

Embora o processo de fabricação seja bem controlado, a necessidade de utilização de uma grande quantidade de feldspato na massa e seu alto custo se tornou um dos principais empecilhos para a diminuição do preço do produto acabado.

Na tentativa da redução dos custos de produção do porcelanato sem, no entanto, perder suas características técnicas que o fizeram um produto de alto desempenho, centros de pesquisa e indústrias, conjuntamente, têm tentado encontrar uma matéria-prima alternativa que possa substituir total ou parcialmente o feldspato.

A literatura técnico-científica é escassa em metodologias para definição de formulações em revestimentos cerâmicos, e os trabalhos mais recentes sobre formulações para porcelanato apontam a necessidade de mais estudos sobre a influência das características dos constituintes das massas nas características finais.

Diversos trabalhos destacam uma provável insuficiência do setor mineiro brasileiro em atender a demanda futura por fundentes, sendo quase certo um aumento no volume de importação desta matéria-prima em curto prazo. Este quadro tende a se agravar com a instalação de novas fábricas de porcelanato, impulsionadas pelo crescimento no setor da construção civil.

No entanto, a simples substituição do feldspato por outro tipo qualquer de fundente, que possa satisfazer a exigência de um valor de absorção de água inferior a 0,5% não é a ação mais relevante. As matérias-primas utilizadas nas novas formulações de massas, além de alto grau de brancura, devem ser semelhantes ou se comportarem similarmente ao feldspato, evitando-se alterações drásticas no processamento, e manter as características técnicas e estéticas. Para isto, é preciso a obtenção de uma microestrutura apropriada no revestimento queimado.

A microestrutura a ser desenvolvida, deve ser praticamente livre de porosidade aparente, com poucos poros fechados e isolados. A fração sólida, que consiste de uma matriz vítrea (que assegura a redução da porosidade, em um ciclo de queima rápido com temperaturas relativamente baixas), deve conter fases cristalinas suficientes para aumentar as propriedades da matriz.

Desta maneira, a viscosidade da fase líquida exerce um papel decisivo na determinação da taxa de densificação do processo, da dissolução da fase cristalina e da devitrificação de novas fases. Em temperaturas mais altas, a proporção da fase líquida aumenta enquanto a viscosidade diminui (normalmente influenciada pelo teor e tipo de álcalis), impossibilitando a remoção dos poros com tamanhos maiores, além de causar a deformação pirolástica. Assim, todo cuidado na escolha das matérias-primas deve ser tomado, no que se refere à composição dos seus óxidos fundentes.

Neste âmbito, a motivação desta dissertação foi o estudo da utilização de fundentes alternativos ao feldspato em massas de porcelanato. Ênfase foi dada à escolha das materiais-primas substitutas. Foram selecionados dois materiais. Uma matéria-prima natural muito utilizada na indústria vidreira, a Nefelina, que é um feldspatóide e possui características físico-químicas muito próximas às características do feldspato potássico, e um segundo material, vítreo, elaborado em laboratório e denominado fluxo, com características físico-químicas diferenciadas, sobretudo no teor e tipo de álcalis presentes. Por meio de composições baseadas em uma composição padrão da literatura, prepararam-se massas com a substituição total e parcial do feldspato, verificando o efeito causado na gresificação, nas características cerâmicas finais, na formação de fases e no desenvolvimento microestrutural.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Uma breve revisão bibliográfica enfatiza o setor de revestimentos cerâmicos, o produto porcelanato, as suas principais características técnicas, matérias-primas e processo de fabricação.

2.1 Indústria de revestimento cerâmico

Além de um breve histórico, este tópico apresenta dados do mercado do setor de revestimento cerâmico, com destaque para o Brasil, pela importância que este país representa neste segmento no cenário mundial.

2.1.1 Histórico

A maioria das cerâmicas consiste em compostos que são formados entre elementos metálicos e elementos não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas com alguma natureza covalente. O termo “cerâmico” vem da palavra grega “κέραμος” (keramikos), que significa “algo queimado”, e mais especificamente Keramos (argila queimada), indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas por meio de um processo de tratamento térmico [1, 2].

A cerâmica vem sendo utilizada há mais de 8.000 anos, datado por descobertas de sítios arqueológicos no Japão sendo, portanto, a mais antiga das indústrias que se tem notícia [3].

A cerâmica teve seu início quando o homem utilizou o barro endurecido pelo fogo para substituir materiais como a pedra trabalhada, madeira e vasilhas feitas de certos frutos e, com o passar do tempo, cada cultura desenvolveu um estilo próprio, evoluindo e aprimorando-se, a ponto de ser possível identificar cada cultura por meio do estudo de seus produtos.

Como exemplo, podemos citar a produção chinesa que, desde aproximadamente 2000 a.C., com a utilização de um pó fino e branco, hoje conhecido como caulim, iniciou a fabricação de vasos translúcidos e leves, dando início, então, ao que chamamos hoje de porcelana. Porém, este novo material não teve sua presença notada até o século XVIII, quando a cerâmica, por meio do uso da porcelana, alcançara níveis de sofisticação [3].

As primeiras cerâmicas para revestimento arquitetônico só surgiram por volta de 500 A.C., permanecendo por vários séculos como materiais de uso restrito devido ao alto custo [3].

O revestimento cerâmico foi introduzido na Espanha através da invasão árabe, difundindo-se, posteriormente, por toda a Europa e, desde então, tem sido cada vez mais utilizado como material de decoração de ambientes, sejam residenciais, comerciais ou industriais [3]. A sua aplicação em ambientes hospitalares se deve mais particularmente à higienização (facilidade de limpeza).

2.1.2 Mercado

O crescente desenvolvimento mundial dos materiais cerâmicos nas últimas décadas fez com que o conhecimento científico e tecnológico se tornasse cada vez mais necessário na área. A competitividade entre os fabricantes cerâmicos exige que estes busquem minimizar seus custos de produção, sem que prejudiquem seus padrões de qualidade e atendam normas propostas pelos órgãos nacionais e internacionais de controle de qualidade [4].

Atualmente, devido a uma significativa evolução tecnológica no setor de revestimentos cerâmicos como, por exemplo, o desenvolvimento e implementação de novos equipamentos, o setor apresenta um grande crescimento, chegando a uma produção de aproximadamente 6,3 bilhões de m²/ano [3, 5].

A concentração geográfica de empresas é característica da indústria de placas cerâmicas de revestimento. Dois dos países líderes, Itália e Espanha,

têm produção concentrada nas regiões de Sassuolo e Castellón, respectivamente. A estratégia competitiva dessas regiões baseia-se em *design*, qualidade e marca [3].

No Brasil, o setor de revestimento cerâmico é constituído por 94 empresas com 117 plantas industriais instaladas em 18 estados brasileiros, com uma maior concentração nos estados de São Paulo e Santa Catarina, sendo um grande gerador de empregos, com mais de 25 mil postos de trabalho diretos, e em torno de 250 mil indiretos, apresentando somente no Brasil, uma produção de 713,4 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 781 milhões de metros quadrados, com a estimativa de se atingir, no ano de 2009, cerca de 785 milhões de m^2 , como demonstrado na Figura 2.1 [3, 5, 6].



Figura 2.1 Evolução da capacidade produtiva do setor de revestimento cerâmico brasileiro entre os anos de 2003 e 2009 [3].

A produção mundial de revestimento cerâmico está concentrada em cinco países: China, Espanha, Brasil, Itália e Índia, como apresentado na Figura 2.2. O Brasil apresenta um elevado potencial produtivo no cenário mundial ocupando a segunda posição, logo atrás de China, já superando a produção italiana (um dos berços da produção de revestimento cerâmico).

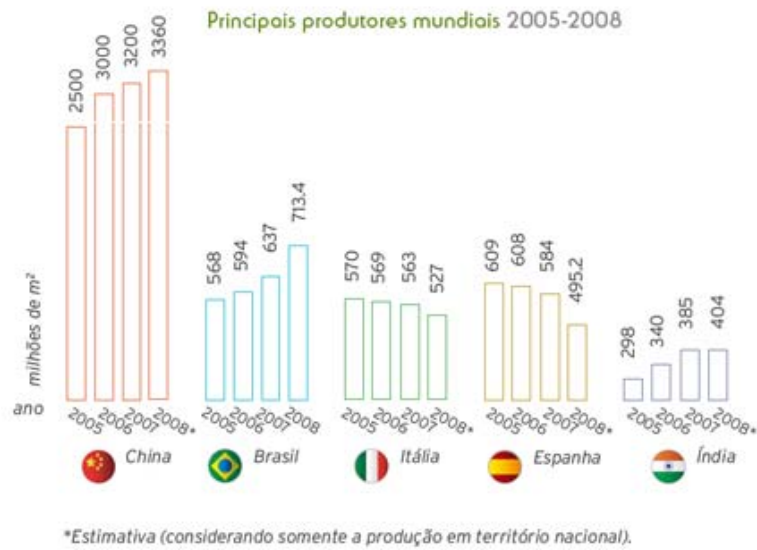


Figura 2.2 Os maiores produtores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2005 e 2008 [3].

Embora apresente todo esse potencial produtivo, o Brasil exporta apenas 12% de sua produção, valores muito baixos se comparados a países como Itália e Espanha. Os dados dos maiores exportadores estão mostrados na Figura 2.3.

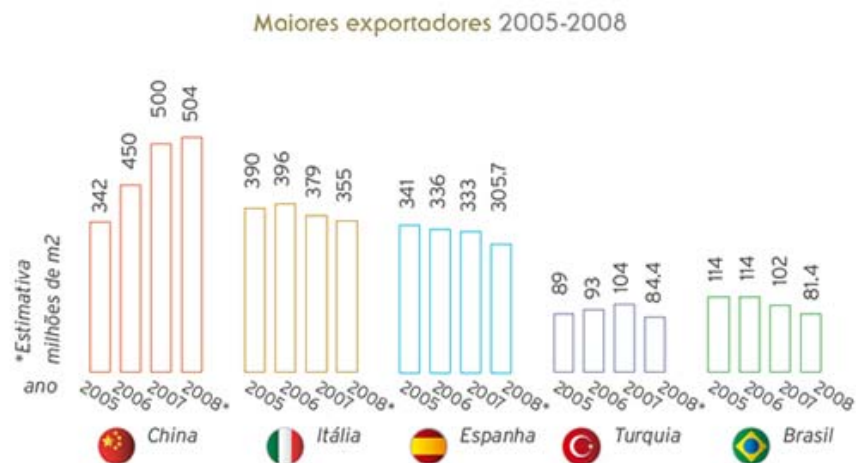


Figura 2.3: Principais países exportadores de revestimento cerâmico entre os anos de 2005 e 2008 [3].

O Brasil, apesar de apresentar uma baixa exportação de seus produtos de revestimento cerâmico, apresenta o segundo maior mercado consumidor com cerca de 605,4 milhões de m²/ano estando somente atrás da China e seguido por Índia, Espanha, Estados Unidos (Figura 2.4).

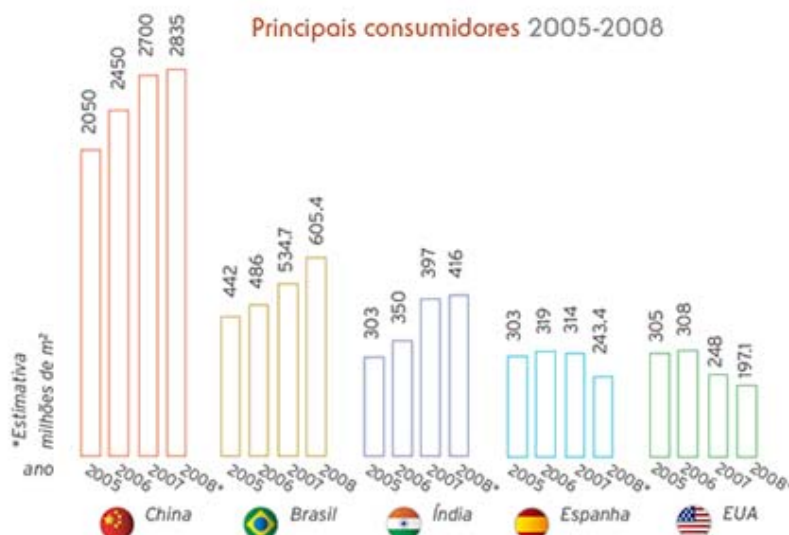


Figura 2.4: Principais países consumidores de revestimento cerâmico entre os anos de 2004 e 2007 [3].

Os Estados Unidos se apresentam como quinto maior consumidor de revestimentos cerâmicos, sendo que a maior parte de seu consumo advém de produtos importados dos grandes países produtores, sendo o Brasil seu quarto principal fornecedor.

Das compras externas norte americanas, cerca de 9,7% são de importações do Brasil (Figura 2.5), sendo, portanto, a América do Norte o terceiro maior consumidor dos revestimentos cerâmicos brasileiros estando somente atrás da América do Sul, e praticamente empatado com a América Central, como pode ser visto na representação da Figura 2.6 [3], para dados do ano de 2008.

Participação brasileira nas importações norte-americanas

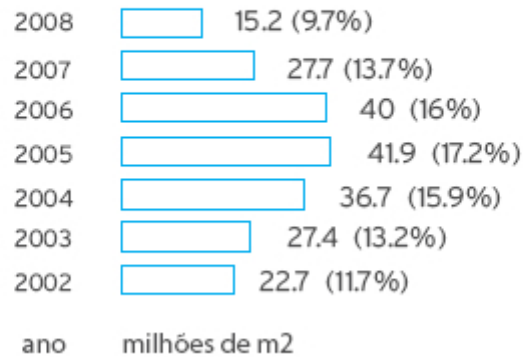


Figura 2.5: Participação brasileira nas importações norte-americanas em 2008 [3].



Figura 2.6: Principais destinos das exportações brasileiras em 2008 [3].

2.2 Porcelanato

Dentro do grupo de cerâmicas para revestimento encontra-se o porcelanato, conhecido também como grês porcelanato, ou ainda chamado de granito cerâmico, ou grês fino porcelanato [2, 6, 7, 8]. Esta nomenclatura se deve ao fato de que grês porcelanato é derivado de “gres”, que denomina

materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma matriz vítrea predominante, e “porcellanato”, termo que se refere às características técnicas deste produto similares a da porcelana [7, 8, 9, 10, 11].

Os corpos de grês porcelanato são comumente constituídos de, aproximadamente, 55-65% de uma matriz vítrea, 20-25% de quartzo e 12-16% de mulita [12].

No entanto, atualmente, a partir da norma NBR 15463 – Norma Brasileira de Porcelanato, todas as denominações foram simplificadas e adotadas simplesmente pela palavra porcelanato [13].

O porcelanato é a tendência atual em produto cerâmico para revestimento que apresenta características técnicas e estéticas distintas das demais cerâmicas esmaltadas tradicionais [2, 6].

O surgimento do porcelanato teve sua inspiração em um produto rústico existente na Alemanha e que foi retomado na Itália nos anos 60, chamado “clinker”, que já apresentava uma elevada resistência ao desgaste, além de uma alta impermeabilidade e resistência ao gelo. Este produto era utilizado, por exemplo, como revestimento de bancadas de laboratórios químicos, e obtido por meio do processo de conformação plástica [7, 10].

O porcelanato propriamente dito surgiu no distrito de Sassuolo, na Itália, nos anos 70, graças ao pioneirismo de algumas empresas que visualizaram o potencial comercial deste produto, enquanto que a maioria das empresas desta época preparava suas instalações para processar massas brancas em detrimento das vermelhas [7, 9, 11, 14].

No início de sua fabricação, o porcelanato era produzido a uma temperatura de 1200°C em longos períodos que variavam de 40 à 50 horas sendo, portanto, um processo extremamente lento. Entre 1970 e 1980, com o contínuo desenvolvimento da tecnologia, conseguiu-se diminuir os ciclos de queima a valores muito menores por meio da alteração da formulação deste produto, sendo possível chegar, dependendo do formato, a valores da ordem de 35 a 90 minutos. Esse novo ciclo de queima tornou-se próximo aos

encontrados em revestimentos cerâmicos tradicionais, que apresentam sua temperatura de queima variando de 1180°C a 1250°C [7, 10, 15].

Com a substituição dos antigos fornos a túnel por modernos fornos a rolo e a utilização de prensas cada vez mais potentes (prensas hidráulicas), peças dos mais variados tipos e tamanhos puderam ser fabricadas e, desde então, o porcelanato se apresenta como um produto altamente competitivo e versátil, podendo atingir vários setores e diferentes aplicações, atendendo tanto as características estéticas, como as características técnicas [10, 14].

2.2.1 Características gerais

Os revestimentos cerâmicos são classificados segundo algumas propriedades, como a absorção de água que está diretamente ligada ao módulo de resistência à flexão e carga de ruptura. Esta classificação é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura segundo a norma ISO 13006 [16].

Produto	ISO 13006	Absorção de água (%)	Módulo de Resistência (N/mm²)	Carga de Ruptura (N)
Grês Porcelanato	Bla	0 a 0,5	35	1300
Grês	Blb	0,5 a 3	30	1100
Semi-grês	Blla	3 a 6	22	1000
Semi-poroso	Bllb	6 a 10	18	800
Poroso	Blll	>10	15	600

As informações sobre o módulo de resistência, bem como de carga de ruptura são referentes à norma ISO 13006 [16]. Porém, com a finalidade de elevar a qualidade dos produtos disponíveis no mercado, o Brasil, no ano de 2007, foi pioneiro na implementação de uma norma específica para o porcelanato, a NBR 15463 [17], tornando mais exigente as características necessárias para a utilização do termo porcelanato. Estes valores estão representados na Tabela 2.2.

Devido às suas características, o porcelanato é motivo de atenção tanto de fabricantes nacionais e internacionais quanto da comunidade científica, que procuram otimizar suas propriedades a fim de que, mesmo sendo constituído por matérias-primas essencialmente naturais, possa apresentar um desempenho comparável ao das cerâmicas técnicas, cujas tecnologias empregadas na fabricação são bem mais sofisticadas [18].

O porcelanato se apresenta como um dos melhores materiais cerâmicos para pavimentação, substituindo com vantagens as pedras naturais, de concreto, revestimentos de madeira, e outros [2]. Algumas características importantes que justificam essa vantagem são:

- Absorção de água: O alto grau de gresificação devido ao desenvolvimento de uma grande quantidade de fase líquida, durante o processo de queima a altas temperaturas, resulta num produto muito compacto, com baixa porosidade aberta e valores de absorção de água abaixo de 0,5%.
- Resistência ao gelo: A baixa absorção de água apresentada pelo porcelanato, devido a sua baixa porosidade, mostra uma boa resistência ao gelo. Isto porque a baixa porosidade não permite a absorção de grande volume de água, o que, em ambientes de baixa temperatura, onde se torna possível à formação de gelo, pode gerar tensões internas devido à expansão volumétrica, podendo conseqüentemente, causar a ruptura da peça.

- Resistência à abrasão: A homogeneidade estrutural em toda a espessura da peça apresentada pelo porcelanato favorece a aplicação deste tipo de piso em ambientes que apresentam um alto tráfego, onde a resistência à abrasão deve ser muito elevada, mantendo a estética do produto e aumentando a durabilidade do revestimento.
- Resistência ao ataque químico: O porcelanato, como todo material cerâmico, apresenta uma inércia química devido ao efeito do processo de queima, diferentemente das pedras naturais que reagem visivelmente sob a ação de ácidos. É válido ainda ressaltar que o porcelanato, por possuir alta compactação, apresenta os melhores requisitos ao ataque químico dentre todas as placas cerâmicas. E este é um dos motivos pelos quais estas placas são comumente utilizadas em bancadas de laboratórios e em pisos de banheiros.
- Dilatação térmica: A presença de uma elevada quantidade de fase vítrea (em torno de 50%) incrementa o valor intrínseco do coeficiente de dilatação térmica, que é de aproximadamente $7 - 7,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o porcelanato. Este valor não é muito diferente para os materiais porosos, que apresentam o coeficiente de dilatação entre $6-7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O aumento deste valor não apresenta risco na sua utilização devido a sua alta compactidade, conseqüentemente, não causa grandes alterações dimensionais.
- Dureza: Todas as características mecânicas aumentam com a compactação estrutural. O porcelanato, por apresentar uma grande compactidade, é a que apresenta a maior dureza entre todas as placas cerâmicas, não inferior a 6 mohs.

Tabela 2.2 Especificações para o porcelanato segundo a norma NBR 15463 [17].

Características Técnicas	Especificações da norma NBR 15463	
	Esmaltado	Não esmaltado
Largura e comprimento (%)	±0,6	±0,6
Espessura (%)	±5	±5
Retitude de lados (%)	±0,1	±0,1
Ortogonalidade (%)	±0,2	±0,2
Curvatura central	±0,1	±0,1
Curvatura lateral	±0,1	±0,1
Empeno	±0,1	±0,1
Absorção de água (%)	≤0,1	≤0,5
Resistência à flexão (N/mm ²)	≥0,45	≥0,45
Carga de ruptura (N) para e ≥ 7,5mm*	≥1800	≥1500
Carga de ruptura (N) para e < 7,5mm*	≥1000	≥1000
Resistência à abrasão profunda (mm ³)	Não se aplica	≤140
Resistência à abrasão superficial (PEI)	Por acordo	Não se aplica
Resistência ao gelo	Por acordo	Por acordo
Expansão por umidade	Por acordo	Por acordo
Dilatação térmica	Por acordo	Por acordo
Resistência ao choque térmico	Por acordo	Por acordo
Coefficiente de atrito	A declarar	A declarar
Resistência ao gretamento	Não gretar	Não se aplica
Dureza Mohs	Por acordo	Por acordo
Resistência ao impacto	Por acordo	Por acordo
Resistência química	Por acordo	Por acordo
Resistência ao manchamento	≥classe 3	≥classe 3

* Onde e é a espessura

2.3 Processo de fabricação de porcelanato

O processo de fabricação do porcelanato é basicamente igual em todas as empresas que estão distribuídas em diversos países, e está representado esquematicamente na Figura 2.7.

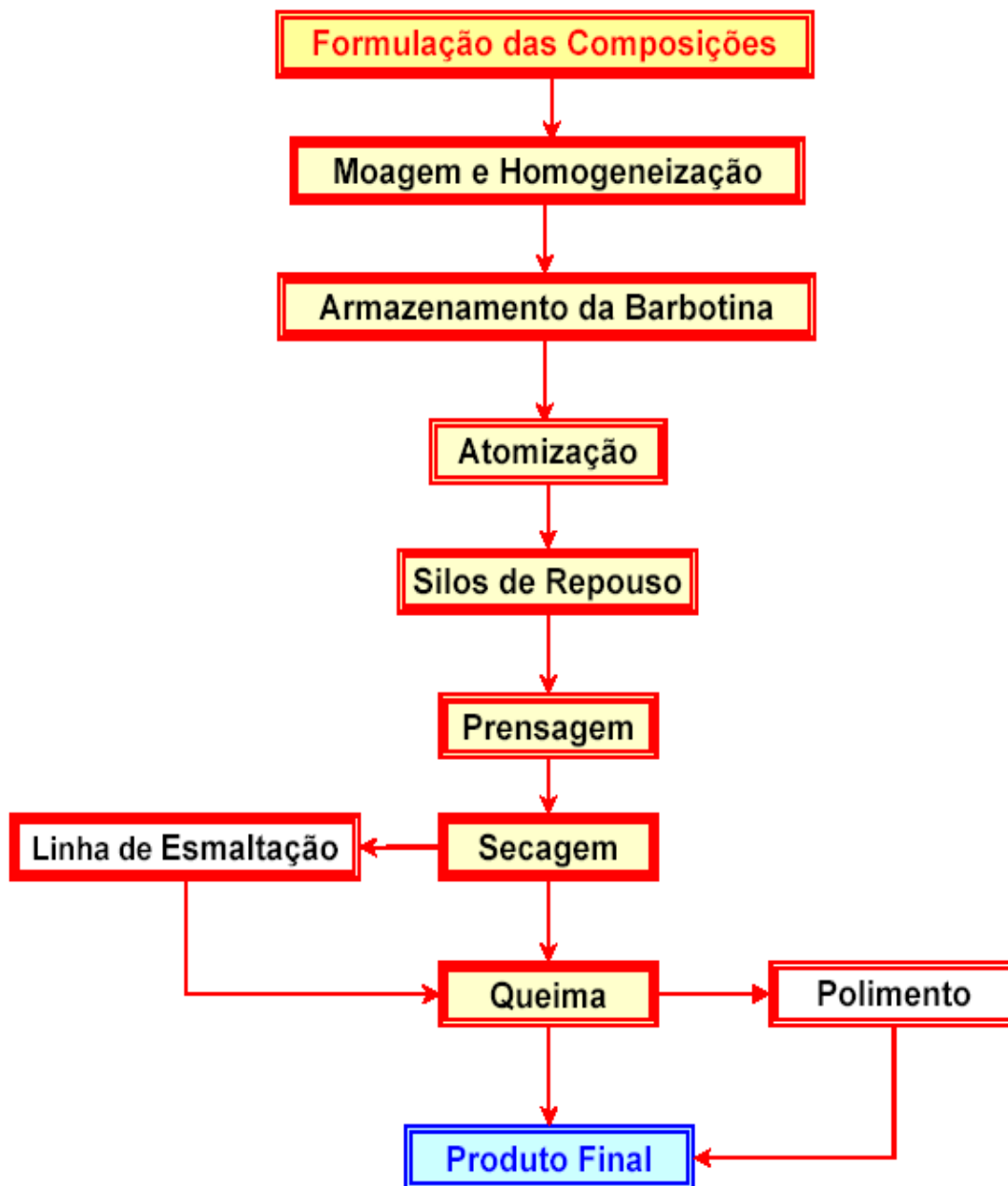


Figura 2.7: Fluxograma do processo produtivo do porcelanato [19].

2.3.1 Preparação da massa

Na preparação da massa para produtos cerâmicos, a seleção das matérias-primas a serem utilizadas, bem como na preparação do pó a ser utilizado durante a conformação da peça é de fundamental importância nas características do corpo a verde; não menos importantes são as etapas de prensagem e queima.

2.3.1.1 Matérias-primas

Na fabricação de revestimentos cerâmicos em geral, bem como para a fabricação de porcelanato, não existe uma única matéria-prima natural que venha a apresentar todas as características necessárias para que ocorra uma boa formulação: uma boa fundência, uma boa estabilidade dimensional, entre outras características. Portanto, se faz necessária a utilização de uma mistura de matérias-primas para se obter as características desejadas de uma massa a verde. É de fundamental importância se manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, evitando assim variações de fundência e tonalidade da composição [19, 20].

Para a fabricação do porcelanato, a mistura de matérias-primas utilizadas caracteriza-se por serem compostas por uma porcentagem variável de 30-50% em peso de caulim e/ou argilas e uma proporção similar à anterior de feldspato sódico/potássico [2]. São utilizados ainda, para a preparação da massa, outros tipos de matérias-primas, em uma escala menor, tais como a areia (fonte de quartzo), argila bentonítica, talco, entre outros, para se conseguir atingir determinadas propriedades do produto, ou facilitar a etapa de processamento. Ainda, estas matérias-primas que formam o sistema devem apresentar baixo teor de óxido de ferro (que afeta a coloração), já que a eficácia dos pigmentos adicionados à composição depende diretamente da brancura da peça [2, 21].

As matérias-primas comumente utilizadas para a fabricação do porcelanato, e os óxidos que estas irão fornecer ao sistema para posterior formação das fases são fornecidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composições típicas e análises químicas de massas cerâmicas de porcelanato [7].

	1	2	3	4	5	6
Argila	38	41	45	35	30	35
Feldspato	40	16	35	45	50	38
Caulim	12	8	-	-	-	15
Areia Feldspática	10	35	20	20	20	12
SiO₂	68,8	70,6	69,4	70,2	70,5	67,8
Al₂O₃	19,9	18,6	19,0	18,3	17,1	20,4
K₂O + Na₂O	5,6	4,9	6,1	5,7	5,3	4,0
Fe₂O₃	0,6	0,5	0,7	0,5	0,6	0,4
CaO + MgO	0,5	0,5	0,6	0,7	1,2	0,5
P.F.	3,8	3,6	3,3	3,5	3,8	3,7

As matérias-primas, de um modo geral, são divididas em dois grupos, podendo ser classificados como:

Plásticas (materiais argilosos)

Argilas: A argila é uma matéria-prima natural comumente utilizada para a preparação de uma grande quantidade de massas cerâmicas [7]. Durante a preparação da massa para a fabricação do porcelanato, são utilizadas misturas de argilas, tanto de argilas pouco plásticas (cauliníticas), como argilas mais plásticas (illita, montmorilonita), desenvolvendo, assim, uma série de funções durante o processamento, ou após a queima, sendo elas:

- Argilas com baixo teor de óxido de ferro e elevado teor de óxido de alumínio tendem a apresentar produtos finais de coloração clara;
- Conferir características ligantes e plastificantes à massa cerâmica;
- Devido a sua estrutura lamelar e partículas extremamente finas, apresentam propriedades reológicas, facilitando a fluidez;
- Por apresentar óxidos fundentes (CaO , K_2O , Na_2O), apresentam uma boa densidade na queima e, conseqüentemente, uma boa característica mecânica no produto final.

Caulim: O caulim também é uma matéria-prima natural, sendo a fórmula da caulinita, sua principal fase cristalina, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ele se apresenta como uma massa compacta e de baixa dureza. Durante o processamento da massa de porcelanato, o caulim apresenta as seguintes características:

- Após a prensagem, apresenta uma pequena expansão;
- Devido à elevada plasticidade, apresenta uma boa resistência mecânica à flexão dos corpos a verde;
- Corpos confeccionados com alguma fração de caulim apresentam uma retração limitada de 0-2%, e uma porosidade aparente de 18-20% quando submetido a temperaturas de queima em torno de 1020°C ;
- Corpos queimados nesta mesma temperatura apresentam resistência mecânica elevada devido aos teores de impurezas presentes que favorecem o processo de sinterização.

Vale ressaltar que além de conferir brancura à massa, o óxido de alumínio presente na caulinita pode se tornar um regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação. Desta forma, a alumina pode tornar parte da formação de fase vítrea do tipo sílico-aluminosa em associação com os elementos alcalinos fundentes ou, também, pode ser encontrada, depois da

etapa de queima, como a fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que apresenta uma estrutura em formas de agulhas elevando, consideravelmente, a resistência mecânica do produto queimado [7, 22].

Não plásticas (fundentes, talcos e quartzo),

Sílica: A sílica pode ter origem primária (quartzitos) ou origem secundária (areias e arenitos) e é amplamente usada na indústria cerâmica. Quando adicionada à massa de porcelanato, tem as seguintes funções [7]:

- Sob o efeito do aumento da temperatura, o quartzo mantém a “estrutura” da massa enquanto as argilas, caulim, e feldspatos amolecem, ou seja, o quartzo atua como um “esqueleto” do sistema;
- O quartzo tem a função de equilibrar as relações entre sílica e alumina sendo, portanto, um importante regulador para a formação da mulita;
- O quartzo é uma matéria-prima de baixo custo;

Talco: O talco é um filosilicato de magnésio que apresenta a fórmula $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e é adicionado a massas cerâmicas, na proporção de até 4% para aumentar a fusibilidade da massa, pois forma, juntamente com o feldspato, um eutético, conduzindo assim a alguns melhoramentos como [7, 19].

- Melhora o módulo de ruptura à flexão;
- Reduz o coeficiente de dilatação térmica;
- Melhora a resistência ao manchamento;
- Favorece as operações de polimento quando apresenta uma microporosidade mínima;
- Favorece a brancura quando em presença de zircônio.

Feldspato: A baixa porosidade e, conseqüentemente, elevada resistência mecânica conferida aos produtos finais, fazem com que o feldspato esteja presente em grandes quantidades na massa de porcelanato tendo, portanto, um papel fundamental. Eles podem ser definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e, do ponto de vista químico, podem ser de quatro tipos [7, 19]:

- Feldspato Potássico – ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), também conhecido como Ortoclásio.
- Feldspato Sódico – ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), também conhecido como Albita.
- Feldspato Cálcico – ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), também conhecido como Anortita.
- Feldspato Bórico – ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), também conhecido como Anortita.

Os dois últimos apresentam-se em um número menor de ocorrências, sendo então os dois primeiros utilizados mais frequentemente. Outros minerais do grupo dos feldspatos formam uma série de soluções sólidas, tais como, a Sanidina, onde o sódio substitui parcialmente o potássio, a Celsiana, que é um silicato de alumínio e bário, a Hialofana quando o bário substitui o potássio e o Plagioclásio com sódio e cálcio; no entanto, esses minerais não encontram aplicação em massas para fabricação de porcelanatos.

A adição de feldspato na massa de porcelanato desempenha um papel de fundente que proporciona as primeiras fases líquidas durante a queima, sendo responsáveis pelo processo inicial de densificação, que contribui para a redução da porosidade. A fusibilidade e a formação de eutéticos com outros elementos presentes possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente baixas, que são características dos minerais feldspáticos [7].

Para a escolha de um feldspato a ser utilizado para a conformação e confecção das massas deve atentar-se a características como as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), impurezas e granulometria do material [22].

Junto aos feldspatos, há uma outra categoria de matérias-primas fundentes, pertencente ao grupo dos feldspatóides, como por exemplo, a nefelina, que é muito utilizada na fabricação de vidros e em alguns setores cerâmicos, por ser uma fonte de álcalis, que diminui a fusibilidade da composição, melhora a capacidade fluxante e favorece o processo de vitrificação em temperaturas mais baixas.

O método utilizado no processamento das matérias-primas durante a preparação da massa pode ser considerado uma etapa de relevante importância, uma vez que, por meio da escolha do processo, várias características desejáveis da massa e do produto final podem ser obtidas, sobretudo, no que se refere à etapa de moagem e mistura das várias matérias-primas que compõem a composição do porcelanato.

A moagem por “via seca” passou por uma evolução considerável nos últimos anos e, em alguns lugares na Itália, já é possível a obtenção de porcelanato por este processo. Mas, na maioria dos casos, o processo de “via úmida” é o mais utilizado devido ao elevado grau de homogeneização dos componentes.

2.3.1.2 Preparação da massa “Via Úmida”

Inicialmente, as argilas são misturadas e armazenadas em silos e logo em seguida são introduzidas, juntamente com defloculante e a água, em um moinho de bolas. A moagem é realizada de forma a se obter a massa desejada, conhecida como barbotina, que pode ser definida como sendo uma suspensão com elevado teor de sólido, obtendo-se assim uma melhor mistura e homogeneização.

O conteúdo de sólidos se encontra na ordem de 65-70% (em peso) desde que quantidades ideais de defloculantes sejam adicionadas, pois uma concentração exagerada destes pode ocasionar um aumento na viscosidade aparente da suspensão, o que não permitiria uma adequada desaglomeração das partículas. Em seguida, o moinho é descarregado e a barbotina passa por

peneiras vibratórias para se reter partículas com tamanho inferior a 125-200 μm , sendo então mantidas em tanques com agitação constante até a etapa posterior de atomização.

A barbotina é bombeada para o atomizador, obtendo-se assim um pó que deve apresentar umidade e distribuição de tamanho de grânulos adequados para a prensagem. Este pó então é armazenado em silos por um período que não deve ser inferior a 2-3 dias a fim de que se obtenha uma adequada homogeneidade na umidade deste pó. Por fim, este pó é submetido a uma peneira vibratória de malha 1000 μm , eliminando assim impurezas do processo e aglomerados de grande tamanho que podem ser formados por meio da união de grânulos atomizados [23].

2.3.1.2.1 Características do processo “Via Úmida”

Apesar do processo “via úmida” apresentar um custo maior (na preparação da barbotina por necessitar do uso de defloculante e, principalmente, apresentar um consumo energético maior), este ainda é preferido em detrimento ao processo de “via seca”, uma vez que apresenta as seguintes vantagens [23]:

- Uma melhor característica do grânulo, que vem a permitir ciclos mais rápidos de prensagem, permitindo obter corpos prensados de maior uniformidade;
- Obter uma granulometria menor após a moagem, deixando o pó mais reativo, possibilitando, portanto, a utilização de temperaturas de queima mais baixas;
- Uma maior homogeneidade dos componentes, sendo possível à utilização de uma maior gama de matérias-primas;
- Obter um melhor controle das variáveis do processo, buscando uniformidade e melhor reprodutibilidade para o produto acabado.

2.3.1.3 Atomização (*Spray Drying*)

A granulação dos pós pelo processo de atomização (*spray drying*) é usada para produzir grânulos de maior homogeneidade que são necessários para o processo de prensagem onde a alta fluidez é um requisito desejável. A Figura 2.9 ilustra esquematicamente os vários tipos de *spray dryer* e as diferentes concepções de entrada de ar de secagem, do produto, coletores e saída de ar.

Alguns cuidados com o processo de atomização devem ser tomados, incluindo a formulação e o controle da barbotina que será injetada dentro do equipamento *spray dryer*, A atomização e a configuração do ar que é injetado, e as condições de secagem dentro do sistema. Estes parâmetros devem ser cuidadosamente controlados para se evitar a formação de grânulos de formas irregulares e com grandes poros internos (Figura 2.8).

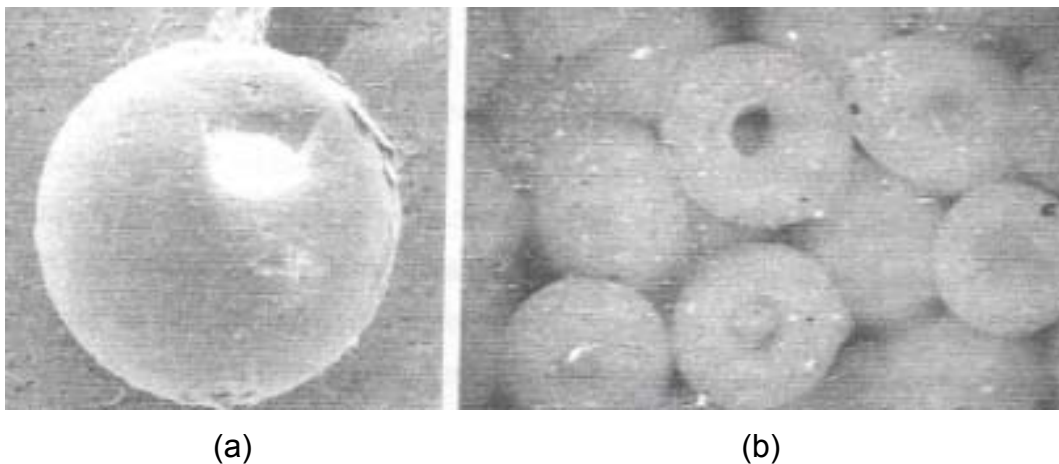


Figura 2.8: Imagem de grânulos de massa de porcelanato. (a) Imagem obtida por meio de MEV, escala de 500 μm . (b) Imagem obtida por microscopia ótica, escala de 500 μm [10].

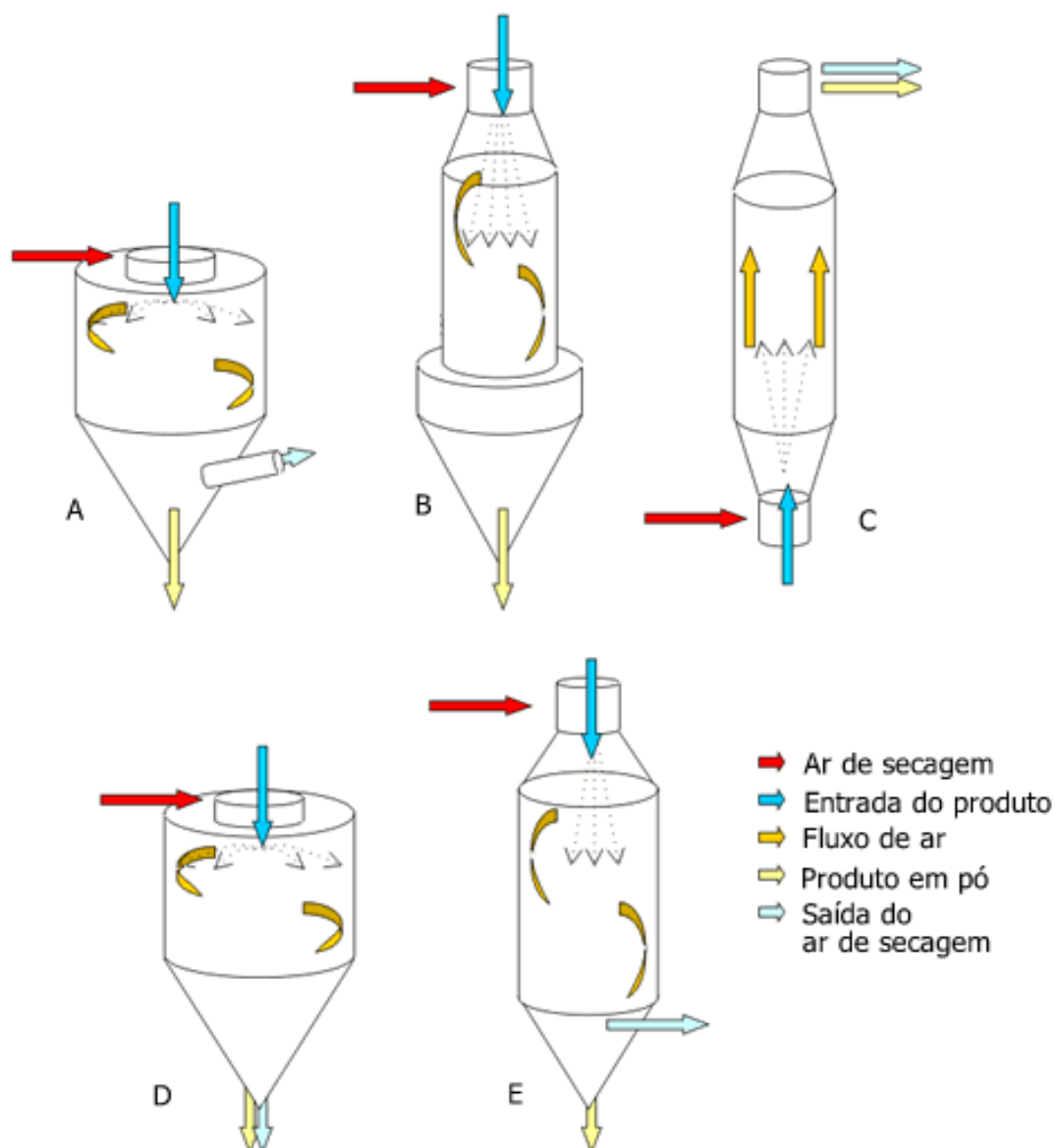


Figura 2.9: Vários tipos de *Spray Dryer* e seus funcionamentos [24].

Este tipo de processo é relativamente eficiente porque os grânulos são bem dispersos nos meios de secagem e por possuírem uma grande área superficial específica.

2.3.1.4 Prensagem

O processo de conformação por prensagem é o processo utilizado para a fabricação do porcelanato, uma vez que, comparado à extrusão, apresenta um

melhor controle dimensional, além de um melhor acabamento superficial do produto, tornando-se, portanto, de elevada produtividade [7, 19].

A conformação por prensagem pode ser dividida em [21]:

- Preenchimento do molde;
- Prensagem inicial;
- Desaeração da peça;
- Prensagem final;
- Retirada da peça do molde.

Alguns objetivos a serem alcançados durante o processo de prensagem podem ser enumerados tais como [21]:

- Estabelecer a geometria e dimensões pré-determinadas de maneira que se possa evitar o surgimento de laminações, fissuras ou deformações na peça pré-moldada durante o processamento;
- Obter uma distribuição uniforme do pó no molde, para que se tenha uma redução na porosidade interna evitando, portanto, uma falta de reprodutibilidade desta operação;
- Apresentar uma microestrutura adequada na peça crua, para proporcionar a esta uma resistência mecânica adequada;
- Conferir a permeabilidade necessária para que o produto complete o processo de oxidação durante o pré-aquecimento permitindo assim que este adquira as características desejadas durante as etapas seguintes.

Podem-se destacar vários cuidados a serem tomados durante o processo de prensagem, tais como a velocidade de prensagem, que deve ser tal que permita uma conformação satisfatória da peça; a pressão específica aplicada que pode variar de 400 até 500 kg/cm² [7, 9]. Esta pressão aplicada está distribuída de maneira não uniforme ao longo do volume do corpo-de-prova

apresentando uma curva de distribuição de pressão como demonstrado na Figura 2.10.

Vale destacar, no que diz respeito aos cuidados necessários, para o correto preenchimento do molde, que o pó para a prensagem deve apresentar uma alta fluidez e baixa quantidade de ligantes. Os aditivos além de tornarem o produto mais caro, ainda produzem gases que são de difícil retirada na etapa de queima. Uma correta quantidade de lubrificantes deve ser utilizada para reduzir o desgaste e o atrito com as paredes do molde e a pressão de extração da peça.

A peça prensada não deve aderir ao molde nem ao pistão, e deve ser suficientemente forte para sobreviver à retirada e ao manuseio necessário para as etapas subsequentes [25].

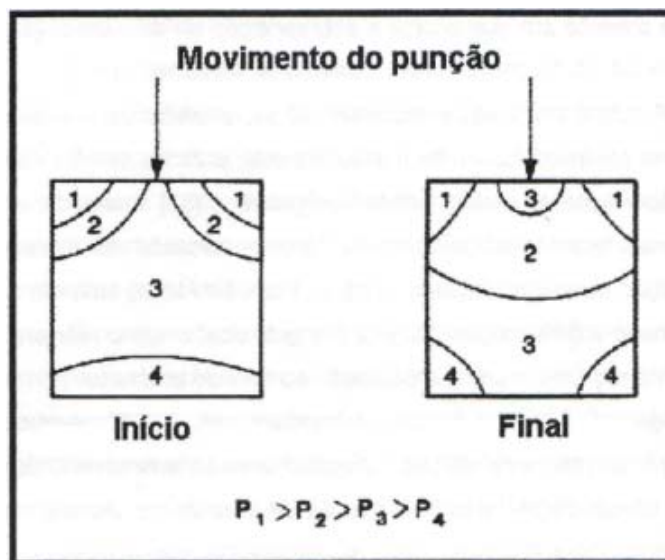


Figura 2.10: Gradientes de pressão formados durante a etapa de compactação de pós [10].

2.3.1.5 Secagem e queima

A etapa de secagem das peças compactadas por prensagem é de relativa facilidade, podendo ser realizada tanto em secadores horizontais quanto em

verticais. Valores comuns de umidade, antes da secagem, são normalmente inferiores a 8% [19].

As principais transformações que ocorrem durante o processo de queima estão relacionadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima [10].

Temperatura (°C)	Transformação
Até 150°C	Eliminação de água livre
150-250°C	Eliminação da água adsorvida Decomposição de alguns hidratos de ferro
350-650°C	Eliminação de água estrutural
400-600°C	Combustão de substâncias orgânicas
573°C	Transformação de quartzo α em quartzo β
700-800°C	Início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro
800-900°C	Decomposição dos carbonatos Oxidação do carbono
1000°C	Início da fusão de massas com CaO e FeO com a formação de silicatos
Até 1200°C	Formação da fase vítrea com redução de tamanho dos poros e do volume da porosidade

Durante a etapa de queima pretende-se obter a máxima densificação e, portanto, obter os menores valores de absorção de água, mantendo-se a estabilidade dimensional da peça. Para tanto, deve-se observar fatores importantes para se atingir estes objetivos, tais como [7, 17]:

- Reatividade entre as matérias-primas;
- Grau de moagem da barbotina;
- Pressão de conformação;
- Temperatura e ciclo de queima.

A sinterização é feita em fornos a rolo em ciclos que podem variar de 45 a 90 minutos, dependendo do formato e tamanho da peça, variando de 1190°C a 1250°C (dependendo da reatividade das matérias-primas, grau de moagem da barbotina e pressão de conformação), onde o produto permanece em sua temperatura máxima durante um período que varia de 5-7 minutos [7, 9, 17, 19]. Em virtude deste processo de queima rápido, o porcelanato se apresenta como um material que se encontra fora do equilíbrio termodinâmico [26].

Um exemplo de curva de queima típica do porcelanato está demonstrado na Figura 2.11.

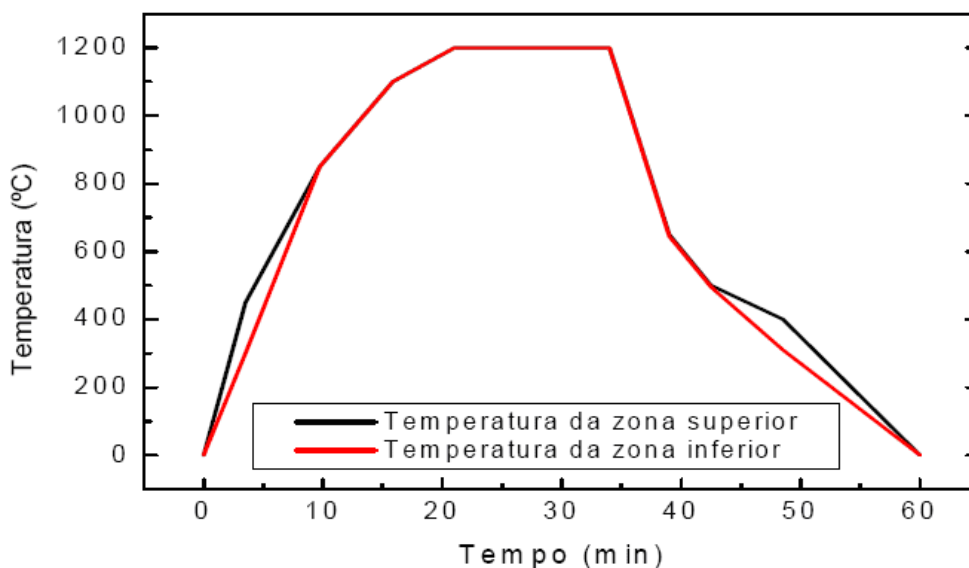


Figura 2.11: Curva de queima típica da fabricação de porcelanato [7, 17, 19].

O processo de densificação do porcelanato ocorre via fase líquida, onde um melhor preenchimento dos poros depende do volume de fase líquida formada e da sua viscosidade [27]. Durante o período de queima, as matérias-primas que contêm minerais alcalinos produzem uma elevada quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que os poros sejam preenchidos por meio de forças de capilaridade, sendo, então, eliminados [12, 21].

Para que seja apresentado um intervalo de temperatura de sinterização adequado, é necessário que a composição apresente [20]:

- Fase líquida suficiente, com viscosidade adequada, para se obter a porosidade desejada;
- Quantidade e a viscosidade da fase líquida devem apresentar variação gradual com a temperatura, para que a absorção de água, deformação piropiástica e contração linear não sofram variações abruptas.

A viscosidade da fase líquida é influenciada pelo tipo de agente de fluxo que é usado no ciclo de sinterização, afetando drasticamente a microestrutura do produto queimado, mudando a quantidade (volume), morfologia e o tamanho dos poros [28].

No desenvolvimento deste trabalho, a fase líquida é de grande importância, pois está diretamente relacionada às matérias-primas utilizadas. Isto porque o principal foco do trabalho foi a alteração da matéria-prima feldspato por outros tipos de fundentes. O feldspato apresenta em sua composição alto teor de óxido de potássio, diferentemente dos fundentes que apresentam, além do óxido de potássio, o óxido de sódio e óxido de cálcio. Esta mudança na composição dos óxidos alcalinos influenciará diretamente o processo de sinterização devido às características da fase líquida serem diferentes para as duas matérias-primas. O óxido de potássio forma eutéticos em temperaturas mais baixas, enquanto que o óxido de sódio, forma fase líquida de menor viscosidade [29, 30].

A densificação ocorre devido às forças de capilaridade onde, no processo de sinterização via líquida, a solubilidade do líquido no sólido gera uma expansão do compacto durante o processamento, enquanto que a solubilidade do sólido no líquido favorece a densificação. A Figura 2.12 demonstra o que pode ocorrer em um agrupamento pequeno de partículas.

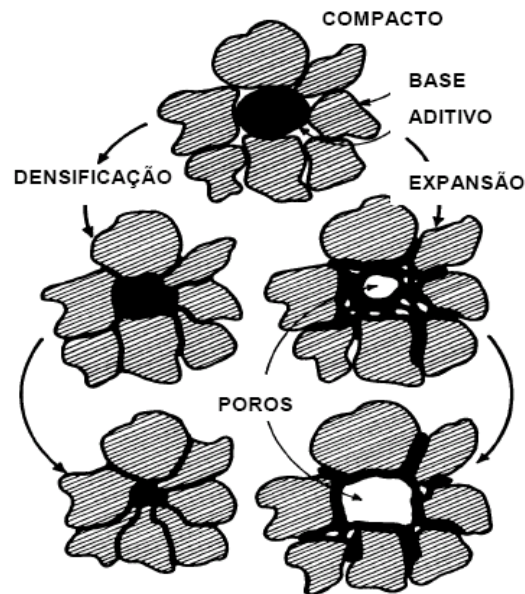


Figura 2.12: Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros [19].

A pressão de capilaridade resulta em alguns processos que ocorrem simultaneamente (Figura 2.13), sendo eles [9, 19]:

1. Durante a formação de uma fase líquida, existe o rearranjo das partículas, resultando em um empacotamento mais efetivo, sendo que este processo pode levar a uma completa densificação se o volume de líquido for suficiente para o total preenchimento dos interstícios.
2. Nos pontos de contato entre as partículas, onde há uma concentração de tensão, pode existir um novo rearranjo entre elas devido a uma deformação plástica e fluência.
3. No processo de sinterização, há o crescimento de partículas grandes em detrimento da dissolução de partículas menores pela transferência de material via fase líquida. Devido à presença de uma pressão capilar, rearranjos de partículas adicionais poderão ocorrer resultando em crescimento ou mudança no formato de grãos.
4. Os centros das partículas se aproximam quando ocorrer a transferência de material entre a área de contato sólido/líquido, o que resulta em uma retração da peça.

5. Por fim, há um completo molhamento, recristalização e crescimento de grãos suficientes para formar um esqueleto sólido.

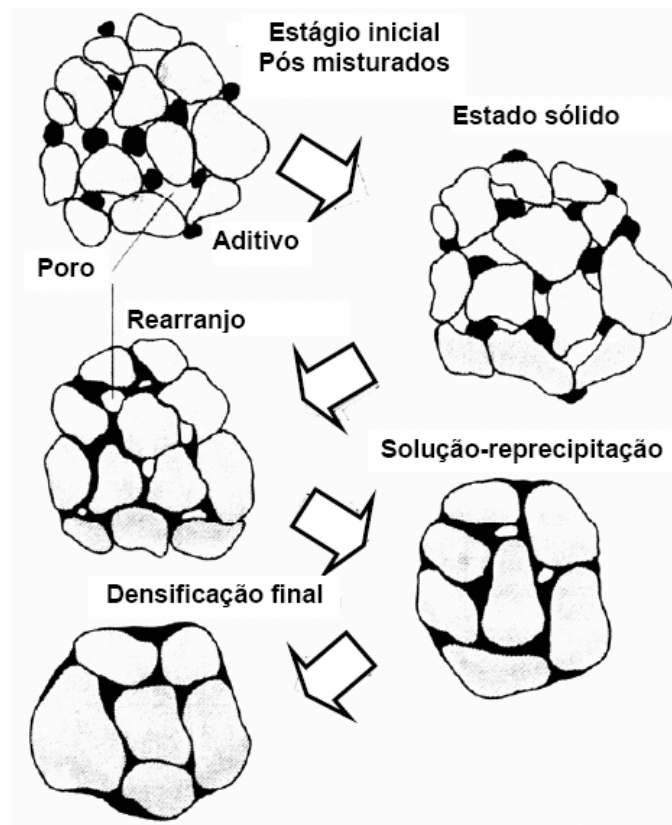


Figura 2.13: Diagrama esquemático dos estados de sinterização via fase líquida envolvendo mistura de pó, os quais formam um líquido não-reativo no aquecimento, permitindo rearranjo das partículas e densificação por solução-reprecipitação e sinterização do esqueleto sólido [19].

2.3.1.6 Retífica e polimento

A etapa de retífica é feita juntamente com aparelhos acoplados que também conferem brilho. A retífica é usualmente feita para assegurar que todas as peças apresentem o mesmo tamanho, sendo, portanto, também realizadas em porcelanatos naturais (produtos não polidos).

A etapa de polimento é uma etapa bastante importante, uma vez que os consumidores estão exigindo cada vez mais produtos que apresentem não só

boas características, bem como produtos que apresentem um efeito estético satisfatório. Porém, esta etapa pode acarretar em alguns problemas como a abertura de alguns poros que se encontravam fechados próximos à superfície da peça não polida, o que pode provocar acúmulo de sujeira e ataque por ácidos e/ou álcalis, podendo levar a deterioração da peça (Figura 2.14). Portanto, o produto ideal deve apresentar poros fechados e de tamanho inferior a $15\mu\text{m}$ [20].

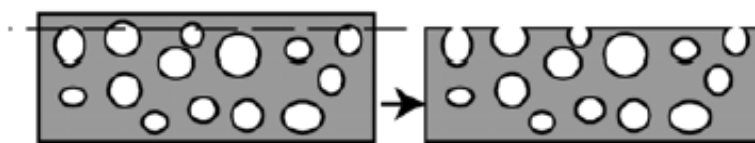


Figura 2.14: Possível abertura dos poros na superfície após a etapa de polimento [19].

Vale ressaltar que a eficiência do polimento está atrelada à dureza da camada superficial, às características das fases cristalinas e da fase vítrea presente, que é influenciada pela composição química e presença de poros. Dessa forma, as matérias-primas afetam diretamente, não só o processamento do material e sua evolução microestrutural (densificação na sinterização), mas a própria formação de fases, ainda que o rápido ciclo de queima não permita obter o equilíbrio de fases desejado.

No porcelanato, da mesma forma que em outro produto do triaxial cerâmico, a microestrutura é constituída por grãos de quartzo (αSiO_2) imersos numa matriz vítrea, onde também se situam grãos de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que são formados pela fração argilo-mineral (sinterização com reação). Neste sentido, as matérias-primas utilizadas são extremamente importantes, para desenvolver a fase cristalina mulita (argila caulínica) e uma fase líquida adequada (feldspato) que deve favorecer os mecanismos de sinterização, eliminação de poros e evitar a deformação das peças.

Argilas especiais, embora de elevado custo, não são motivos de tanta preocupação aos produtores nacionais como é o caso do feldspato. Os

feldspatos são geralmente adquiridos junto a um número limitado de regiões, por exemplo, da Alemanha, Turquia e Ucrânia. Por este motivo, diversos países, como o Brasil, têm interesse no sentido de reformular sua composição, por matérias-primas naturais mais baratas e facilmente disponíveis. Essa solução pode ser considerada viável apenas se o processo industrial essencial se mantiver inalterado, garantindo as características e qualidade do produto [31].

Vários materiais alternativos ao feldspato vêm sendo estudados por grupo de pesquisas e avaliados industrialmente, tais como o fonolito, filitos, talco e mais recentemente matérias-primas sintéticas como fritas e materiais reciclados como pó de vidro e de granito [31, 32, 33]. No entanto, apesar dos diferentes tipos de álcalis presentes em cada um destes fundentes, a composição química total da matéria-prima substituinte influencia a microestrutura final do produto, indicando utilizações específicas para cada caso.

Assim, a reformulação da massa baseada apenas na composição química da relação álcalis do feldspato para álcalis do fundente, ainda requer estudos para garantir produtos com as mesmas propriedades finais de uma composição tradicional de porcelanato.

A nefelina sienito é uma rocha ígnea alcalina, sem presença de quartzo e com predominância de feldspatos (microclínico e albita), feldspatóides (nefelina sodálica), dolomita, monazita e minerais portadores de ferro (óxidos e/ou sulfetos), possuindo coloração que varia de tons mais brancos amarelados até os incolores; sua dureza na escala Mohs é 6 e seu peso específico é de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Estas propriedades são próximas às propriedades do feldspato, fazendo com que a nefelina sienito apresente um grande potencial para utilização em massas para fabricação de porcelanato [34].

Dois dos maiores produtores de nefelina sienito para uso em vidros e cerâmicas são o Canadá e a Noruega, sendo que no Canadá a produção, no ano de 2007, foi de aproximadamente 720.000 toneladas, enquanto que na Noruega a produção, no ano de 2006, foi de aproximadamente 330.000 toneladas [35, 36].

A nefelina é bastante usada na fabricação de praticamente todos os esmaltes cerâmicos, particularmente por causa da sua capacidade de atuar em ambos os ciclos, o de queima rápida e o convencional. Pode-se destacar que a vantagem da nefelina ante o feldspato consiste na sua ação fundente muito superior, além de produzir um fundido de menor viscosidade. Este fato está ligado a maior quantidade de óxidos fundentes (K_2O+Na_2O), em torno de 14%, enquanto esta proporção é cerca de 12% no feldspato; sendo necessária uma temperatura menor para sinterizar a peça [12, 28, 37].

Se, por um lado, quando se utiliza a nefelina o produto apresenta um alto grau de densificação e aumento na resistência mecânica [29], por outro, o alto teor de óxido de ferro ($> 2\%$), normalmente presente nesta matéria-prima, dificulta sua utilização em cerâmicas que exijam um alto teor de brancura; a não ser que ela seja desmagnetizada [30].

Neste âmbito, este trabalho busca avaliar a presença de fundentes alternativos substitutos ao feldspato, cujas composições químicas, diferem principalmente nos tipos e teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, nas características de massas para fabricação de porcelanato.

Assim, o objetivo principal foi estudar composições com dois diferentes fundentes, o feldspatóide nefelina e um fluxo sintético, comparativamente a uma composição tradicional de porcelanato com feldspato. Para isto, foram analisadas as características cerâmicas após queima de composições com substituição total do feldspato, bem como de diferentes proporções (substituição parcial) e combinações entre eles: feldspato/nefelina, feldspato/fluxo, nefelina/fluxo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas que foram utilizadas são materiais comerciais que apresentam análise química reprodutível para que as composições possam ser preparadas com maior reprodutibilidade. As mais importantes delas, em função de se tratar do escopo principal deste trabalho, são os fundentes: feldspato potássico, nefelina e fluxo sintético.

As composições que foram avaliadas são baseadas em uma composição padrão para porcelanato [19], que consiste em:

- 45% em peso de feldspato potássico (ortoclásio);
- 30% em peso de argila caulinitica;
- 15% em peso de caulim;
- 7% em peso de quartzo;
- 3% em peso de talco.

As análises químicas das matérias-primas utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1, de acordo com os fornecedores.

Tabela 3.1: Análises químicas das matérias-primas (% em peso) utilizadas nas composições de porcelanato.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	PF
Feldspato	65,17	19,09	0,03	0,10	2,85	11,63	0,01	0,02	0,68
Nefelina	63,20	19,60	0,23	0,38	6,90	8,30	0,14	0,01	-
Fluxo	70,60	0,72	0,34	9,09	14,2	0,24	0,03	3,64	0,29
Argila S.Simão	54,44	29,91	1,08	0,41	0,03	0,50	1,02	0,09	12,42
Caulim	45,16	39,24	0,88	0,01	0,11	1,08	0,07	0,03	13,35
Quartzo	98,93	0,50	0,04	0,03	0,07	0,17	0,01	<0,01	0,22
Talco	62,92	0,59	0,24	0,02	<0,01	<0,01	0,01	30,95	5,26

As matérias-primas feldspato, argila, caulim, quartzo e talco são de procedência da Minasolo S.A. e a nefelina desmagnetizada ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\%$) e fluxo da Ematec S.A.. Todas as matérias-primas foram adquiridas com granulometria inferior a $149 \mu\text{m}$ (peneira de abertura 100 mesh).

3.1 Preparação dos corpos de prova

Inicialmente, as matérias-primas foram pesadas segundo as composições previamente estabelecidas, misturadas à água e ao defloculante (2% em peso de silicato de sódio), e moídas em moinho de bolas de alumina durante um período de 24 horas. Depois da moagem cada barbotina foi seca em estufa a 110°C .

Após a secagem, as massas foram desagregadas em almofariz e passadas em peneira de malha 80 mesh; 8% de água foram adicionados para a granulação em peneira 48 mesh para auxiliar na etapa de prensagem. Os pós foram acondicionados por um período de 24 horas para uma completa homogeneização da umidade. Em seguida, as misturas de matérias-primas foram prensadas em moldes metálicos (7 cm de comprimento X 2 cm de largura) com utilização de uma prensa hidráulica; foi utilizada a pressão de compactação de 240 kgf/cm^2 .

As amostras obtidas foram queimadas em forno elétrico ao ar por diversas temperaturas e resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Foi adotado um ciclo de queima com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com um patamar de 10 minutos, nas seguintes temperaturas: 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200°C .

Após as queimas, as amostras foram caracterizadas quanto a densidade e porosidade aparente, absorção de água, retração linear, e resistência mecânica à flexão. A análise microestrutural foi feita em superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura e a análise de difração de raios X realizada em amostras retiradas do mesmo corpo-de-prova após desagregação em almofariz de ágata.

Foram estudados neste trabalho três grupos de composições diferentes:

1. Composições baseadas em uma composição padrão, utilizando matérias-primas convencionais encontradas na literatura, porém com substituição do feldspato (total e substituições parciais) pela nefelina sienito como fundente.
2. Composições baseadas em uma composição padrão, utilizando matérias-primas convencionais encontradas na literatura, porém com substituição do feldspato (total e substituições parciais) por um fundente (fluxo) sintético.
3. Composições baseadas em uma composição padrão, porém utilizando como fundente a mistura de nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções.

Com base na análise química das composições estudadas, foram localizados no diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, os pontos correspondentes a cada uma dessas composições. Primeiramente, levou-se em conta somente o teor de K_2O como óxido fundente. Posteriormente, utilizando-se o mesmo diagrama de equilíbrio de fases, consideraram-se também os demais óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, isto é, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ e $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$. A finalidade desta análise foi verificar a formação de fases prevista pelo diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ na presença de óxidos fundentes majoritários das diferentes combinações de feldspato, nefelina e fluxo sintético. Esse estudo teórico foi confrontado com a determinação das fases formadas, por meio do ensaio de difração de raios X. A Tabela 3.2 apresenta as composições de interesse estudadas.

Apenas para efeito didático, foram repetidas formulações na Tabela 3.2, como é o caso das composições de número 6 (que se apresenta com uma formulação idêntica a de número 1), de número 11 (que se apresenta com uma formulação idêntica a de número 5) e de número 15 (que se apresenta com uma formulação idêntica a de número 10), sendo elas, portanto, referidas a partir de agora, somente pelos números 1, 5 e 10, respectivamente.

Tabela 3.2: Formulações básicas de porcelanato, onde o fundente feldspato foi substituído inteira e proporcionalmente por nefelina e fluxo, de forma a gerar as diferentes reformulações (% em peso).

Nº	Feldspato	Nefelina	Fluxo	Argila	Caulim	Quatzo	Talco
1	45,00	0,00		30	15	7	3
2	33,75	11,25		30	15	7	3
3	22,50	22,50		30	15	7	3
4	11,25	33,75		30	15	7	3
5	0,00	45,00		30	15	7	3
6	45,00		0,00	30	15	7	3
7	33,75		11,25	30	15	7	3
8	22,50		22,50	30	15	7	3
9	11,25		33,75	30	15	7	3
10	0,00		45,00	30	15	7	3
11		45,00	0,00	30	15	7	3
12		33,75	11,25	30	15	7	3
13		22,50	22,50	30	15	7	3
14		11,25	33,75	30	15	7	3
15		0,00	45,00	30	15	7	3

3.2 Caracterização das matérias-primas e composições

As matérias-primas foram caracterizadas quanto à análise química, por meio da técnica de fluorescência de raios X, e as misturas de pós das composições por sedimentometria para obtenção das curvas de distribuição de tamanho de partículas; a difratometria de raios X foi empregada somente para a caracterização das matérias-primas fundentes, uma vez que as demais matérias-primas das composições foram mantidas inalteradas. Os corpos-de-prova prensados também foram analisados por dilatometria para observação

das temperaturas de início de sinterização de cada composição como função da alteração dos materiais fundentes.

3.2.1 Análise química

A fluorescência tem características próprias de cada elemento e, portanto, é possível identificar os elementos químicos por meio de seu espectro de emissão fluorescente.

Esta técnica baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provoca a excitação dos átomos que emite radiação secundária que é denominada fluorescência de raios X. Os raios emitidos têm comprimentos de ondas característicos e bem definido para cada elemento químico que constitui o material irradiado (análise química qualitativa), sendo possível por meio de comparação com amostras padrão, estabelecer a proporção dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa e quantitativa) [11].

As análises químicas das matérias-primas utilizadas foram realizadas pelo Laboratório de Análise Química da Indústria Saint-Gobain (Vinhedo-SP).

3.2.2 Distribuição do tamanho de partículas

Para a obtenção da distribuição do tamanho das partículas utilizou-se a técnica que se baseia na sedimentação das partículas, que consiste na determinação de uma fração de partículas em um plano a certa profundidade em uma suspensão homogênea e diluída (< 4% Vol). Esta técnica, baseada na Lei de Stokes, permite que partículas com tamanhos distintos (menores que um tamanho determinado), permaneçam em um dado plano, ou acima deste, após certo intervalo de tempo, sendo sua concentração em suspensão normalmente determinada a partir da intensidade relativa da luz transmitida (I/I_0) ou de raios X.

Inicialmente foram preparadas soluções com os pós das formulações previamente escolhidas, utilizando a água como meio líquido e adicionando-se em seguida o defloculante poliacrilato de amônia (*DREW*). Na etapa seguinte as soluções foram dispersas em ultra-som com uma amplitude de 15 μm (pico a pico) por um período de 2 minutos, sendo então analisadas em equipamento *Sedigraph 5000 D (Micromeritics)*. A distribuição de tamanho de partículas dos pós após a moagem das matérias-primas de cada composição foi obtida na forma de massa acumulada (em porcentagem) versus diâmetro esférico equivalente das partículas.

3.2.3 Análise dilatométrica

Todos os corpos sólidos apresentam o fenômeno de dilatação térmica onde com o aumento da energia de qualquer material, acarreta em um aumento nas vibrações de seus átomos, o que ocasiona um aumento do volume do sólido em questão. O ensaio de dilatométrica tem por objetivo estudar a sinterização, com taxa de aquecimento constante, verificando a expansão térmica do material bem como sua retração linear ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura de sinterização.

O sistema de medidas é constituído por um suporte de sílica vítrea ou alumina, no qual se aloja a amostra que será ensaiada. A variação na contração ou expansão experimentada pelo conjunto amostra-suporte é transmitida a um registrador, através de uma haste, a qual é constituída do mesmo material do suporte em questão. Vale ressaltar que para se determinar a dilatação de uma amostra, se faz necessário considerar um fator de correção que corresponde ao conjunto suporte-haste, que é previamente conhecido [19, 38].

Para a realização dos ensaios de dilatação térmica a taxas de aquecimento constante, as amostras foram aquecidas a uma velocidade de 7,5°C/min, iniciando a temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C, utilizando-se um dilatômetro horizontal interfaciado *Netzsch 402 C*.

3.3 Caracterização das amostras após a queima

Os corpos-de-prova das diversas composições foram caracterizados após a queima por medidas de densidade e porosidade aparente, absorção de água, e resistência mecânica a flexão a três pontos; em cada ensaio realizado foram utilizados 4 corpos-de-prova. Também foram realizados os ensaios de retração linear de queima (curva de gresificação) e deformação pirolástica. Para a análise da formação de fases e observação do desenvolvimento microestrutural utilizou-se das técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

3.3.1 Densidade e porosidade aparente e absorção de água

As medidas de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) foram realizadas utilizando a técnica de imersão, que se baseia no princípio de Arquimedes [39]. Os corpos-de-prova foram submersos em água por um período de 24 horas em temperatura ambiente medindo-se então a massa imersa (M_i), medida essa em que a amostra fique suspensa dentro da água. Na sequência a massa úmida (M_u) foi medida enxugando-se de maneira sutil a superfície para a retirada do excesso de água. Após a amostra ser seca em estufa, a 110°C, foi então obtido a massa seca (M_s) [39]. Os cálculos da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foram então realizados utilizando-se as equações 3.1 a 3.3, respectivamente:

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (g/cm^3) \quad (3.1)$$

$$\% PA = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\% AA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_s} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

3.3.2 Retração linear (RL)

A retração linear de queima (RL) foi calculada segundo a equação percentual 3.4:

$$\%RL = \left(\frac{L_0 - L_1}{L_1} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde:

L_0 = comprimentos do corpo a seco;

L_1 = comprimentos do corpo queimado.

3.3.3 Determinação da curva de gresificação

Por meio dos resultados de absorção de água (AA) e retração linear (RL) em função da temperatura de queima foi obtida a curva de gresificação para cada composição estudada.

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações de absorção de água e retração linear da peça com a temperatura de queima.

Os gráficos de gresificação são ferramentas extremamente úteis, pois permitem a identificação da temperatura na qual uma faixa de absorção de água e uma retração desejada ou admissível possam ser alcançadas [40]. Adicionalmente, permitem avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura, bem como às condições de processamento e podem ser utilizadas para monitorar possíveis variações de composição da massa provocadas por alterações das diferentes características das matérias-primas, como as realizadas neste trabalho com a substituição do fundente.

3.3.4 Resistência mecânica a flexão (RMF)

As amostras foram submetidas a ensaios de resistência a flexão em três pontos, utilizando o equipamento Hausfield/ Tensometer/ Tensometer-Limited, onde a máquina registrará a força necessária para a ruptura do corpo. O módulo de resistência à ruptura, que nada mais é que a resistência intrínseca do material é calculada pela expressão 3.5:

$$MRF = \frac{3}{2} \frac{PL}{bh^2} 9,8066 \quad MPa \quad (3.5)$$

Onde:

P = carga de ruptura (Kgf);

L = distancia entre os apoios (cm);

b = largura do corpo de prova (cm);

h = espessura do corpo de prova (cm);

As escalas utilizadas para a realização deste ensaio foram de 30, 60 e 120 Kgf, com erro de leitura de $\pm 0,1$, $\pm 0,5$ e $\pm 1,0$ Kgf, respectivamente.

3.3.5 Determinação da deformação piropelástica

Embora muitas técnicas experimentais tenham sido usadas para se estudar o comportamento das porcelanas triaxiais durante a etapa de queima, a deformação piropelástica se apresenta como um dos problemas mais importantes nas indústrias cerâmicas.

Após a queima, as massas cerâmicas triaxiais podem conter, em volume, cerca de 50 a 80% de fase vítrea contínua que tem por finalidade ligar as partículas cristalinas residuais, ou que são formadas durante a queima [41].

Durante esta etapa, um importante problema observado é a baixa viscosidade desta fase vítrea que, durante a queima a altas temperaturas, pode vir a ocasionar uma deformação pirolástica nas peças.

Muitas vezes podemos confundir o empenamento com a deformação pirolástica, porém este erro não deve ser cometido, uma vez que o empenamento é provocado por uma retração diferencial da peça durante a etapa de secagem ou queima, como consequência de problemas decorrentes das operações de conformação, podendo ocorrer em qualquer direção. Por outro lado, a deformação pirolástica sempre resulta em um arqueamento na direção da força de gravidade, onde o desenho da peça apresenta fundamental importância, uma vez que podemos aumentar ou diminuir a propensão da peça a se deformar dependendo de sua geometria.

Este ensaio foi realizado utilizando-se uma placa refratária onde os corpos-de-prova foram posicionados de maneira a ficar com metade do corpo apoiada na placa e metade fora, na posição horizontal. O conjunto foi aquecido à temperatura de 1200°C com a taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas duas situações para distintos patamares de queima. Um patamar de 5 minutos para observação indireta da influência do teor de fase líquida, e um patamar longo de 1 hora para observação indireta da viscosidade da fase líquida. Após resfriamento natural, foram medidos os ângulos formados entre a placa e as extremidades das amostras ($\delta_{5\text{min}}$, $\delta_{1\text{hora}}$, respectivamente), determinando assim suas deformações pirolásticas.

O cálculo das deformações pirolásticas para os dois casos apresentados se dá por meio da equação 3.7:

$$\delta = \arctg \frac{a}{c} \quad (3.7)$$

Onde:

δ = Ângulo de deformação pirolástica (em graus);

a = Distância entre o plano e a extremidade da amostra deformada;

c = Distância deformada

3.3.6 Difração de raios X

A identificação de raios X ocorre quando um feixe de luz monocromático de raios X, apresentando um comprimento de onda λ , se difrata por planos de alta concentração atômica que estão periodicamente distribuídos, ocasionando, entre as ondas difratadas uma interferência construtiva em certas direções e destrutivas em outras. As interferências construtivas produzirão reflexões em dadas direções que são definidas pela Lei de Bragg conforme a equação 3.8:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.8)$$

Onde:

n = Número inteiro que corresponde à ordem de difração;

d = Ordem interplanar;

θ = Ângulo de incidência;

Assim, informações referentes às distâncias interplanares, e a intensidade de reflexão, auxiliam na identificação da fase sólida ordenada reticularmente (fase cristalina) [42].

A caracterização dos pós fundentes e amostras das formulações estudadas após queima, por difratometria de raios X, foi realizado utilizando um difratômetro *Siemens*, modelo *D5000*, com tubo de alvo de cobre a 40KV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° , modo contínuo a $2^\circ/\text{min}$.

A identificação das fases foi feita posteriormente com a utilização do *software* DIFFRACplus – EVA, utilizando a base de dados centrada no sistema JCPDS.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste tipo de microscopia, um canhão de elétrons bombardeia a amostra por meio de lentes magnéticas percorrendo a amostra na forma de uma varredura quadrada de maneira análoga a uma tela de televisão, produzindo uma imagem similar, mas aumentada através da emissão de novos elétrons. A imagem formada apresenta um efeito tridimensional já que os elétrons gerados em função da interação feixe-matéria são fusões da profundidade em que ocorre a sua geração [42].

A finalidade da utilização da MEV é a verificação da distribuição e quantidades de poros abertos e fechados do produto, a superfície normal de fratura e a morfologia do material.

As amostras da superfície de fratura de corpos-de-prova de diferentes composições após queima foram recobertas pela vaporização de finas camadas de ouro, obtendo-se assim superfícies condutoras, e observadas em microscópio eletrônico de varredura *DMS 940A* – ZEISS com feixe de elétrons incidentes de 20 kV. Quando necessário e interessante, foi utilizada a microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia), para a caracterização semi-quantitativa das principais fases. Vale ressaltar que a caracterização microestrutural foi realizada nas amostras mais densas de cada composição, isso é as que se aproximaram e apresentaram absorção de água inferior a 0,5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho envolve várias composições visando a caracterização de massas de porcelanato onde o feldspato, usualmente utilizado, foi substituído total e parcialmente por nefelina, fluxo sintético e combinações entre esses fundentes. Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos das análises de cada composição e, na sequência, os resultados que foram agrupados em função da combinação dos materiais fundentes, para uma melhor visualização e comparação entre as três séries de massas, nas quais houve a substituição do feldspato por feldspato/nefelina; feldspato/fluxo ou nefelina/fluxo.

4.1 Composição 100% feldspato (ou composição 1)

Esta composição é considerada como sendo uma composição teórica padrão encontrada na literatura [19], constituída por 45% feldspato, 30% argila São Simão, 15% caulim, 7% quartzo e 3% talco, sendo reproduzida neste trabalho.

A Figura 4.1 apresenta a distribuição de tamanho de partículas para a composição 1. Procurou-se por meio da moagem, ainda que por um tempo longo (24 horas), garantir que toda massa (mistura de matérias-primas da formulação) estivesse passante em peneira de malha 325 mesh ($< 45 \mu\text{m}$), isto é, moagem fina (sem resíduo), como recomendado para fabricação de porcelanato. Vale ressaltar que as indústrias toleram até 5% em peso de resíduo. Pode-se observar que 90 % das partículas são de tamanho inferior a $19,0 \mu\text{m}$ e 10 % inferior a $1,1 \mu\text{m}$; uma distribuição relativamente larga de tamanhos. O tamanho médio de partículas para esta composição é de $5,2 \mu\text{m}$.

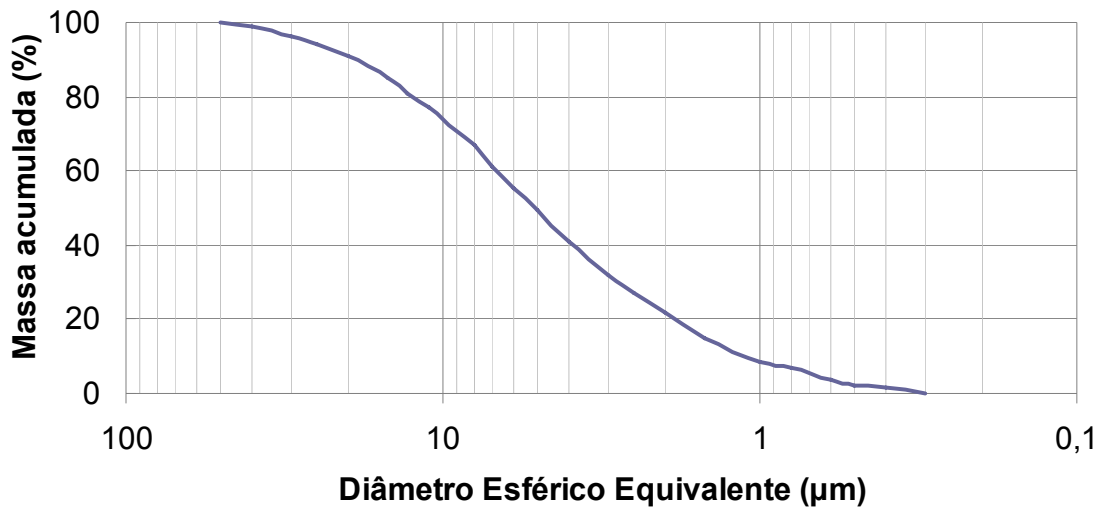


Figura 4.1 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 1 (100% feldspato).

Por meio da análise da curva de gresificação da composição 1, pode-se notar que não houve nenhum aumento de sua retração linear e uma diminuição em sua absorção de água até a temperatura em torno de 1050°C (Figura 4.2). A partir desta temperatura, os valores de retração e absorção começam a se modificar e este comportamento se torna mais acentuado a 1150°C, quando ocorre uma queda na absorção e aumento da retração, possivelmente devido à presença da fase líquida oriunda do feldspato.

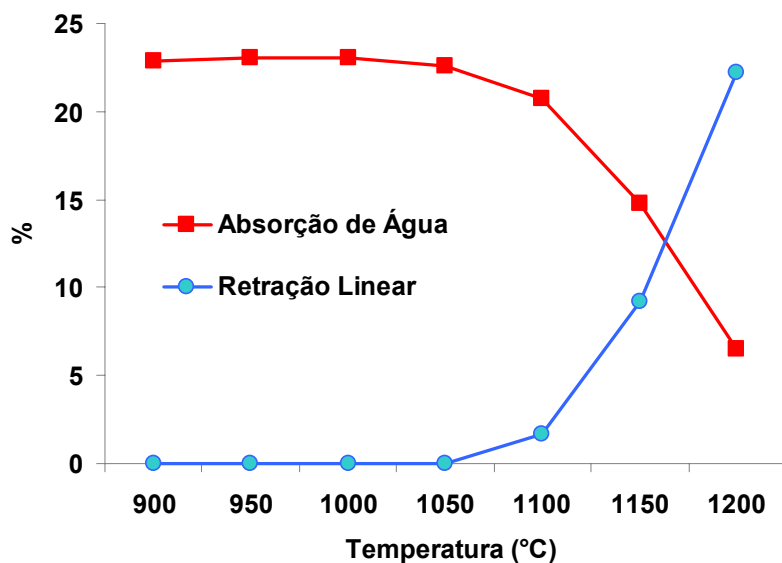


Figura 4.2 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição 1 (100% feldspato).

4.2 Composição 75% feldspato e 25% nefelina (ou composição 2)

A composição de número 2 foi obtida através da substituição de 25% do feldspato que estaria presente na massa do porcelanato pelo feldspatóide nefelina, ou seja, esta formulação contém um total de 45% em peso de material fundente, sendo 33,25% de feldspato e 11,25% de nefelina.

A Composição 2, conforme se pode verificar na Figura 4.3, possui 90 % das partículas com tamanho inferior a 16,0 μm e 10 % inferior a 0,9 μm ; uma distribuição relativamente larga de tamanhos e muito similar à distribuição da composição 1. O tamanho médio de partículas para esta composição é de 4,4 μm .

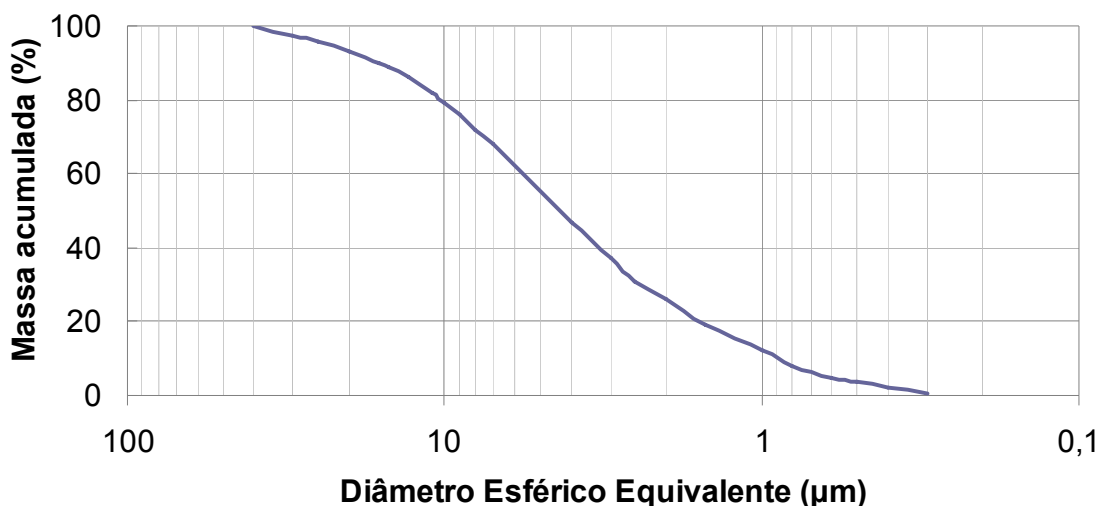


Figura 4.3 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 2 (75% feldspato e 25% nefelina).

Analisando a curva de gresificação para esta composição, Figura 4.4, pode-se observar, assim como na composição 1, um aumento de sua retração linear e uma diminuição em sua absorção de água a partir de 1050°C, porém com um comportamento levemente mais acentuado, isto é, a presença da nefelina favoreceu mais a densificação.

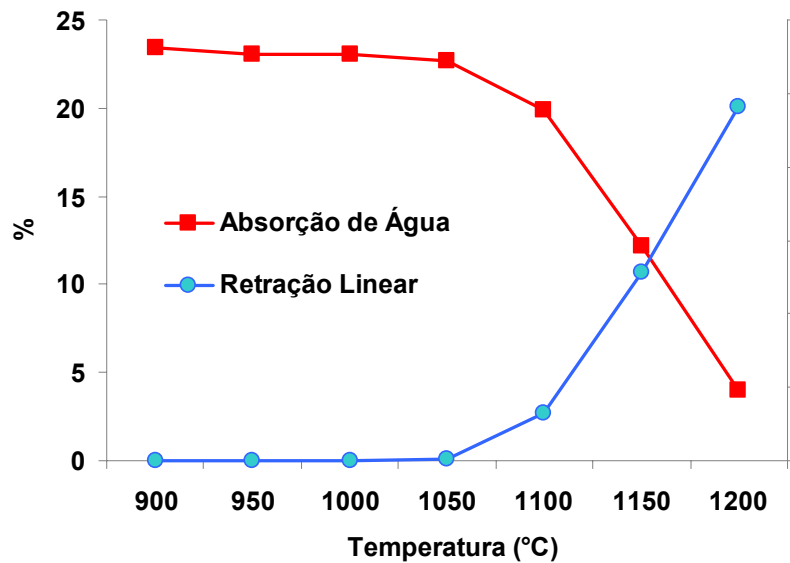


Figura 4.4 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 2 (75% feldspato e 25% nefelina).

4.3 Composição 50% feldspato e 50% nefelina (ou composição 3)

Esta composição de número 3 apresenta-se nos mesmos moldes da composição de número 2, porém, as quantidades de feldspato e nefelina presentes nesta composição estão divididas de maneira igualitária, ou seja, 22,5% de feldspato e 22,5% de nefelina para um total de 45% em peso de material fundente na massa.

Por meio da análise da Figura 4.5, na qual é mostrada a distribuição de tamanho de partículas, pode-se notar que 90 % das partículas apresentam tamanho inferior a 23,0 μm e 10 % inferior a 1,1 μm ; uma distribuição relativamente mais larga que as distribuições anteriores sem ou com menor teor de nefelina. O tamanho médio de partículas para esta composição é de 6,3 μm .

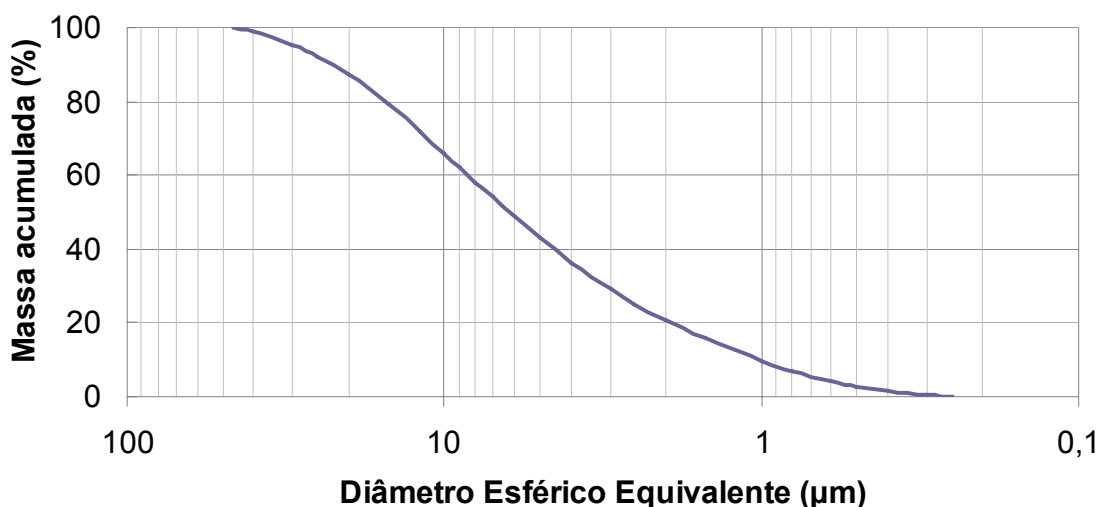


Figura 4.5 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina).

Pode-se analisar por meio da curva de gresificação para esta composição, Figura 4.6, mais uma vez um aumento da retração linear e uma diminuição dos valores de absorção de água com o aumento da temperatura de queima. Porém temperaturas maiores ainda são necessárias para a obtenção de absorção de água inferior a 0,5%, necessária para massas de porcelanato.

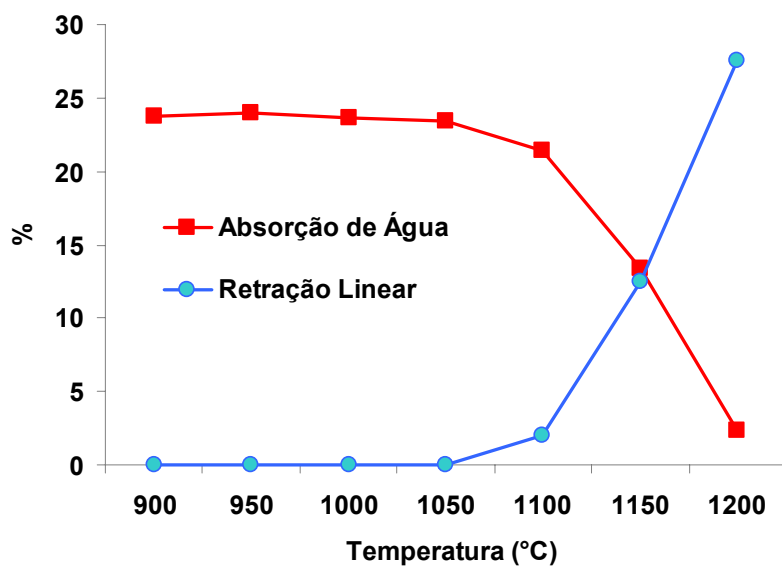


Figura 4.6 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina).

4.4 Composição 25% feldspato e 75% nefelina (ou composição 4)

A composição de número 4 contém somente 11,25% de feldspato e 33,75% de nefelina, perfazendo os mesmos 45% em peso de material fundente na massa.

A Figura 4.7, que apresenta a distribuição de tamanho de partículas para a composição de número 4 mostra que 90 % das partículas têm tamanho inferior a 19,0 μm e 10 % inferior a 0,9 μm ; uma distribuição relativamente larga próxima às distribuições das composições anteriores. O tamanho médio de partículas para esta composição é de 5,5 μm .

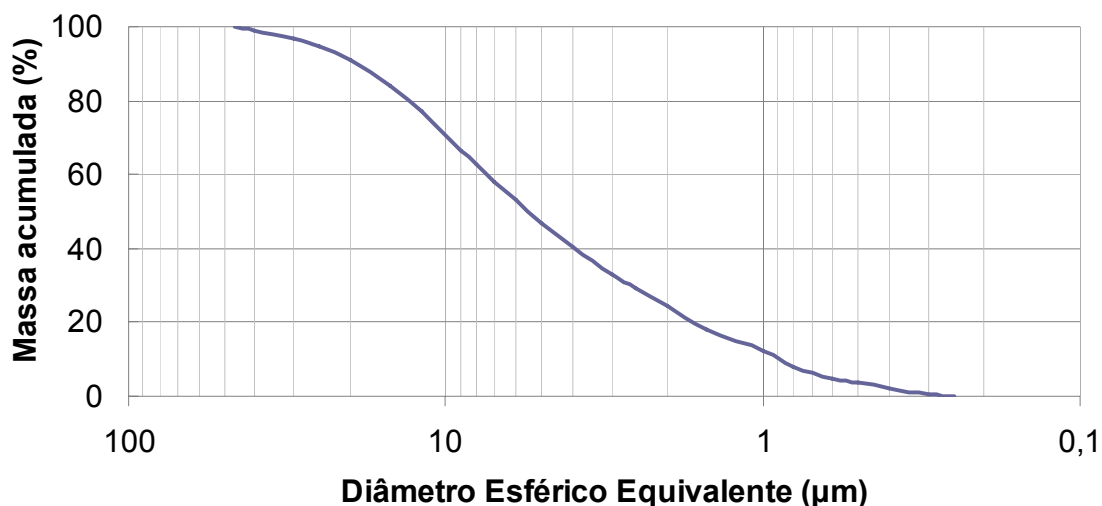


Figura 4.7 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 4 (25% feldspato e 75% nefelina).

A curva de gresificação para esta composição (Figura 4.8), assim como nas composições anteriores, mostra um aumento de retração linear e diminuição dos valores de absorção de água também a partir de 1050°C, porém levando a uma melhor sinterização (maior retração e menor absorção) na temperatura de 1200°C.

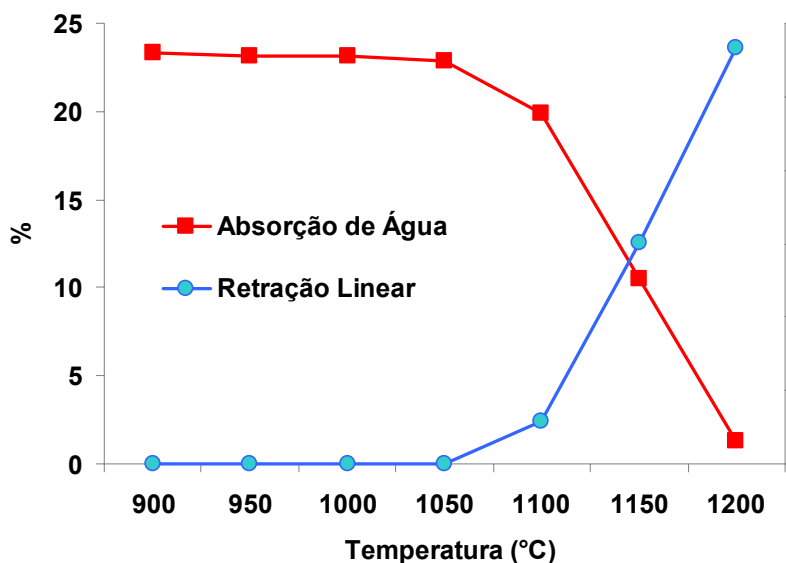


Figura 4.8 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 4 (25% feldspato e 75% nefelina).

4.5 Composição 100% nefelina (ou composição 5)

Esta composição foi preparada com a substituição total do feldspato da composição teórica básica pela matéria-prima nefelina, ou 45% nefelina como material fundente.

A Figura 4.9 mostra que 90 % das partículas apresentam tamanho inferior a 20,0 μm e 10 % inferior a 1,2 μm . O tamanho médio de partículas para esta composição é de 6,7 μm e a curva se assemelha às curvas das demais composições onde foi feita a substituição parcial do feldspato, bem como à curva de distribuição da massa padrão com feldspato somente como material fundente. Isto mostra que não houve uma alteração significativa nos mecanismos de moagem desta massa em relação às demais, para as mesmas condições de tempo de moagem, relação bola:material:água.

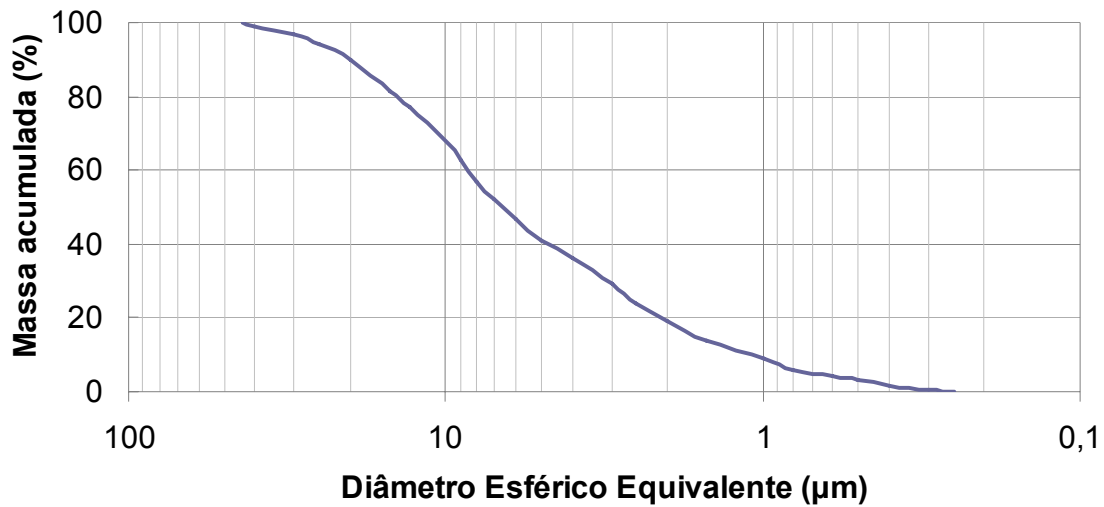


Figura 4.9 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 5 (100% nefelina).

A curva de gresificação desta composição, Figura 4.10, mostra a maior fundência da nefelina em relação ao feldspato (Figura 4.2), não só pelo maior valor de retração linear e, principalmente, pelo menor valor de absorção de água, mas pelo deslocamento do ponto de cruzamento para menor temperatura. No entanto, vale observar que nenhuma modificação ocorre até a temperatura de 1050°C, assim como nas demais composições da série feldspato-nefelina.

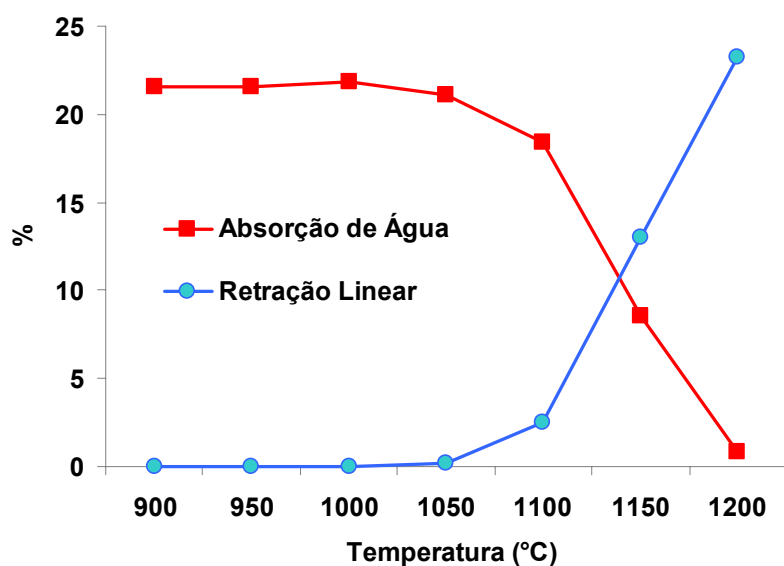


Figura 4.10 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 5 (100% nefelina).

4.6 Composição 75% feldspato e 25% fluxo (ou composição 7)

Na composição 7 ao invés da substituição de 25% do feldspato presente na massa do porcelanato pela nefelina (composição 2), foi utilizada como matéria-prima fundente e substituta o fluxo sintético. A massa foi constituída por 45% de material fundente, sendo 33,75% feldspato e 11,25% fluxo.

A composição 7, conforme se pode verificar na Figura 4.11, possui uma distribuição com 90 % das partículas de tamanho inferior a 23,5 μm e 10 % inferior a 1,2 μm . Estes limites, bem como o tamanho médio de partículas que é de 8,4 μm , são superiores aos valores obtidos pela composição 2. Este resultado pode estar diretamente relacionado à influência do material sintético fluxo na moagem, uma vez que a relação entre todas as matérias-primas e condições de moagem foram mantidas em todas as composições.

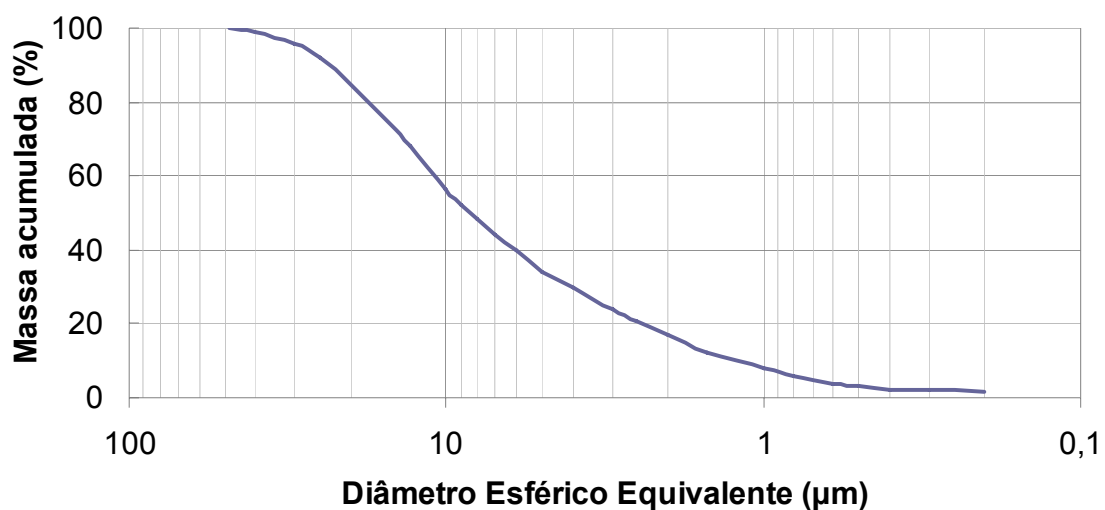


Figura 4.11 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 7 (75% feldspato e 25% fluxo).

Por meio da análise da Figura 4.12, que mostra a curva de gresificação para esta composição, nota-se o início da retração linear juntamente com a diminuição da absorção de água em torno de 1000°C. Esta temperatura é menor que aquela obtida para a composição com somente feldspato e somente

nefelina como material fundente, além da temperatura das composições em que estes fundentes foram combinados, que foi de 1050°C. Este fato mostra a maior fundência do fluxo e/ou reatividade do material com o feldspato ou com as outras matérias-primas da matriz de porcelanato, isto é, a argila, caulim, quartzo e talco.

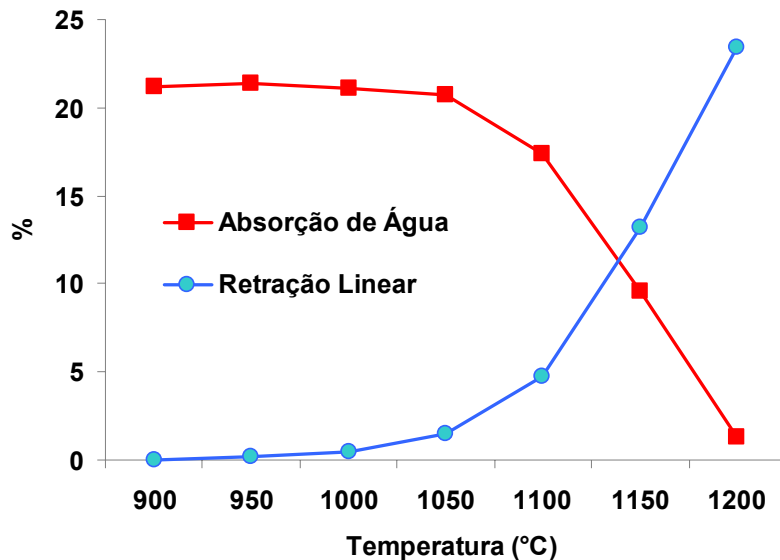


Figura 4.12 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 7 (75% feldspato e 25% fluxo).

4.7 Composição 50% feldspato e 50% fluxo (ou composição 8)

Esta composição apresenta o material fundente dividido em quantidades iguais tanto da matéria-prima feldspato quanto da matéria-prima fluxo, ou seja, 22,5% de feldspato e 22,5% de fluxo para o total de fundente de 45% na massa de porcelanato.

Por meio da análise da Figura 4.13, que apresenta a distribuição de tamanho de partículas para a composição 8 constatamos que esta possui uma distribuição com 90 % das partículas de tamanho inferior a 30,5 μm e 10 % inferior a 1,3 μm . O tamanho médio de partículas para esta composição é de

9,2 μm , e, embora a fração fina ($10\% < 1,3$) seja próxima à composição 7 (75% feldspato e 25% fluxo), os maiores tamanhos de partículas são superiores aos até então obtidos, refletindo em uma distribuição relativamente mais larga de tamanho de partículas.

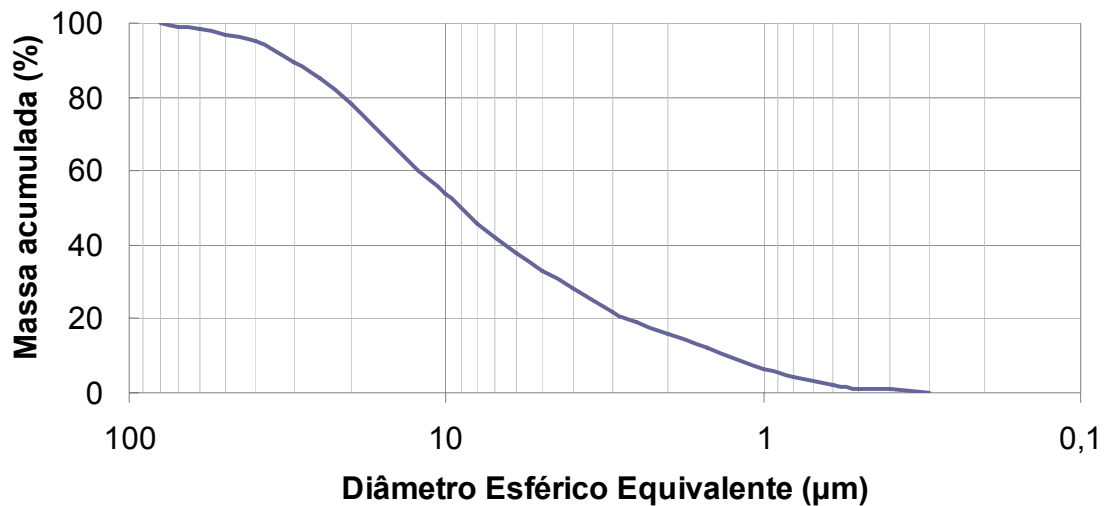


Figura 4.13 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo).

Observando a curva de gresificação para esta composição de número 8, Figura 4.14, pode-se notar que o aumento da retração linear e a diminuição da absorção de água, já ocorrem a 900°C , indicando mais uma vez, a maior capacidade de fundência e/ou reatividade da matéria-prima fluxo na matriz (composição global de porcelanato).

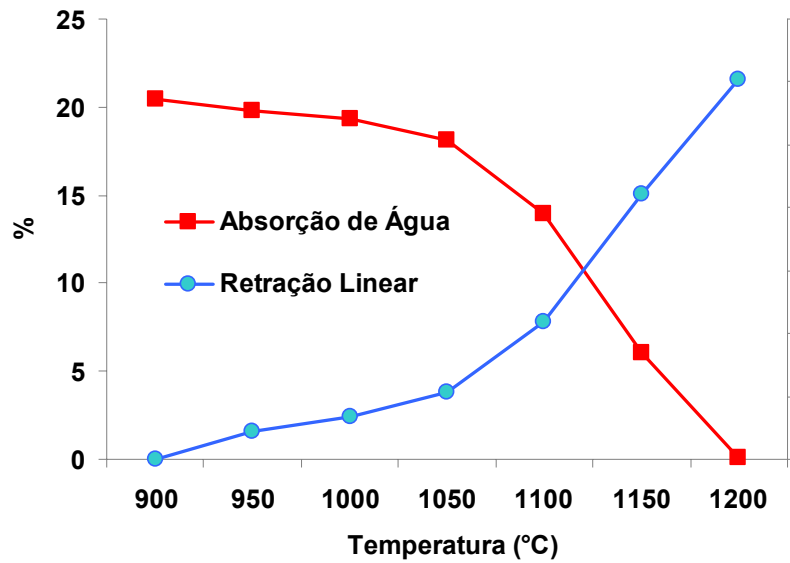


Figura 4.14 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo).

4.8 Composição 25% feldspato e 75% fluxo (ou composição 9)

A composição de número 9 foi constituída por 25% de feldspato e 75% do material fluxo, perfazendo um teor total de material fundente de 45% da massa de porcelanato.

A Figura 4.15 que apresenta a distribuição de tamanho de partículas para esta composição mostra que 90 % das partículas possuem tamanho inferior a 31,0 μm e 10 % inferior a 1,8 μm . Estes limites, bem como o tamanho médio de partículas que é de 8,4 μm , tornam a curva de distribuição ainda mais larga que as obtidas para as composições com 25% e 50% de fluxo, composições 7 e 8 (Figuras 4.11 e 4.13), respectivamente.

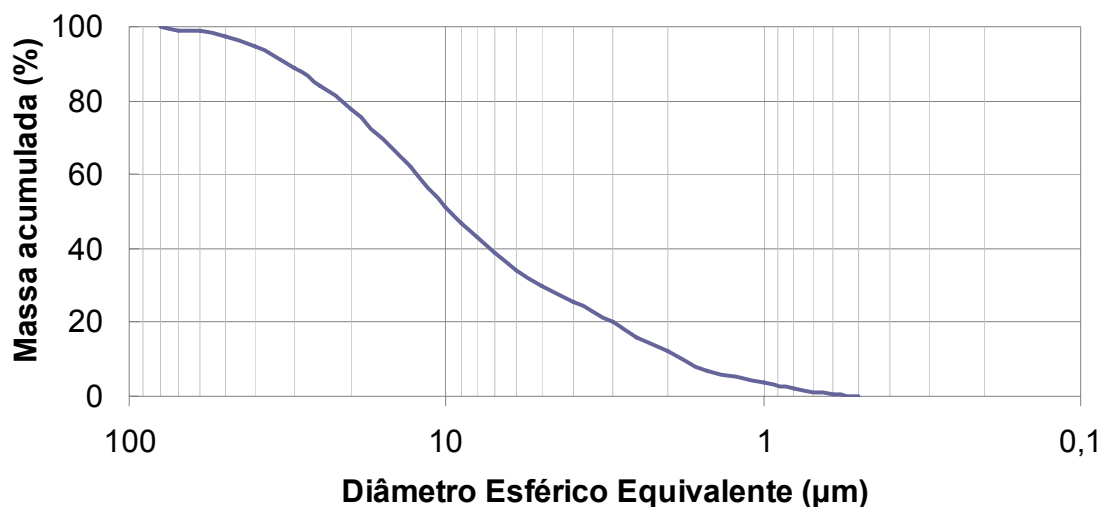


Figura 4.15 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 9 (25% feldspato e 75% fluxo).

Analisando a curva de gresificação para esta composição, Figura 4.16, se observa que o ponto de cruzamento das curvas de retração linear e absorção de água ocorre a uma temperatura inferior ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$), comparado aos pontos das composições 7 e 8 (25% e 50% fluxo) nas Figuras 4.12 ($\sim 1140^{\circ}\text{C}$) e 4.14 ($\sim 1125^{\circ}\text{C}$), respectivamente. O início da retração de queima e a diminuição da absorção de água ocorrem a temperaturas menores que 900°C , apesar desta composição apresentar maior tamanho médio de partículas. Isto pode estar diretamente ligado à capacidade fundente e/ou reatividade do fluxo, e fica ainda mais evidente quando se compara este resultado com os da composição 4 (25% feldspato e 75% nefelina), cuja temperatura de início de retração e diminuição da absorção de água é 1050°C (Figura 4.8).

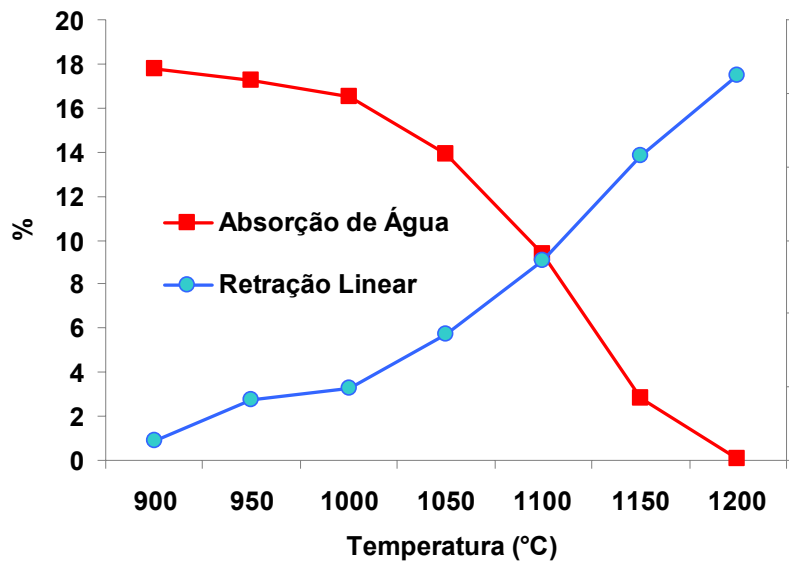


Figura 4.16 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 9 (25% feldspato e 75% fluxo).

4.9 Composição 100% fluxo (ou composição 10)

Esta composição foi originada a partir da substituição total do teor de feldspato utilizado na composição considerada teórica (45%) pela matéria-prima denominada de fluxo.

A Figura 4.17 apresenta a distribuição de tamanho de partículas para esta composição. Pode-se observar que 90 % das partículas são de tamanho inferior a 23,0 μm e 10 % inferior a 1,5 μm . O tamanho médio de partículas para esta composição é de 10,0 μm , e a curva apresenta-se relativamente um pouco mais larga que as curvas obtidas para as composições que possuem somente uma matéria-prima não plástica como material fundente (Figuras 4.1 e 4.9), isto é, composição 1 com 100% feldspato (Figura 4.1) e composição 5 com 100% nefelina.

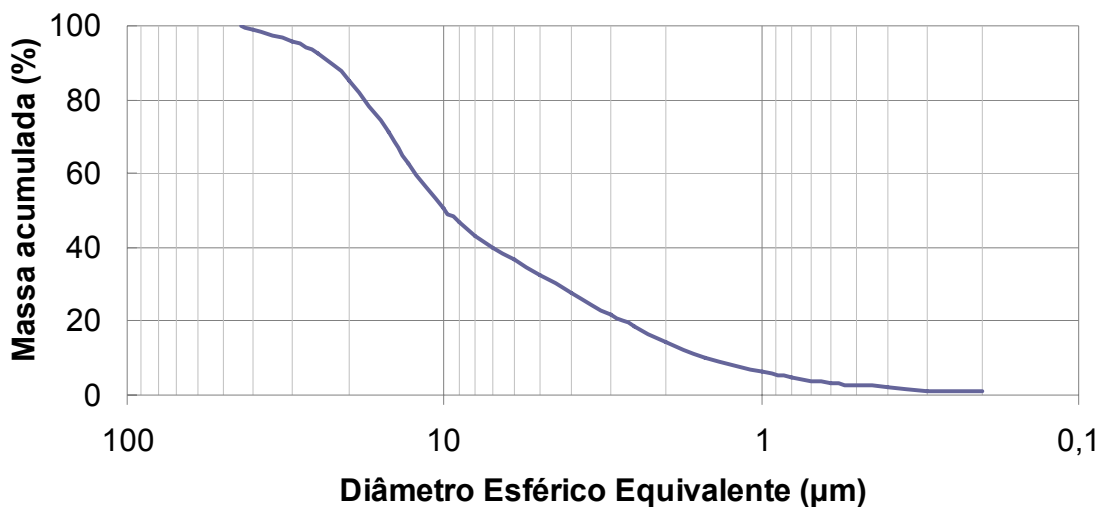


Figura 4.17 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 10 (100% fluxo).

Por meio da análise da curva de gresificação da composição 10, Figura 4.18, observa-se que na primeira temperatura de queima utilizada (900°C), já ocorreu o ponto de início de retração e diminuição de absorção de água. Desta forma, o ponto de cruzamento das curvas correspondentes a estas características foi deslocado para uma temperatura inferior a aquelas obtidas para composições em que houve a combinação feldspato-nefelina e feldspato-fluxo como material formador de fase líquida.

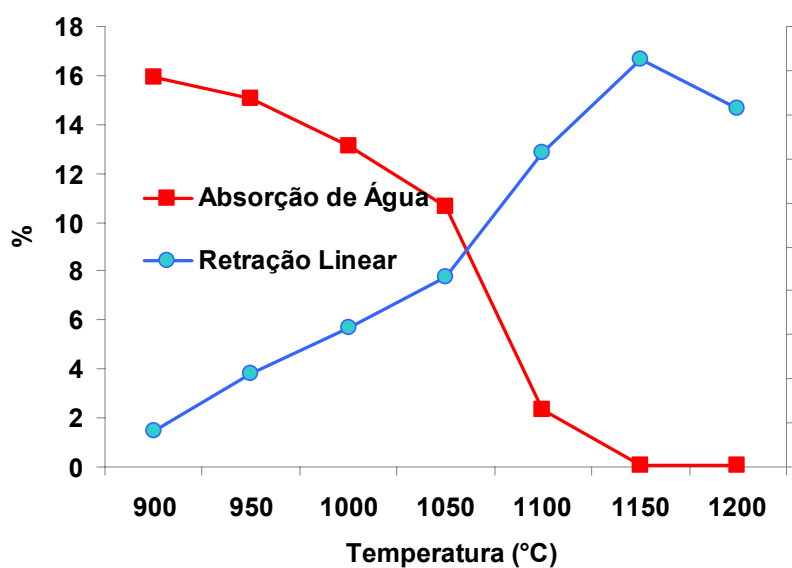


Figura 4.18 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 10 (100% fluxo).

4.10 Composição 75% nefelina e 25% fluxo (ou composição 12)

A composição 12 refere-se à massa com 75% de nefelina e 25% de fluxo como material fundente. É uma composição em que o teor de feldspato (45% da massa de porcelanato) foi totalmente substituído por uma combinação de outras matérias-primas fundentes.

A Figura 4.19 apresenta a distribuição de tamanho de partículas para esta composição, na qual 90 % das partículas são de tamanho inferior a 33,0 μm , 10 % inferior a 1,6 μm e o tamanho médio de partículas é de 10,2 μm ; esta composição possui uma curva de distribuição mais larga que a obtida para a composição 1 com 100% feldspato (Figura 4.1), com tamanho médio duas vezes maior.

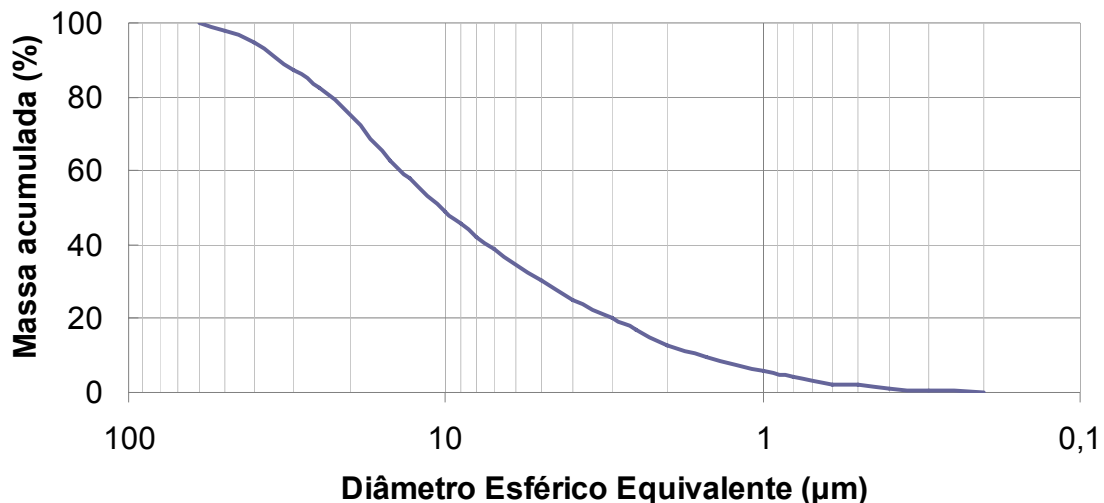


Figura 4.19 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 12 (75% nefelina e 25% fluxo).

A curva de gresificação para esta composição (Figura 4.20) mostra que a temperatura de início da retração de queima e da diminuição de absorção de água é superior à obtida para a composição 10 com 100% de fluxo, que foi inferior a 900°C (Figura 4.18), porém inferior a da composição 5 com 100% de nefelina que foi 1050°C (Figura 4.10). Isto mostra que o fluxo apresenta uma

maior fundência comparado a nefelina, apesar desta também apresentar uma maior fundência, quando comparada ao feldspato.

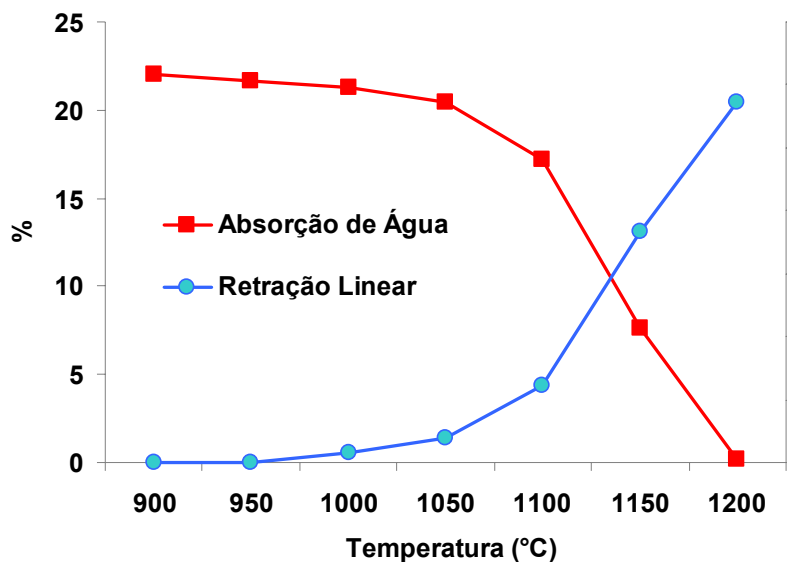


Figura 4.20 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 12 (75% nefelina e 25% fluxo).

4.11 Composição 50% nefelina e 50% fluxo (ou composição 13)

A composição 13 representa a formulação na qual metade do seu teor de material fundente é a matéria-prima nefelina (22,5%) e a outra metade é constituída da matéria-prima fluxo (22,5%).

A Figura 4.21 mostra a distribuição do tamanho de partículas desta composição onde 90 % das partículas são de tamanho inferior a 27,5 μm , 10 % inferior a 2,0 μm . O tamanho médio de partículas é de 8,0 μm , e tal como nas demais moagens, a mistura resultou em uma distribuição larga de tamanho de partículas.

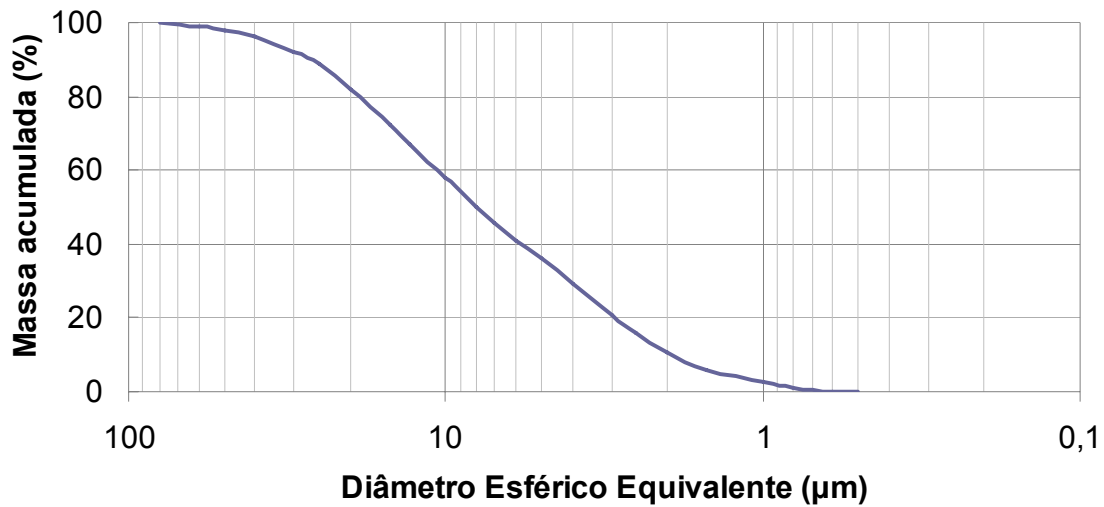


Figura 4.21 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo).

Analisando a curva de gresificação para esta composição, Figura 4.22, é possível observar que o maior teor de fluxo, de 25% na composição 12 para 50% nesta composição, abaixa a temperatura de início de retração e diminuição da absorção de água (900°C). Este efeito também foi observado anteriormente para a composição 8 em que a massa foi preparada com 50% de feldspato e 50% de fluxo (Figura 4.14).

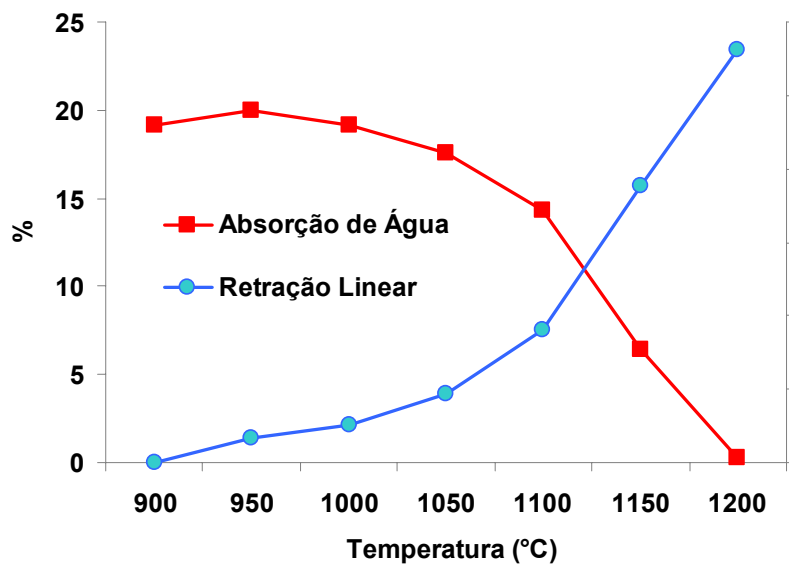


Figura 4.22 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo).

4.12 Composição 25% nefelina e 75% fluxo (ou composição 14)

A composição 14 é referente à combinação de 25% de nefelina e 75% de fluxo, somando os 45% de material fundente da massa.

É uma composição, que apresentou uma curva larga do tamanho de partículas, bastante semelhante às curvas das demais composições, onde 90 % das partículas são de tamanho inferior a 20,5 μm , 10 % inferior a 0,9 μm e o tamanho médio resultante é de 5,9 μm .

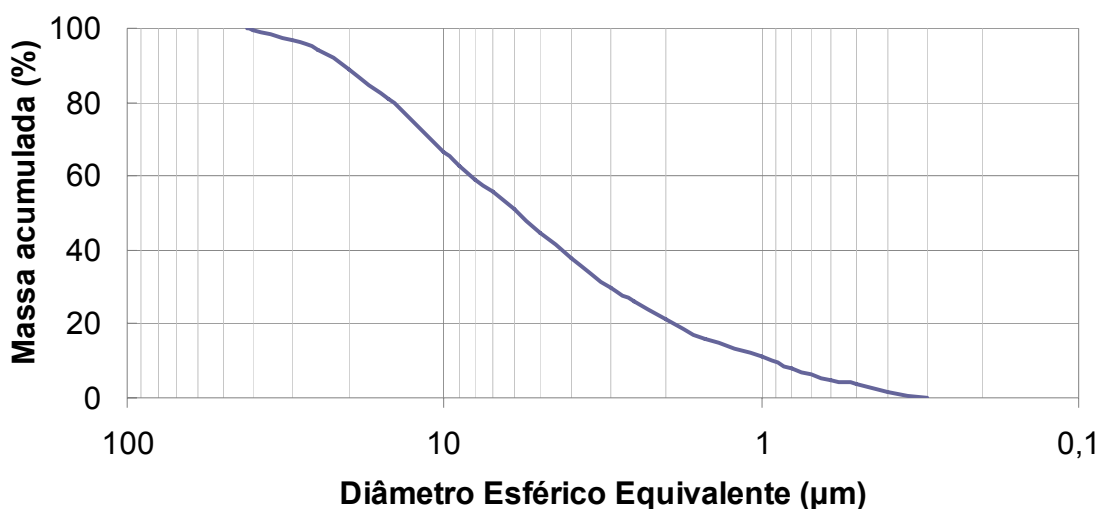


Figura 4.23 Curva de distribuição de tamanho de partículas da massa de porcelanato de composição 14 (25% nefelina e 75% fluxo).

A curva de gresificação apresentada na Figura 4.24, para esta composição, confirma que quanto maior o teor de fluxo na mistura nefelina-fluxo como material fundente, menor a temperatura de início de retração e diminuição de absorção de água (< 900°C).

Este comportamento também foi observado na composição 9 em que o material fundente é constituído pela combinação de 25% feldspato com 75% de fluxo (Figura 4.16) e deve estar relacionado ao efeito causado pelo fluxo na composição global da matriz.

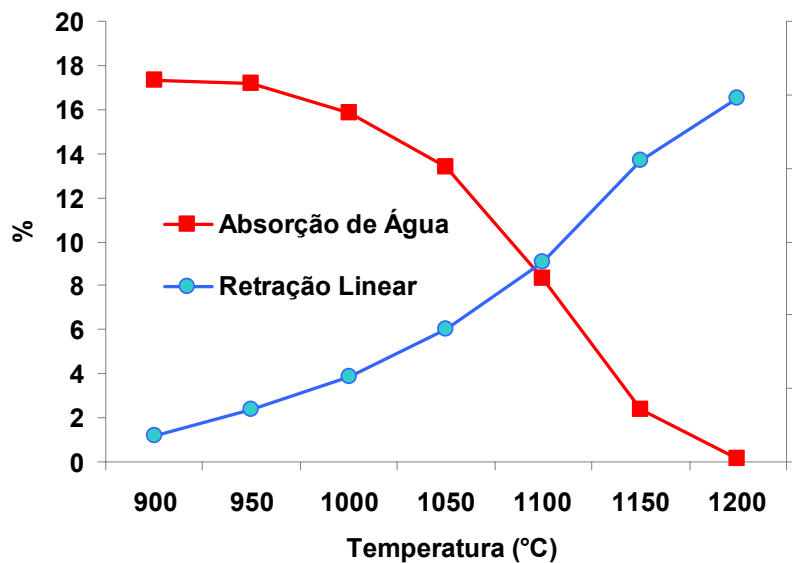


Figura 4.24 Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 14 (25% nefelina e 75% fluxo).

4.13 Comparações entre os resultados obtidos para as formulações de diferentes tipos de massas

Esta secção descreve a comparação das características cerâmicas após queima das massas constituídas por feldspato, nefelina e fluxo como fundentes, com a finalidade de se observar a influência de cada uma destas matérias-primas. Em seguida, são apresentados resultados referentes às amostras, separadas em séries, em função da substituição parcial do feldspato pelos outros fundentes (nefelina e fluxo).

Todas as séries apresentarão diferentes proporções, sendo que a primeira série engloba as amostras que contêm na composição feldspato e nefelina como material fundente; a segunda série apresenta os resultados das amostras que contêm os materiais fundentes feldspato e fluxo e, por fim, a terceira série que contêm combinações de nefelina e o fluxo em substituição ao feldspato.

Para a análise das microestruturas, bem como para a identificação das fases presentes, foram utilizados somente dois grupos de amostras. Devido ao elevado número de corpos-de-prova decorrentes das próprias composições estudadas e das diversas temperaturas de queima, optou-se por analisar as amostras das composições “puras”, ou seja, das massas com 100% de cada um dos fundentes (feldspato, nefelina e fluxo), e um segundo grupo de amostras das composições que continham combinações entre eles em quantidades igualmente distribuídas, isto é 50% de um fundente - 50% de outro tipo de fundente.

As amostras selecionadas foram as que tiveram temperatura de queima de 1200°C, por estas apresentarem baixos valores de absorção de água e por satisfazerem à exigência inicial e importante para classificação de uma composição como sendo de porcelanato, que é absorção de água <0,5%.

4.13.1 Densidade e porosidade aparente

As densidades a verde, após prensagem e secagem, para as amostras de todas as composições variaram em torno de 1,85 g/cm³. Este valor está abaixo dos valores usualmente utilizados na indústria para a conformação de composições de porcelanato (em torno de 2,0 a 2,1 g/cm³). Neste trabalho, no entanto, apesar da não otimização das condições de conformação, os resultados são importantes do ponto de vista de comparação entre as diversas composições estudadas, onde o efeito do tipo de fundente é o objeto de estudo. Tipicamente a densidade do porcelanato varia em função dos teores de fase vítrea e fases cristalinas presentes.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os resultados das densidades e porosidades aparentes em função da temperatura de queima para as massas com as matérias-primas fundentes feldspato, nefelina e fluxo (composições 1, 5 e 10), respectivamente.

É possível observar que o efeito da nefelina na densificação é bastante similar ao proporcionado pelo feldspato até a temperatura de 1100°C, e que em temperaturas superiores, a nefelina é mais efetiva e leva a uma redução

significativa da porosidade. Por outro lado, o efeito do fluxo como fundente da composição inicia-se a uma temperatura bem inferior ($<900^{\circ}\text{C}$) e torna-se ainda mais acentuado em temperaturas maiores, levando a uma porosidade nula em torno de 1150°C .

Conforme já esperado, pela curva de gresificação (Figura 4.18), onde se observa absorção de água igual a zero a 1150°C , obteve-se corpos sem porosidade aberta que são interessantes do ponto de vista de fabricação de porcelanato, normalmente queimado a temperaturas da ordem e superiores a 1200°C .

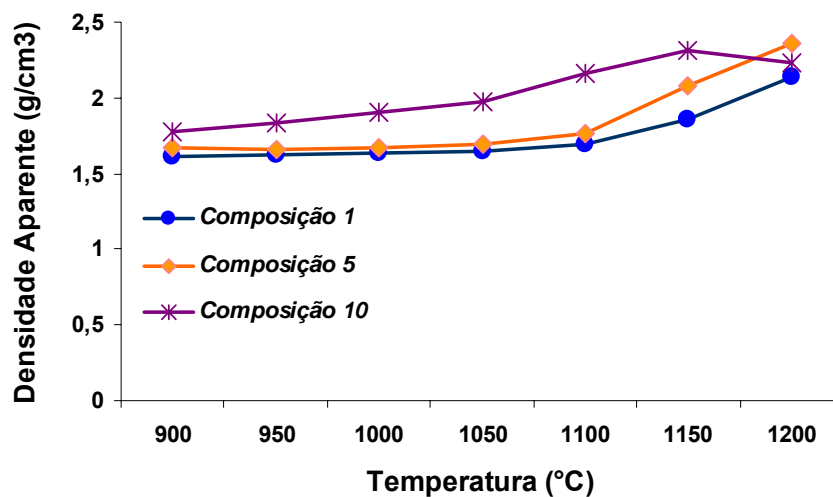


Figura 4.25 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).

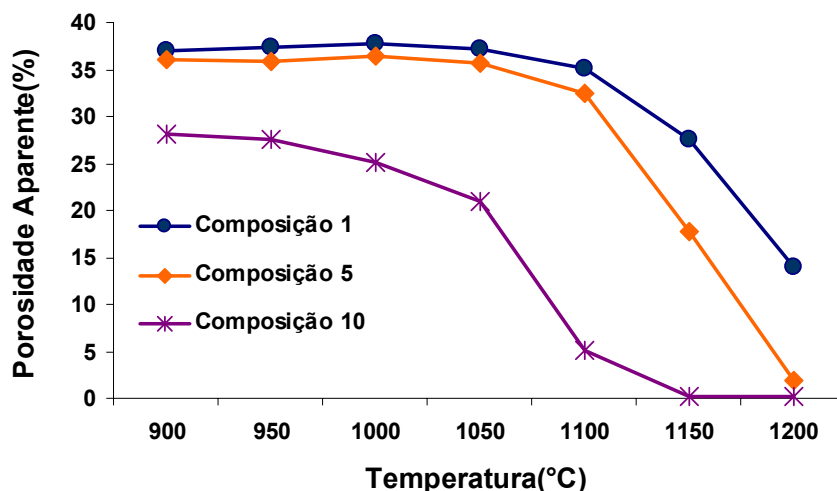


Figura 4.26 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).

Os resultados de densidade e porosidade aparente em função da temperatura de queima para as três séries de composições estudadas que contêm combinações dos fundentes feldspato-nefelina, feldspato-fluxo e nefelina-fluxo são apresentados nas Figuras 4.27 a 4.32.

Quando comparados os resultados para as composições que apresentam em sua formulação as matérias-primas feldspato e nefelina, Figuras 4.27 e 4.28. Pode-se observar que quanto maior a quantidade da nefelina em substituição ao feldspato, maiores são os valores de densidade em consequência dos menores valores de porosidade aparente após queima. No entanto, esses valores são bem próximos e não são significativamente modificados até a faixa de temperatura de 1050 a 1100°C. Para temperaturas superiores a 1100°C, fica claro o efeito dos fundentes no material e a diferença entre as composições, sobretudo destaca-se a ação da nefelina (composições 2 a 5). Embora não se tenha obtido corpos sem porosidade, mesmo queimadas a temperatura de 1200°C, estes resultados estão de acordo com as curvas de gresificação para esta série de composições (Figuras 4.2; 4.4; 4.6; 4.8 e 4.10).

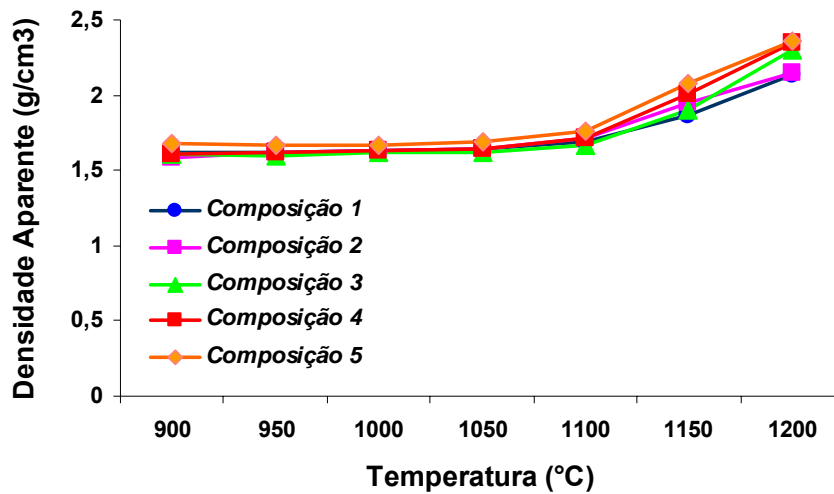


Figura 4.27 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).

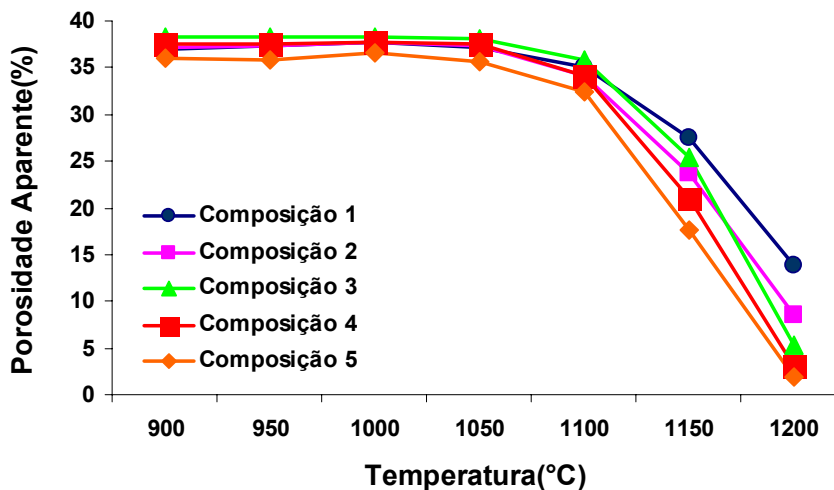


Figura 4.28 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).

Da mesma forma que nas composições anteriores, as amostras contendo as matérias-primas feldspato e fluxo, Figuras 4.29 e 4.30, apresentaram menores valores de porosidade aparente e, por consequência, maiores valores de densidade quando a matéria-prima feldspato foi sendo gradativamente substituída pelo fluxo sintético. Este efeito inicia-se por volta da temperatura de 1000°C e leva a corpos com baixíssima porosidade (< 0,3%) a 1200°C para composições contendo 50 e 75% de fluxo.

Pelos resultados obtidos fica evidente o elevado grau de fundência do fluxo nas combinações feldspato-fluxo, já observado pelas curvas de gresificação e variação da porosidade das composições contendo os três tipos de fundentes isoladamente (Figura 4.26).

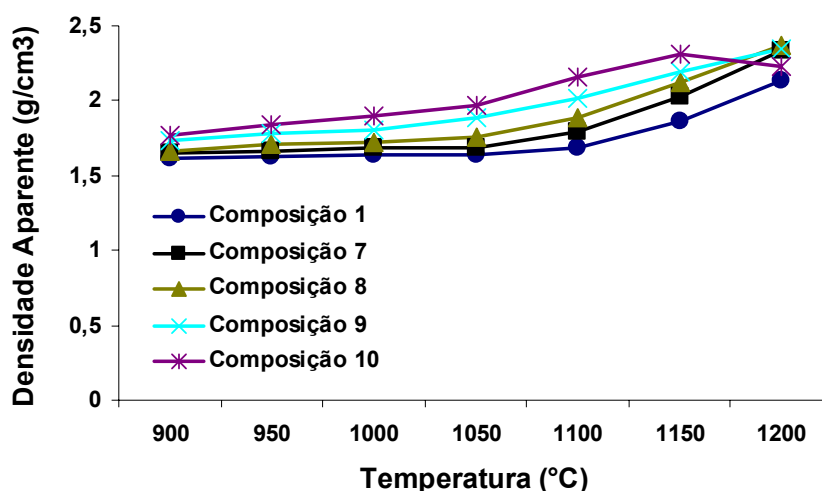


Figura 4.29 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10).

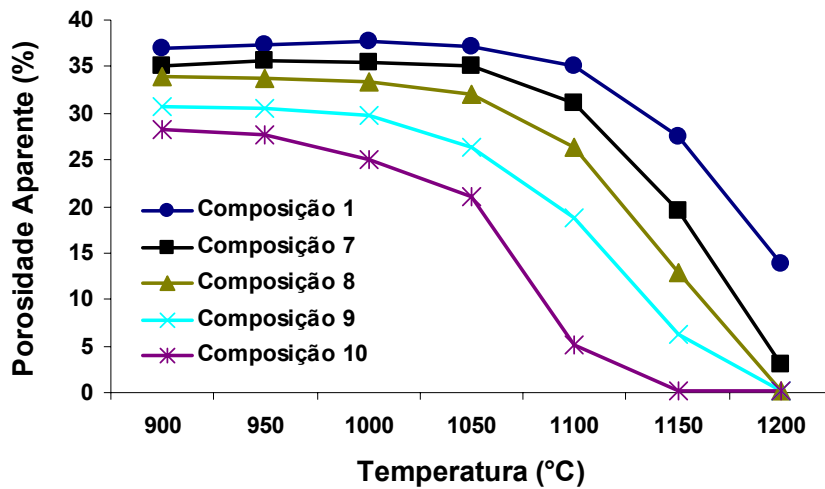


Figura 4.30 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10).

Ao se analisar a série de composições contendo combinações de nefelina-fluxo como material fundente, pode-se observar pelos resultados apresentados nas Figuras 4.31 e 4.32, que a substituição da nefelina diminui a temperatura de queima do material, comportamento similar ao que ocorre nas composições feldspato-fluxo. No entanto, o efeito é ainda mais acentuado, pois enquanto para as composições feldspato-fluxo baixa porosidade (0,2%) foi obtida com 50% de fluxo, para as composições nefelina-fluxo corpos com 0,3% de porosidade já foram observados para a composição com 25% de fluxo (composição 12).

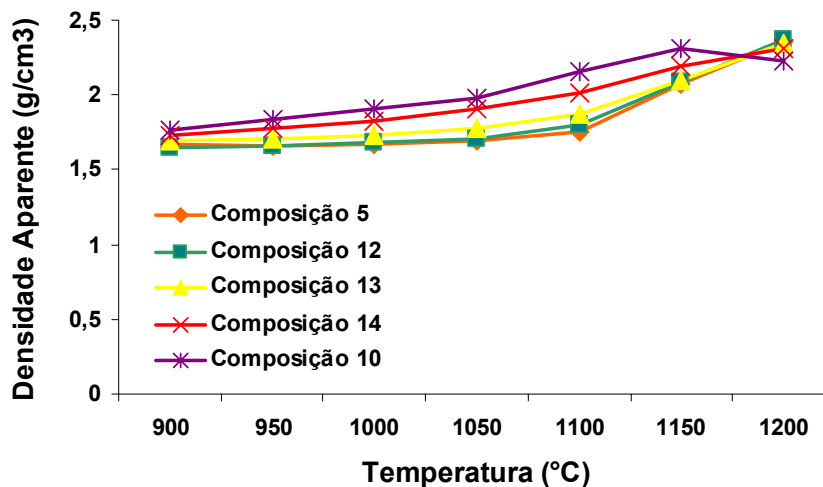


Figura 4.31 Variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10).

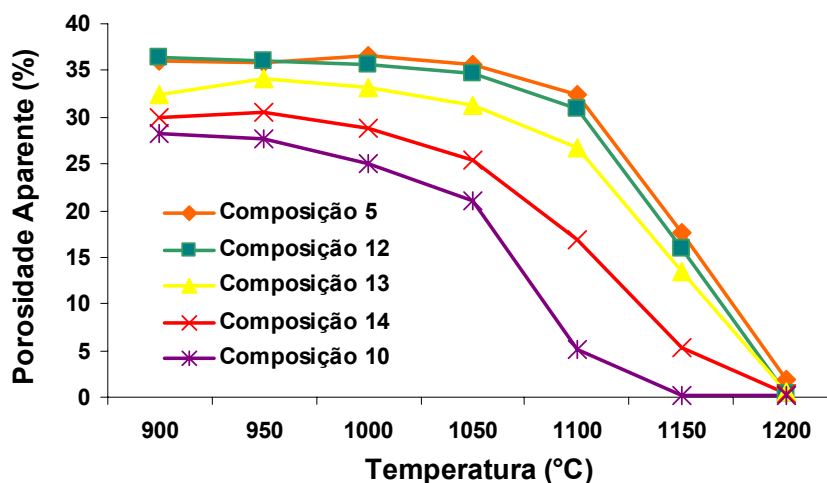


Figura 4.32 Variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10).

Vale destacar algumas considerações importantes a respeito dos valores observados para a absorção de água, densidade e porosidade aparente para as várias massas analisadas, considerações essas que terão implicações nas resistências mecânicas dos corpos-de-prova queimados nas diversas temperaturas.

Para a primeira série de composições (composições de 1 a 5 que apresentam combinações de feldspato e nefelina) não foi possível a obtenção de corpos-de-prova totalmente sinterizados (isentos de poros) na faixa de temperatura utilizada (900 a 1200°C), o que demonstra que as massas necessitam ainda de temperaturas superiores e/ou maior patamar de queima para a completa densificação.

Na segunda série de composições (composições de 7 a 10 que apresentam combinações de feldspato e fluxo) as massas na relação de 50% feldspato com 50% fluxo, 25% feldspato com 75% fluxo e 100% fluxo, composições 8, 9 e 10, respectivamente, apresentaram tanto os valores de absorção de água e porosidade menores que 0,5%, que resulta de uma melhor sinterização e, conseqüentemente, maior densificação (Figura 4.29). Estes resultados também puderam ser observados nos corpos-de-prova das massas formuladas da terceira série de composições (composições de 10 a 14 que apresentam combinações de nefelina e fluxo).

4.13.2 Resistência mecânica

Inicialmente, foram construídos os gráficos do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para os corpos-de-prova cujas composições consistiram somente de um tipo de fundente, isto é, feldspato, nefelina ou fluxo. Em seguida, foram analisados comparativamente os resultados referentes às composições contendo combinações dos fundentes.

De maneira geral, pode-se observar que os corpos-de-prova da composição com feldspato apresentaram menor resistência que aqueles das composições com nefelina ou fluxo. Este comportamento era esperado devido

a maior porosidade dos corpos-de-prova contendo o feldspato, e os gráficos mostraram-se coerentes com os obtidos para as medidas de porosidade aparente (Figura 4.26). A 1200°C a composição 10 (100% fluxo) inicia o processo de super queima, que foi visualmente observada pela sua expansão e excessiva vitrificação superficial (Apêndice A) e isto, possivelmente, influenciou na resistência mecânica dos corpos-de-prova causando a queda na curva da Figura 4.33.

É também importante ressaltar que não só os defeitos e a porosidade do material afetaram a resistência mecânica, mas as fases desenvolvidas e o teor de fase vítrea certamente também contribuíram.

Os valores apresentados foram obtidos pela média de 4 corpos-de-prova para cada temperatura de queima e os desvios padrão não ultrapassaram 10% em todas as situações (ou seja, composições com um único fundente, bem como misturas de fundentes).

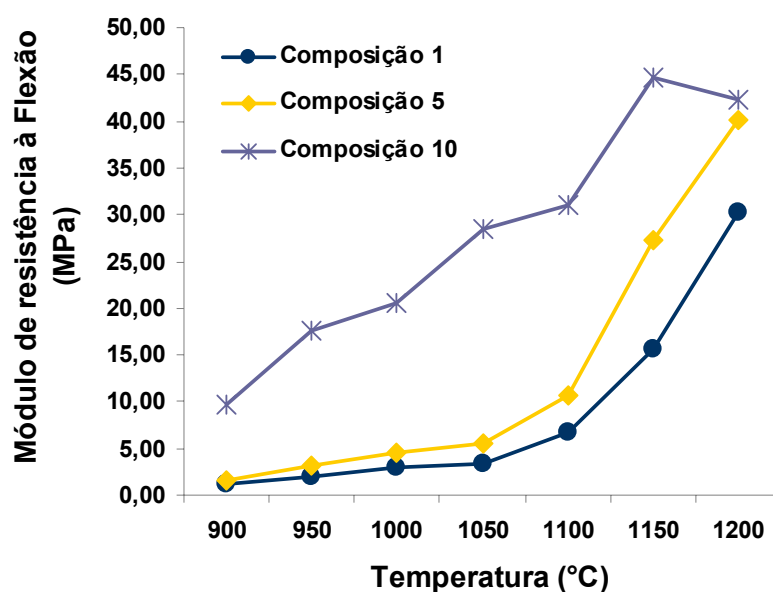


Figura 4.33 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).

A Figura 4.34 apresenta os resultados do módulo de resistência à flexão para as massas que continham combinações de feldspato e nefelina como fundentes. Pode-se correlacionar o aumento da resistência ao aumento da quantidade de nefelina na mistura fundente em acordo com a diminuição da porosidade (Figura 4.28). Este fato mostra o efeito benéfico da utilização de nefelina na queima das massas de porcelanato.

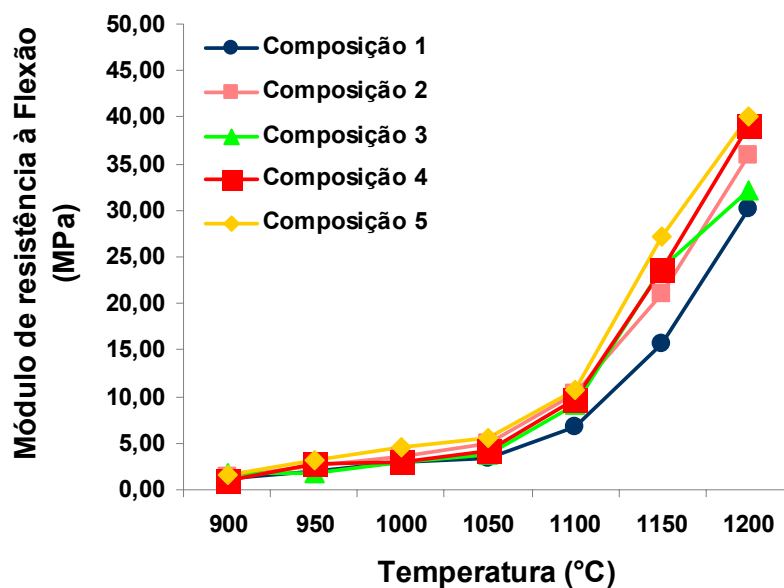


Figura 4.34 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).

Na Figura 4.35 são apresentadas as curvas da variação do módulo de resistência à flexão para os corpos-de-prova contendo combinações de feldspato e fluxo como fundente. Da mesma forma que nos resultados obtidos com a utilização de nefelina junto ao feldspato, pode-se observar que quanto maior a quantidade do fluxo presente no material, melhor a sua resistência à flexão. A utilização de fluxo não só melhora a resistência do material quando

combinado com o feldspato, como consequência da redução da porosidade (Figura 4.30), mas também quando foi utilizado junto com a nefelina.

A Figura 4.36 apresenta os resultados para as massas contendo combinações de nefelina com fluxo como material fundente.

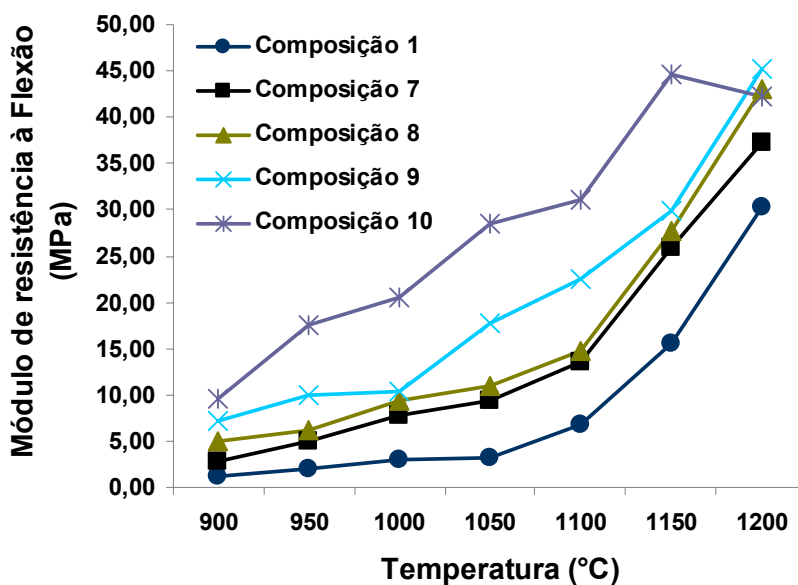


Figura 4.35 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10).

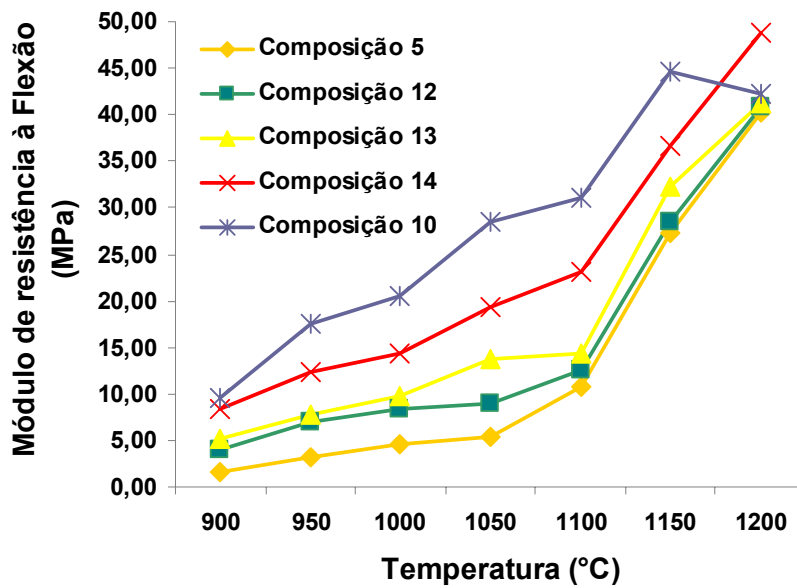


Figura 4.36 Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10).

Em síntese, os resultados relacionados à resistência mecânica dos corpos-de-prova das várias composições, quando analisados sob o ponto de vista da resistência mínima exigida pela Norma ISO 13006 / NBR 13818 que estabelece 35 MPa para porcelanato, indicam as temperaturas de queima necessárias para as massas em função da composição e fundentes, nas condições experimentais adotadas neste trabalho.

A Tabela 4.1 apresenta para cada composição estudada a temperatura necessária para obtenção do módulo de resistência mecânica à flexão igual ou superior a 35 MPa.

Tabela 4.1 Composições de porcelanato para diferentes tipos de fundentes (% em peso) e as respectivas temperaturas de queima para obtenção do módulo de resistência mecânica à flexão igual ou superior a 35 MPa com absorção de água inferior a 0,5%.

Nº	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Fluxo (%)	Absorção de água (%)	Temperatura Mínima de Queima (°C)	Módulo de Resistência Mecânica à Flexão (MPa)
1	45,00	0,00		6,51	> 1200	-
2	33,75	11,25		4,01	> 1200	-
3	22,50	22,50		2,31	> 1200	-
4	11,25	33,75		1,32	1200	39
5	0,00	45,00		0,81	1200	40
7	33,75		11,25	1,27	1200	37
8	22,50		22,50	0,09	1200	43
9	11,25		33,75	0,07	1200	45
10	0,00		45,00	0,07	1150	45
12		33,75	11,25	0,16	1200	40
13		22,50	22,50	0,28	1200	41
14		11,25	33,75	0,15	1150	37

Desta forma, analisando-se a Tabela 4.1, é possível enumerar para temperaturas de queima até 1200°C, as possíveis composições que satisfazem os requisitos necessários para um porcelanato, ou seja, absorção de água inferior a 0,5% e módulo de resistência mecânica à flexão superior a 35 MPa:

- composição 8 com 22,5% feldspato e 22,5% fluxo;
- composição 9 com 11,25% feldspato e 33,75% fluxo;
- composição 10 com 100% fluxo;
- composição 12 com 33,75% nefelina e 11,25% fluxo;
- composição 13 com 22,5% nefelina e 22,5% fluxo;
- composição 14 com 11,25% nefelina e 33,75% fluxo.

4.13.3 Dilatação térmica

Com o objetivo de se observar o comportamento de cada massa de porcelanato em função da temperatura de queima, foi realizado o ensaio de dilatometria, cujos resultados obtidos por meio das curvas de dilatação térmica são apresentados nas Figuras 4.37 a 4.41.

As curvas mostram para cada composição o início da retração de queima como função da matéria-prima fundente. Foi realizada, também, para as séries de composições estudadas, isto é, composições da série feldspato-nefelina, feldspato-fluxo e nefelina-fluxo em diversas proporções.

A Figura 4.37 apresenta os resultados de dilatação térmica para as composições sem a mistura de fundentes. Pode-se observar que a composição contendo somente fluxo, como material fundente na massa de porcelanato, apresenta uma maior dilatação se comparada às composições com feldspato ou nefelina. No entanto, apresenta o início de retração em torno de 800°C que a leva a sinterizar em temperaturas mais baixas que as outras composições, conforme observado na curva de gresificação (Figura 4.18).

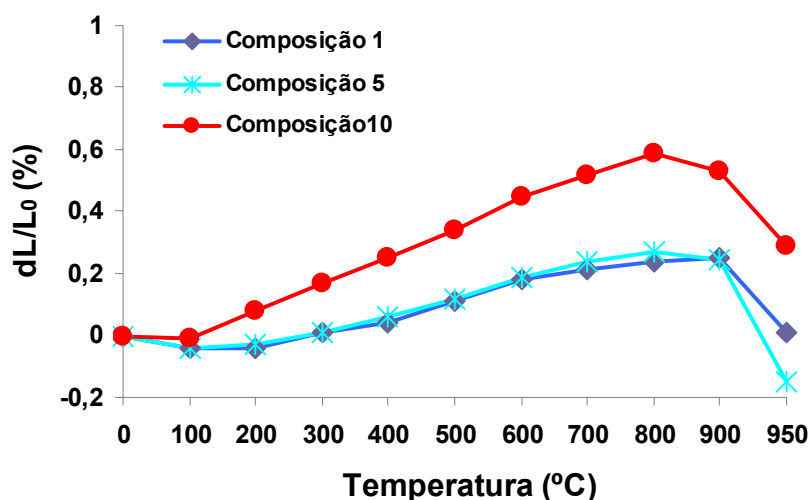


Figura 4.37 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).

O efeito da fundência do fluxo também fica evidente quando são comparadas as composições em que foram mantidas as mesmas proporções dos fundentes (50% de cada tipo), pois tanto a composição contendo fluxo com feldspato (composição 8), como a que contém fluxo com nefelina (composição 13), mostraram que a retração inicia-se em temperaturas inferiores a da composição contendo 50% de feldspato com 50% de nefelina (Figura 4.38).

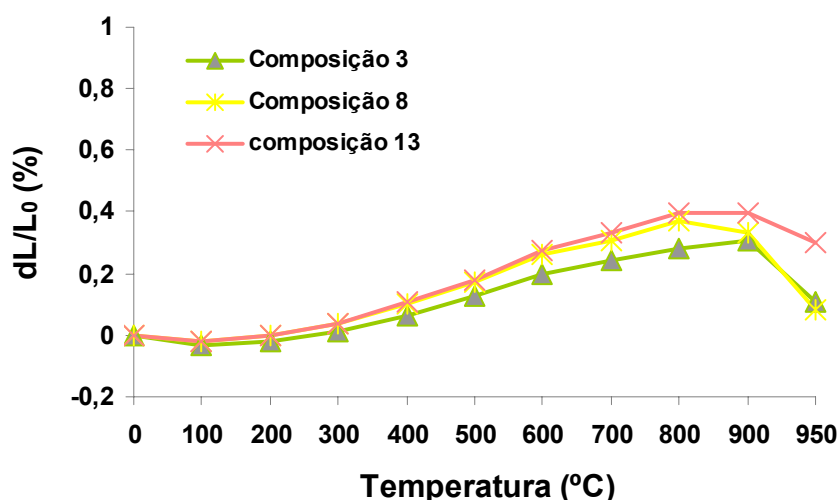


Figura 4.38 Curvas de dilatação térmicas para composições de porcelanato constituídas por diferentes fundentes na mesma proporção: 50% feldspato e 50% nefelina (3); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 50% nefelina e 50% fluxo (13).

A Figura 4.39 apresenta as curvas de dilatação para a série de composições em que houve a combinação de feldspato com nefelina como material fundente. É interessante observar que não há uma alteração significativa da dilatação conforme já observado para as composições com esses fundentes puros (composição 1 com 100% feldspato e composição 5 com 100% nefelina) na Figura 4.37, o que mostra a similaridade desses materiais e suas interações com os demais componentes da massa (argila, caulim, quartzo e talco).

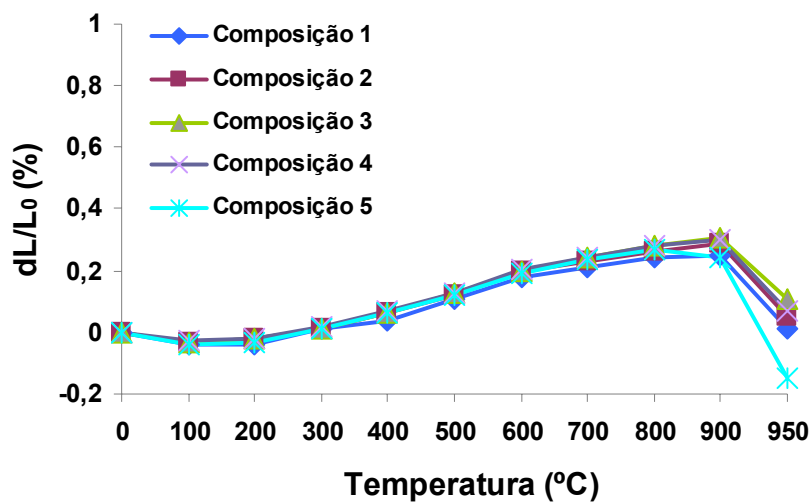


Figura 4.39 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina (5).

Já o efeito da presença do fluxo junto ao feldspato, provoca uma alteração na dilatação da massa de porcelanato, de forma que quanto maior o teor de fluxo na mistura, maior a dilatação do material, Figura 4.40. Neste caso, devido a maior fundência do fluxo, quanto maior o seu teor, menor é a temperatura de início de retração. Este mesmo comportamento ocorre nas massas contendo a combinação de nefelina com fluxo como material fundente, Figura 4.41.

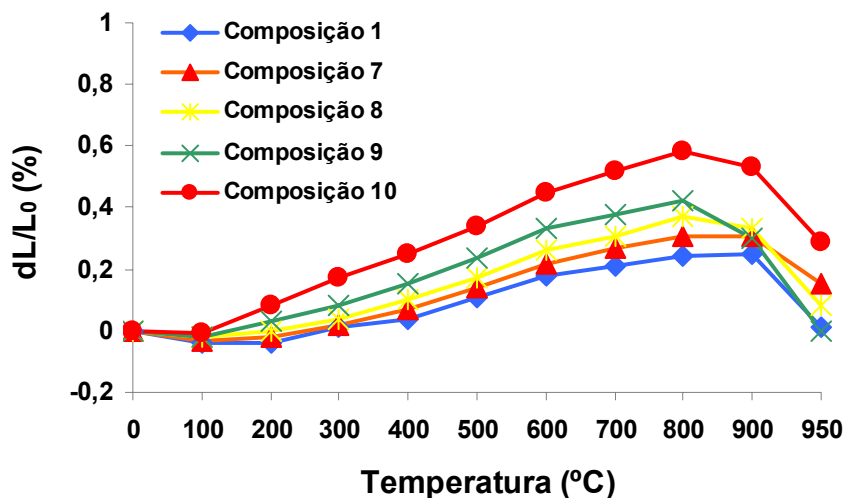


Figura 4.40 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10).

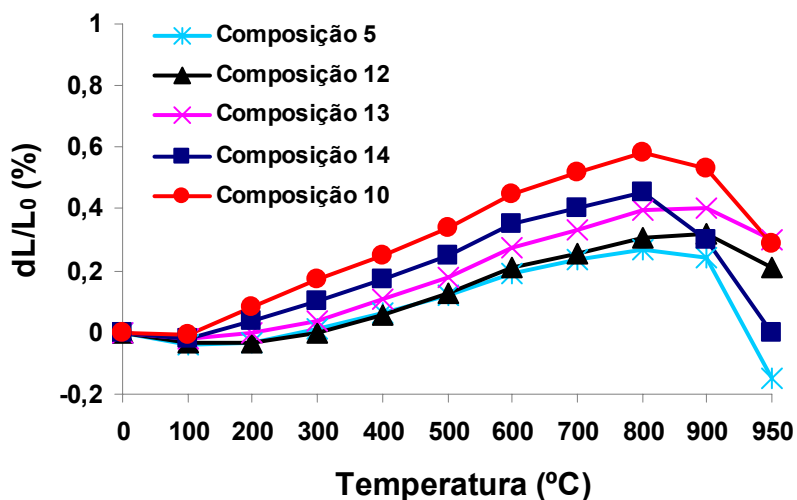


Figura 4.41 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10).

Para uma melhor visualização, os dados apresentados na Tabela 4.2 são referentes à temperatura de início de retração para cada composição estudada obtidos pelo ensaio de dilatométrica. Também são apresentados os coeficientes de expansão térmica linear (α) na faixa de 200 a 800°C. Utilizou-se desta faixa de temperatura como forma de minimizar possível interferência nos cálculos devido ao acoplamento da amostra no equipamento (baixas temperaturas) e para eliminar a influência da retração que ocorre já para composições ricas em fluxo em torno de 820°C. Pode-se notar que se, por um lado a presença de fluxo na composição facilita o início da retração (processo de sinterização), por outro, ele eleva o coeficiente de expansão térmica linear. Esses fatos estão diretamente ligados ao ponto de amolecimento da matéria-prima fluxo (~ 800°C), que apresenta um caráter vítreo, e ao seu elevado coeficiente de expansão térmica linear ($9,78 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [19].

Tabela 4.2 Temperatura de início de retração e coeficiente de dilatação térmica para massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de fundentes.

Nº	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Fluxo (%)	Temperatura Início de Retração	α $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
1	45,00	0,00		895 °C	6,43
2	33,75	11,25		895 °C	6,37
3	22,50	22,50		890 °C	6,46
4	11,25	33,75		880 °C	6,46
5	0,00	45,00		865 °C	6,72
7	33,75		11,25	870 °C	6,89
8	22,50		22,50	850°C	7,2
9	11,25		33,75	825 °C	7,2
10	0,00		45,00	830 °C	8,55
12		33,75	11,25	875 °C	6,91
13		22,50	22,50	850 °C	7,67
14		11,25	33,75	820 °C	7,70

4.13.4 Deformação piropiástica

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos no ensaio de deformação piropiástica (ângulos de deformação) efetuado para corpos-de-prova de cada massa de porcelanato estudada, como uma função da composição de fundentes, submetidos a 1200°C por curto e longo patamar de queima, 5 minutos e 1 hora, respectivamente.

Os resultados mostram que não ocorreu deformação para massas contendo um único tipo de fundente (feldspato, nefelina ou fluxo) independentemente do tempo de patamar ser curto ou longo. Observa-se pelos resultados que os corpos-de-prova contendo somente fluxo como fundente, deformam levemente mais (3,5°) quando comparados aos que contêm feldspato (3°) ou nefelina (3°). É, no entanto, curioso notar, que quando os fundentes são combinados, ocorre um aumento da deformação com o aumento do tempo de patamar, e uma deformação significativa para a proporção 1:1 (50%:50%) independente de a combinação ser entre feldspato-nefelina, feldspato-fluxo (maior deformação ocorrida) ou nefelina-fluxo. Embora não se tenha uma explicação lógica para este fato, ele pode ser associado à composição e quantidade da fase líquida, bem como sua interação com os demais constituintes da massa.

Vale lembrar que o feldspato é fonte de Na₂O (2,9%) e rico em K₂O (11,6%), a nefelina além de Na₂O (6,9%), possui significativo teor de K₂O (8,6%), e o fluxo possui elevado teor de Na₂O (14,2%), elevado teor de CaO (9,1) e ainda contribui com MgO (3,6%). Certamente a interação entre estes óxidos deve mudar as características da fase líquida e sua viscosidade, levando a deformações tais quais as que ocorreram. Essas interações ocorrem, sobretudo, entre os alcalinos e alcalinos terrosos, sendo que a fase vítrea poderá dissolver ou não um maior teor de Al₂O₃, que pode modificar a viscosidade. Neste sentido, estudos mais específicos, teóricos e experimentais, podem estabelecer correlações para estas séries de composições analisadas, entre a deformação piropiástica e os efeitos da própria composição química das massas, da composição química e viscosidade da fase líquida e do tempo de patamar de queima.

Tabela 4.3 Valores dos ângulos de deformação pirop lástica em função do patamar de queima massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de fundentes.

Nº	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Fluxo (%)	δ_{5min}	δ_{1hora}
1	45,00	0,00		3 °	3 °
2	33,75	11,25		2 °	3 °
3	22,50	22,50		2,5 °	3,5 °
4	11,25	33,75		1 °	3 °
5	0,00	45,00		3 °	3 °
7	33,75		11,25	1 °	2 °
8	22,50		22,50	4,5 °	9 °
9	11,25		33,75	2,5 °	3 °
10	0,00		45,00	3,5 °	3,5 °
12		33,75	11,25	1,5 °	4 °
13		22,50	22,50	3 °	7 °
14		11,25	33,75	2 °	3 °

4.13.5 Identificação de fases

Com o objetivo de melhor analisar as características obtidas para cada composição de massa de porcelanato, dados os diferentes fundentes e possíveis reações deles durante a queima do material, foram realizados ensaios de difração de raios X e análise microestrutural para detecção e observação das fases desenvolvidas. As microestruturas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários (SE) e quando pertinente foi realizada microanálise por EDS.

As amostras escolhidas para estas análises foram retiradas da superfície de fratura dos corpos-de-prova das composições com um único tipo de fundente (composição 1 com 100% feldspato, composição 5 com 100% nefelina e composição 10 com 100% fluxo). Para observar a interação entre eles, também foram analisadas amostras das composições contendo a proporção 1:1 (50%:50%) feldspato-nefelina, feldspato-fluxo e nefelina-fluxo), que mostraram os maiores valores dos ângulos de deformação piropiástica. Para a determinação do ângulo, foram utilizados corpos-de-prova queimados a 1200°C utilizou-se dos corpos-de-prova queimados a 1200°C, que a esta temperatura apresentaram menores valores de absorção de água e melhores valores de resistência mecânica.

A Figura 4.42 apresenta o difratograma de raios X da massa de porcelanato da composição 1 (100% feldspato). É possível observar a presença das fases quartzo, mulita, leucita e feldspato, semelhante ao difratograma obtido para a composição 1 (100% feldspato). A presença de feldspato indica que ele não fundiu totalmente (ou se decompôs em fase líquida e leucita), evidenciando que com o aumento de temperatura, a porosidade poderia ser ainda mais reduzida; a composição 1 apresentou uma porosidade aparente em torno de 13 % a 1200°C, Figura 4.28).

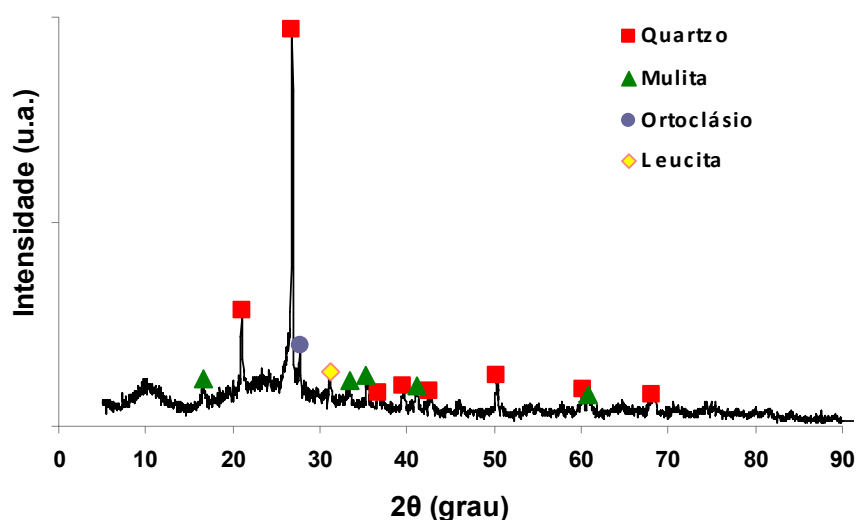
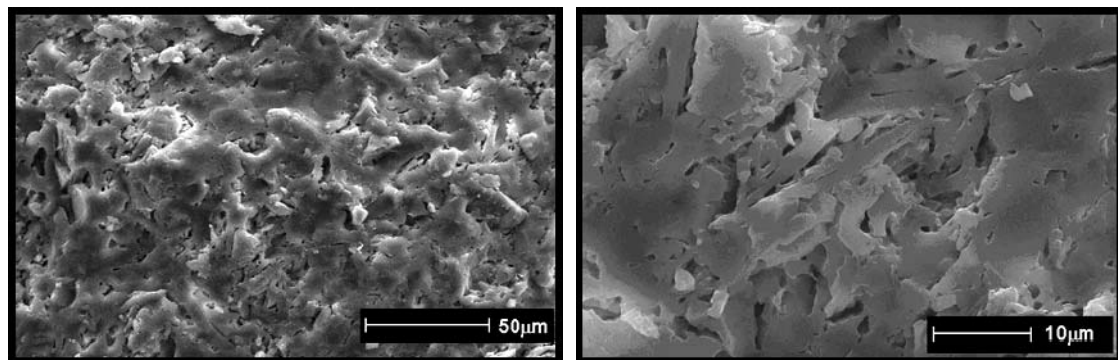


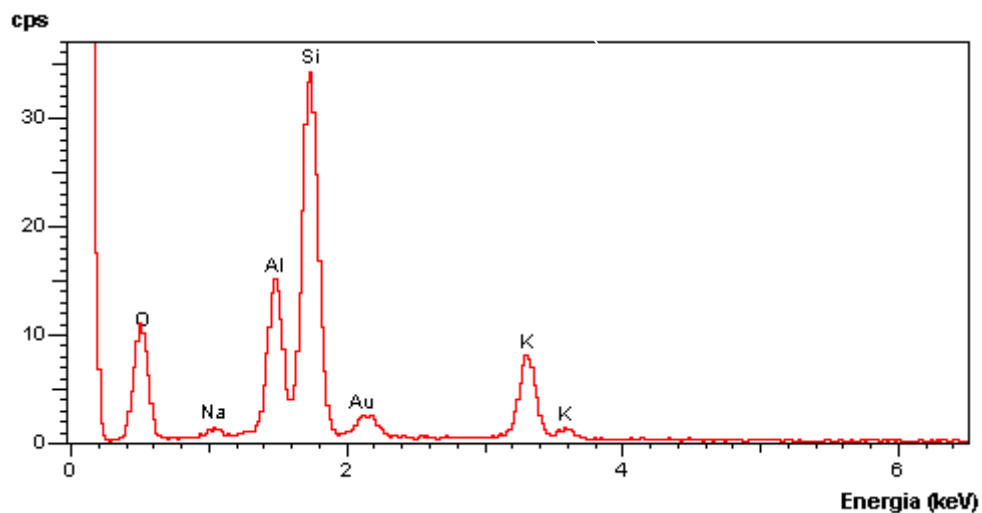
Figura 4.42 Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200°C.

A porosidade residual pode ser observada na micrografia obtida da análise microestrutural, apresentada na Figura 4.43, que também mostra a presença de grãos de leucita, confirmada pela análise de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).



(a)

(b)



(c)

Figura 4.43 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200°C: (a) Aspecto geral, (b) Grãos de leucita e (c) EDS do grão de leucita.

A Figura 4.44 apresenta o difratograma de raios X da massa de porcelanato da composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina). É possível observar a semelhança do difratograma obtido para a composição 1 (100% feldspato), mostrado na Figura 4.42, o que indica que a presença da nefelina não causou a formação de nenhuma fase nova. Mais uma vez foram detectados picos de feldspato remanescente à temperatura de 1200°C, confirmando resultados anteriores de medidas de absorção de água (Tabela 4.1) indicando a necessidade de temperaturas mais elevadas para completa sinterização.

Quanto à microestrutura, a Figura 4.45 mostra detalhes da porosidade residual e da fase mulita nucleada no interior de um grande poro onde ocorreu a fratura. A confirmação dos grãos de mulita foi feita por análise de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

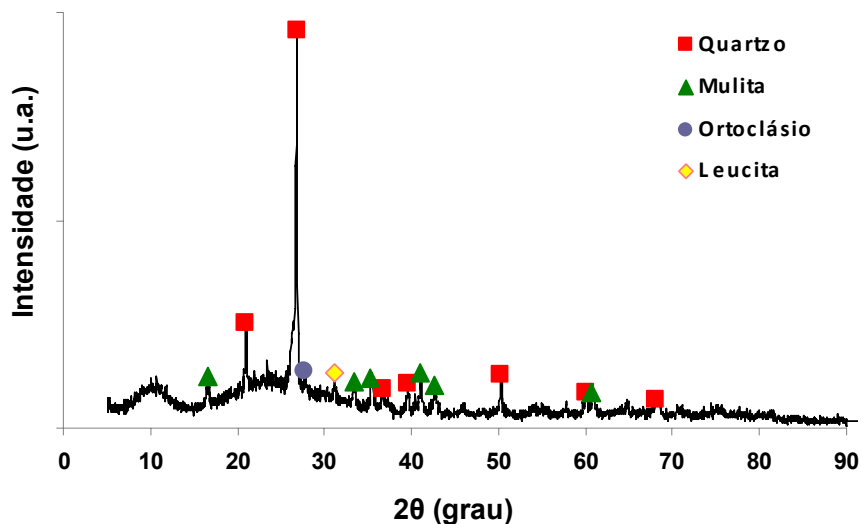


Figura 4.44 Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% nefelina como material fundente (composição 3) após queima a 1200°C.

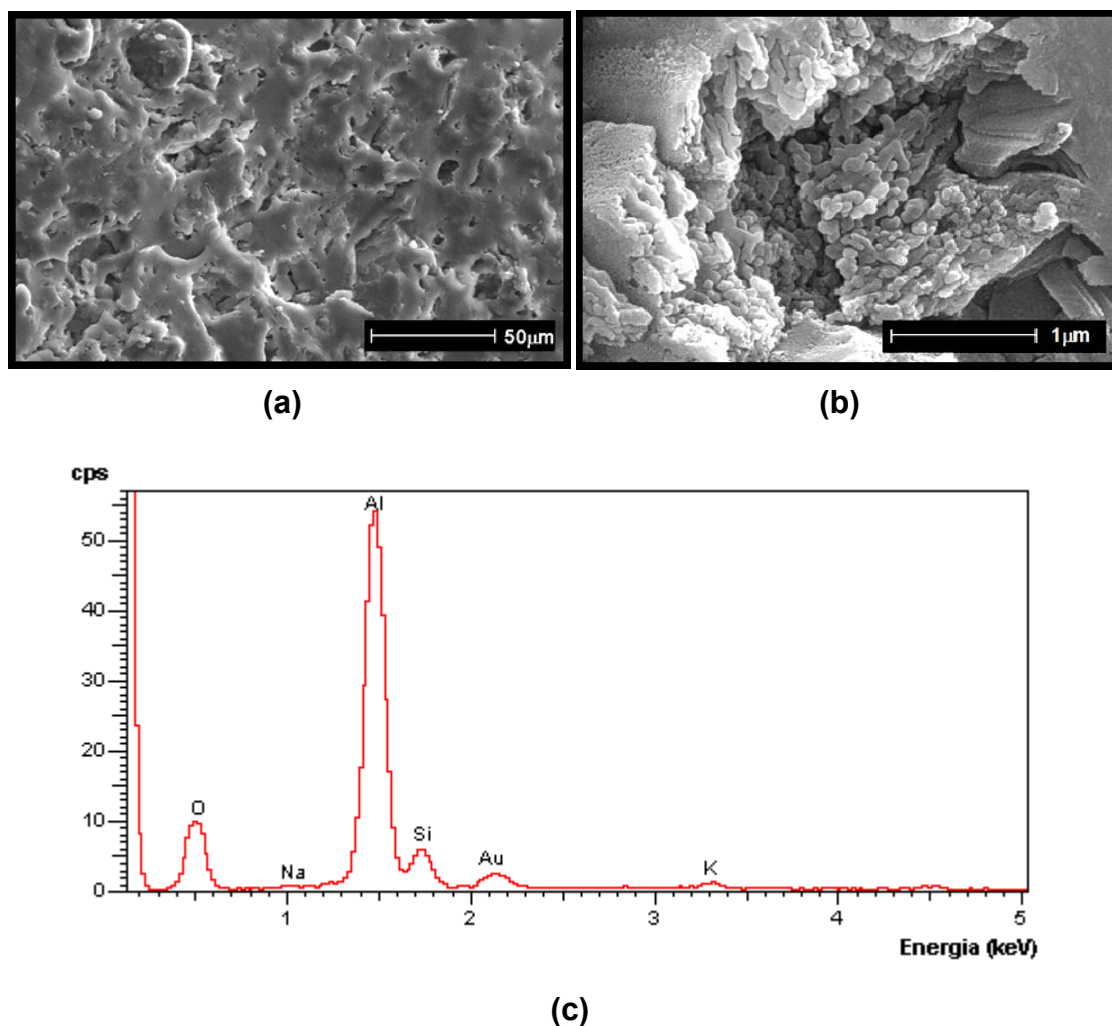


Figura 4.45 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% nefelina como material fundente (composição 3) após queima a 1200°C: **(a)** Aspecto geral, **(b)** nucleação de mulita e **(c)** EDS do grão de mulita.

A Figura 4.46 apresenta o difratograma de raios X da massa de porcelanato da composição 5 (100% nefelina). É possível observar somente a presença de quartzo e mulita, o que indica que não houve a formação de nenhuma fase cristalina e que a nefelina deve estar totalmente fundida. Detalhes da microestrutura, apresentados nas micrografias da Figura 4.47, mostram a porosidade residual e a presença de muitos poros fechados em uma

matriz vítrea. Vale lembrar que a presença de poros fechados é uma característica indesejada uma vez que, além de afetar a resistência mecânica do material, eles aumentam a susceptibilidade do produto ao manchamento.

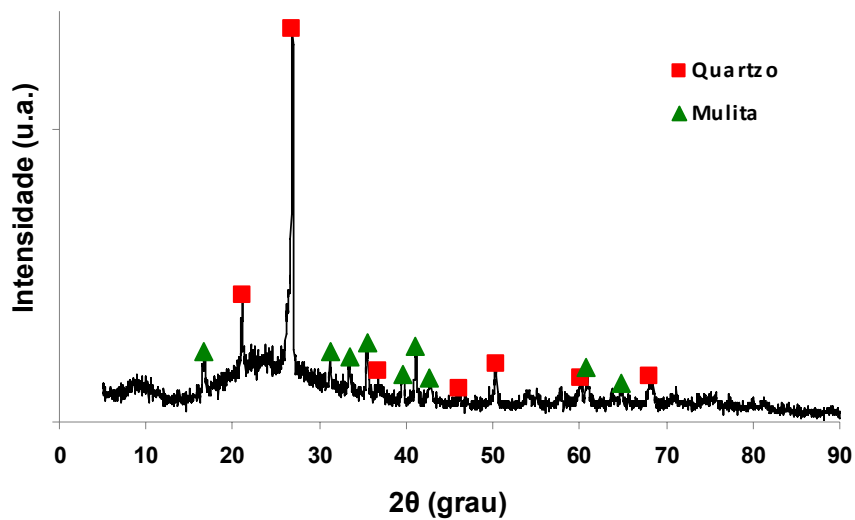


Figura 4.46 Difratoograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200°C.

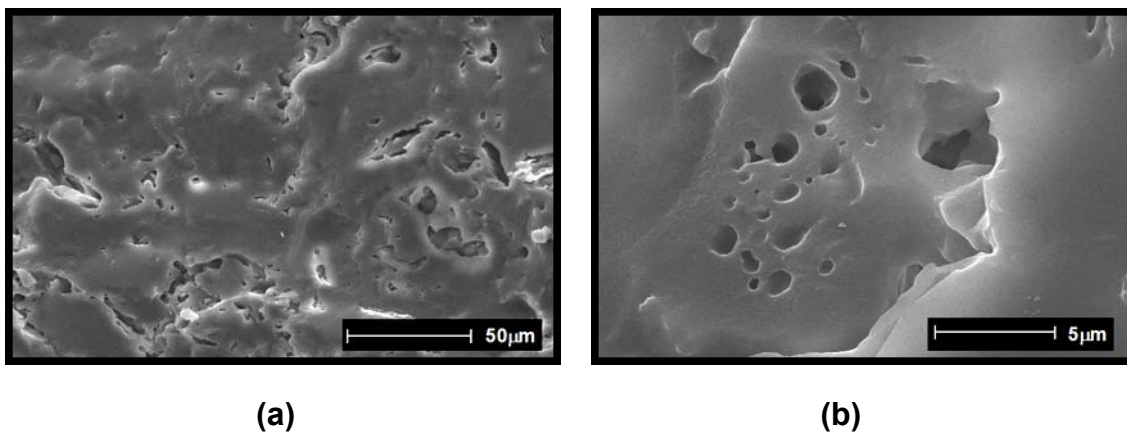


Figura 4.47 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200°C: **(a)** Aspecto geral e **(b)** Porosidade fechada.

A composição 8, contendo a combinação de 50% feldspato e 50% fluxo como fundente, apresentou as fases cristalinas quartzo, mulita, cristobalita e anortita após queima a 1200°C (Figura 4.48).

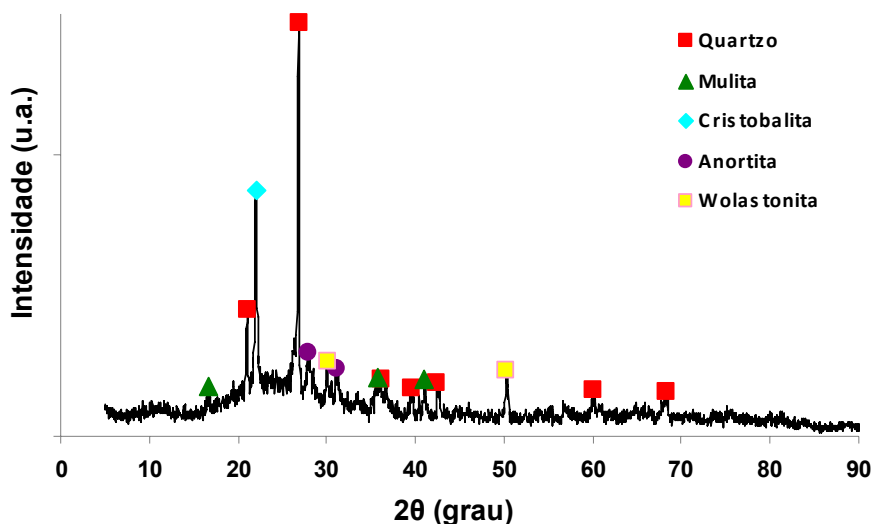


Figura 4.48 Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% fluxo como material fundente (composição 8) após queima a 1200°C.

Tipicamente o quartzo e a mulita são fases esperadas na estrutura de porcelanas, tal qual no porcelanato, cujas matérias-primas fazem parte do triaxial cerâmico (argila-silica-feldspato). A presença de cristobalita e anortita, no entanto, indica que estas fases foram formadas e isto pode estar associado à mistura do fluxo, essencialmente de caráter vítreo, com outras matérias-primas cristalinas. Possivelmente, ocorre a cristalização e retenção da cristobalita decorrente do alto teor de SiO_2 no fluxo, bem como devido ao seu elevado teor de cálcio, a anortita também foi formada. Neste sentido, devido à característica ímpar deste material, é difícil prever seu comportamento frente a outras matérias-primas, sendo necessários estudos mais específicos e complementares.

A análise microscópica da amostra da composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo) confirmou a presença da fase anortita, detectada na microestrutura e confirmada pela análise de EDS, além de outras características interessantes apresentadas na Figura 4.49.

A Figura 4.49 (a) mostra a porosidade residual do material, apesar do baixo valor de porosidade aparente, em torno de 0,21% (correspondente à absorção de água de 0,09%, Tabela 4.1). A Figura 4.49 (b) apresenta o aspecto geral da nucleação de anortita numa região de poros. Foram detectadas, durante uma minuciosa análise microscópica, folhas de talco, apresentadas na Figura 4.49 (c). Como um defeito microestrutural, na região de fratura do corpo-de-prova (após ensaio mecânico), a presença de aglomerados de folhas de talco, identificadas por análise de EDS, Figura 4.49 (d), provavelmente é resultado da falta de homogeneização e/ou devido a um aglomerado não desfeito durante a etapa de mistura e moagem das matérias-primas.

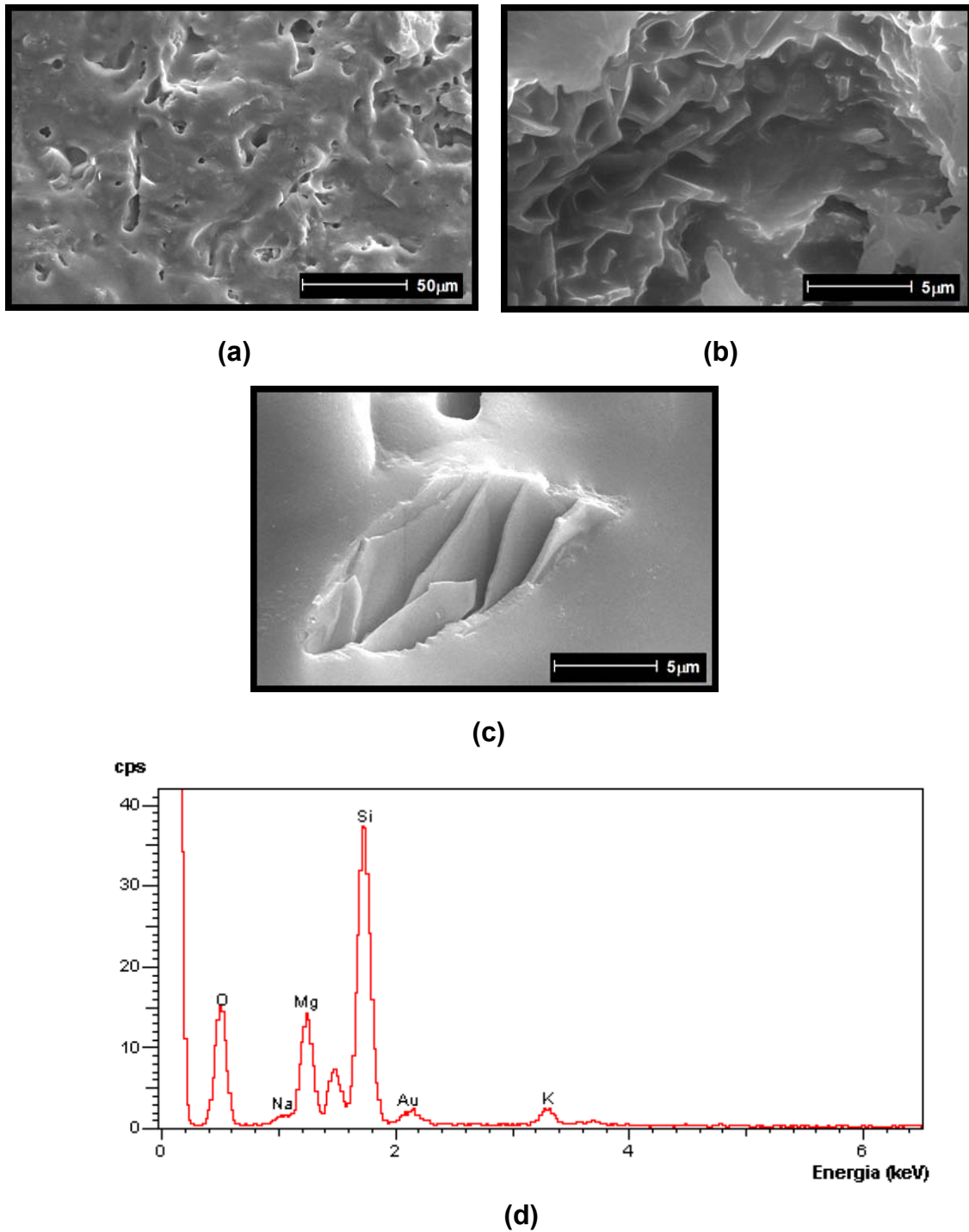


Figura 4.49 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% feldspato com 50% fluxo como material fundente (composição 8) após queima a 1200°C: **(a)** Aspecto geral, **(b)** nucleação de anortita, **(c)** folhas de talco e **(d)** EDS da folha de talco.

Por meio da difração de raios X da composição 10, que contém somente fluxo como material fundente em sua formulação, é possível observar a presença das fases cristalinas quartzo, cristobalita, wolastonita e anortita, além de uma região, a baixos ângulos, mais acentuada e característica de material não cristalino (Figura 4.50). Neste caso a formação da fase mulita não deve ter sido favorecida, tal qual nas demais composições de massas estudadas, pois esta matéria-prima praticamente não contém Al_2O_3 em sua composição química (Tabela 3.1).

A análise microestrutural das amostras da massa de composição 10 (100% fluxo) após sinterização a 1200°C , confirmou a elevada quantidade de fase vítrea do material, cujas micrografias são apresentadas na Figura 4.51. É possível observar que pelo aspecto geral, a porosidade residual é pequena, Figura 4.51 (a) e mais uma vez a fase anortita é nucleada numa região de poros no meio da matriz vítrea, Figura 4.51 (b), similarmente ao que ocorreu na composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo). A Figura 4.51 (c) apresenta o resultado da identificação da anortita obtida por análise de EDS.

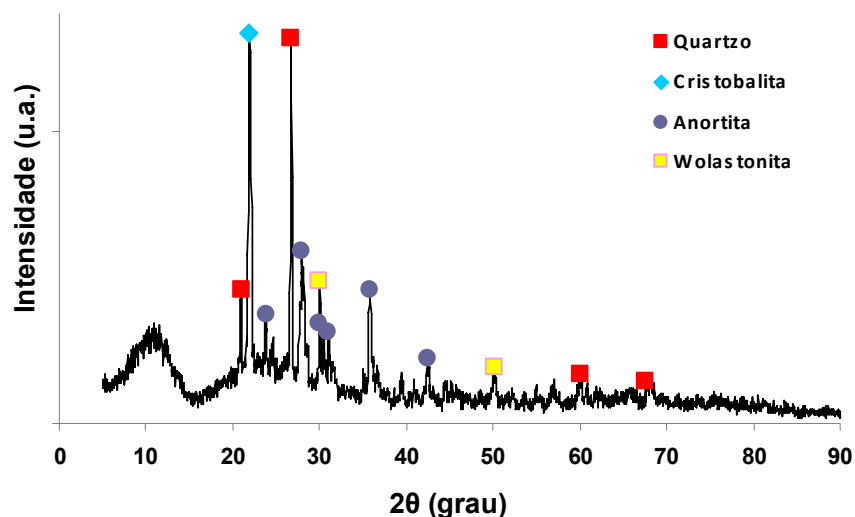
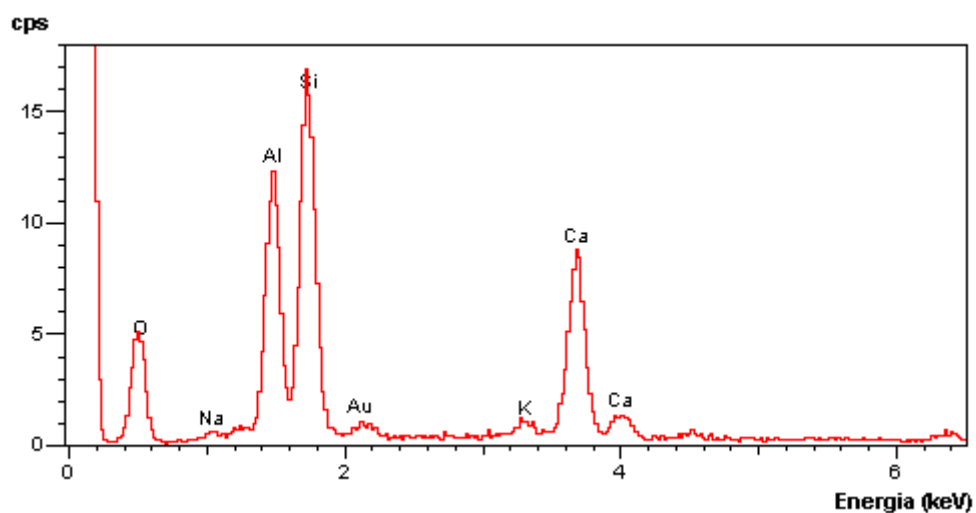
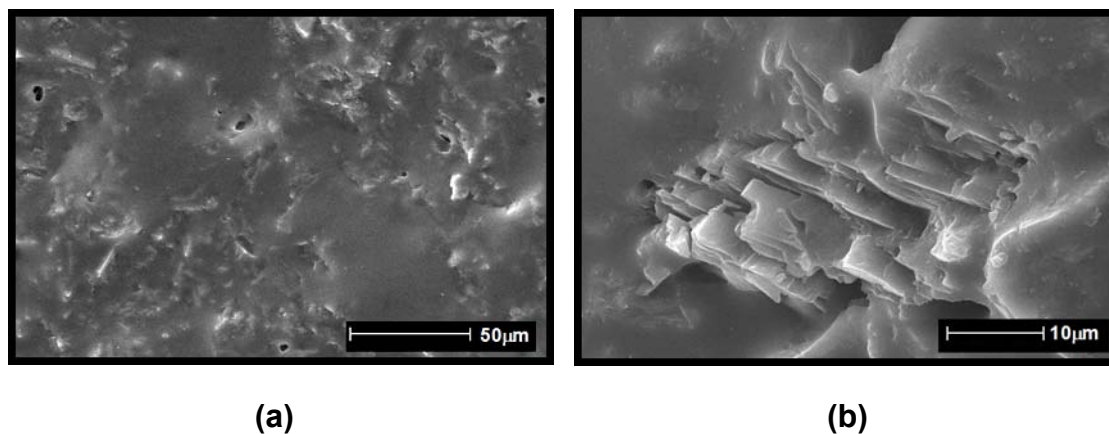


Figura 4.50 Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200°C .



(c)

Figura 4.51 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200°C: **(a)** Aspecto geral, **(b)** Grãos de anortita e **(c)** EDS do grão de anortita.

A Figura 4.52 mostra o resultado da difratometria de raios X da composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo), cujo difratograma apresentou como fases cristalinas principais o quartzo, mulita, cristobalita e anortita. É possível observar que a banda típica de material não cristalino a baixos ângulos é mais reduzida que a banda detectada para a composição com 100% fluxo

(composição 10) da Figura 4.50. A formação da mulita, tal qual na composição em que 50% de fluxo foi combinado com 50% feldspato (composição 8; Figura 4.48), voltou a ser favorável e provavelmente este fato se deve a presença da nefelina na composição.

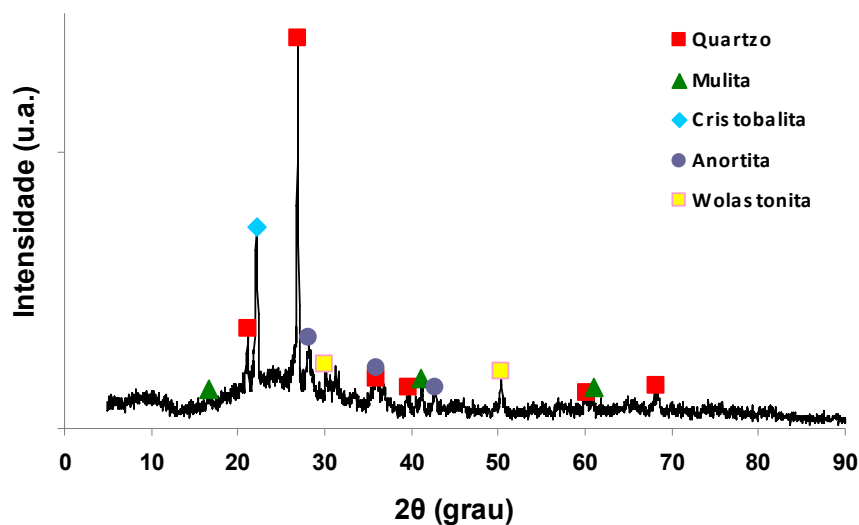


Figura 4.52 Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo a combinação de 50% nefelina com 50% fluxo como material fundente (composição 13) após queima a 1200°C.

A análise microestrutural, a exemplo do que ocorreu na análise da superfície das amostras das demais composições, mostrou uma grande quantidade de fase amorfa e porosidade residual. A presença dos poros residuais sempre esteve presente em todos os materiais analisados das séries de massas de porcelanato formuladas.

A Figura 4.53 (a) mostra um detalhe da superfície de fratura e a Figura 4.53 (b) um grão de quartzo imerso na matriz vítrea; a identificação foi realizada por EDS, Figura 4.53 (c).

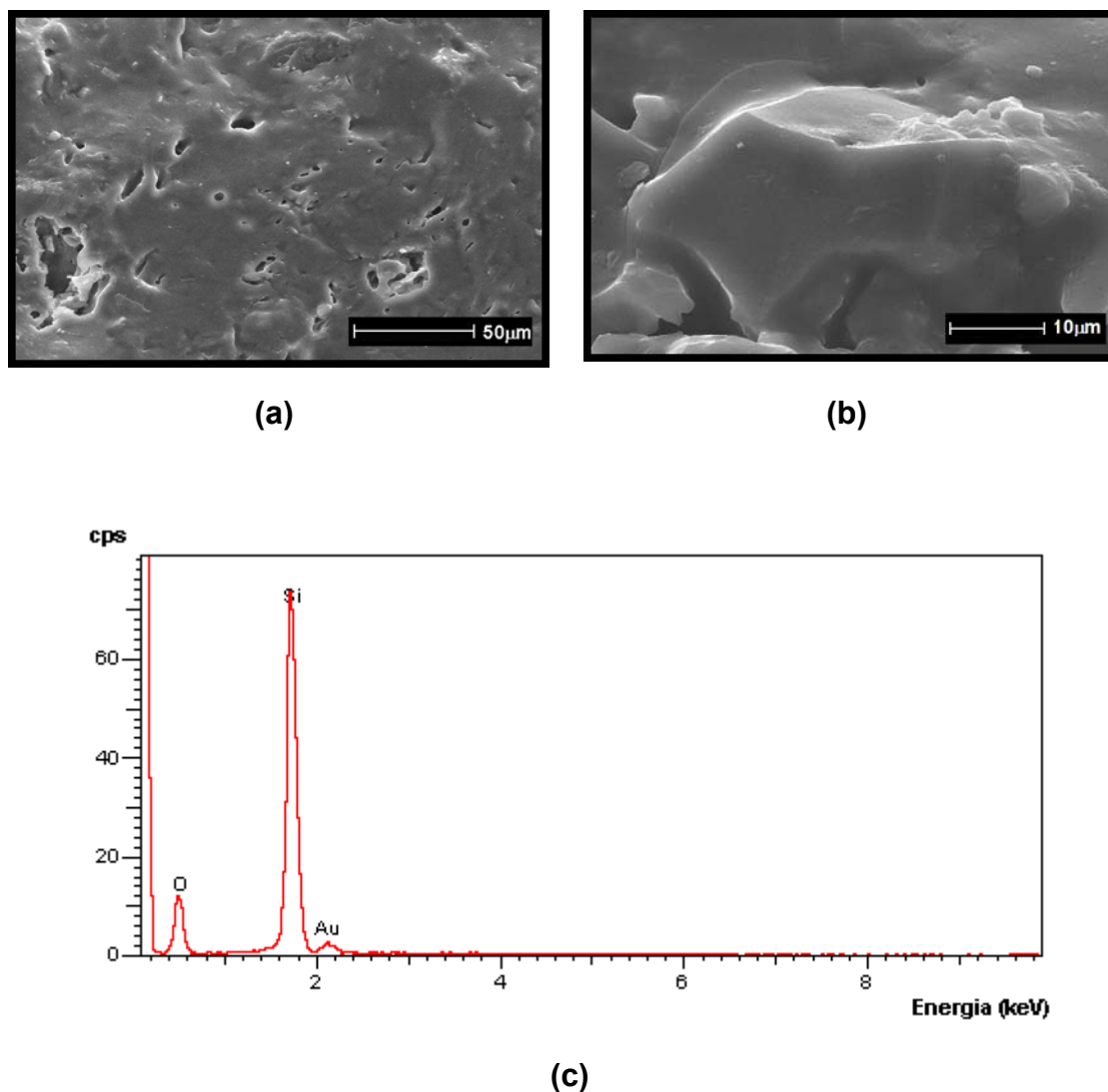


Figura 4.53 Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo a combinação de 50% nefelina com 50% fluxo como material fundente (composição 13) após queima a 1200°C: **(a)** Aspecto geral, **(b)** grão de quartzo e **(c)** EDS do grão de quartzo.

Em síntese pode-se dizer que a formação de fases majoritárias nas séries de massas cujas composições contiveram feldspato, nefelina, fluxo e combinações entre eles na proporção de 1:1 (50%:50%) está muito relacionada com a análise química destas matérias-primas uma vez que os demais componentes das massas (argila, caulim, quartzo e talco) foram mantidos

constantes para todas as composições. Isto é, o feldspato gera a fase cristalina leucita no material final (após sinterização), e sua decomposição não é total, resultando na presença de ortoclásio; a nefelina não leva a formação de novas fases, e quando presente favorece e/ou não interfere na formação da fase mulita; é evidente que presença do fluxo resulta em bandas características de material não cristalino e favorece a formação de anortita e wolastonita em detrimento da formação de mulita.

4.13.6 Indicativo das composições

Quer as matérias-primas naturais, feldspato, nefelina, argila, caulim, quartzo, talco ou um fundente sintético (fluxo), e as misturas feitas a partir delas para a preparação de uma massa de porcelanato, quer uma composição padrão de porcelanato relatada em literatura [9] ou um porcelanato comercial, estes materiais contêm como constituintes majoritários o óxido de alumínio e o óxido de silício (SiO_2) e/ou (Al_2O_3). Possuem também outros constituintes minoritários, tais como K_2O , Na_2O , CaO e MgO que podem atuar como fundentes (formadores de fase líquida), além de baixos teores de TiO_2 e Fe_2O_3 , cujo efeito se observa sobre a cor do produto. Ainda podem possuir traços de minerais acessórios como ZrO_2 , P_2O_5 e MnO que muitas vezes são absorvidos e diluídos pela fase vítrea.

Devido às composições químicas das matérias-primas apresentarem essa variedade de componentes óxidos, e ao fato do porcelanato possuir uma elevada quantidade de fase vítrea na sua microestrutura final, é de valor se fazer algumas considerações a respeito dos formadores de fase líquida em alta temperatura. Analisar diagramas de equilíbrio de fases é uma maneira de se prever a formação e/ou quantidade das fases finais desenvolvidas, quando se considera que o equilíbrio entre elas pôde ser alcançado durante o tratamento térmico.

O efeito fundente de cada um dos óxidos alcalinos K_2O e Na_2O é muito semelhante e, como o K_2O favorece a formação de fase líquida a temperaturas

mais baixas, é costume discutir esse efeito em termos do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ utilizando o teor conjunto ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$).

Quanto aos óxidos alcalino-terrosos CaO e MgO , presentes em algumas matérias-primas utilizadas neste estudo, eles também podem ter uma contribuição na fundência global da matriz, rica em sílica, e desta forma terem seus teores englobados aos teores dos óxidos alcalinos. Ou seja, o efeito desses fundentes sobre o sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ pode também ser discutido em termos dos fundentes alcalinos. Desta forma, é prudente avaliar conjuntamente a interação dos óxidos que podem ou não participar da formação de fase líquida. Assim, em algumas análises, pode-se considerar agrupamentos dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos junto ao sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, tal que esses conjuntos representem a soma dos teores de cada um dos óxidos junto ao óxido fundente principal dos porcelanatos, que é o K_2O . Esses teores conjuntos poderiam ser criteriosamente avaliados por meio dos seguintes sistemas:

- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$;
- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$;
- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$;
- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})$.

No entanto, levando-se em conta a afinidade dos óxidos alcalinos terrosos junto a uma fase líquida rica em óxidos alcalinos, deve-se assumir que o sistema que melhor representa a composição química global das massas de porcelanato, aqui estudadas, é $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})$. Pois, o efeito de CaO e MgO , já presentes na matéria-prima vítrea (fluxo), pode contribuir para um abaixamento da temperatura inicial de fusão do sistema, aumentando ainda a quantidade de fase líquida formada. Sendo assim, a discussão de desenvolvimento de fases se baseia no diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ onde teor de K_2O é considerado a somatória de todos os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$).

4.13.7 Previsibilidade da formação teórica de fases da substituição do feldspato pela nefelina e/ou fluxo por meio de diagramas de equilíbrio

Genericamente, as Figuras 4.54 a 4.56 mostram a localização, no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, das composições estudadas. Essas composições estão situadas dentro do triângulo formado pela união dos pontos que representam o tipo de fundente e os pontos que representam as matérias-primas utilizadas neste trabalho; a proporção argila-caulim e talco-quartzo são constantes para todas as formulações.

Pode-se notar que todas as formulações das séries feldspato-nefelina, feldspato-fluxo e nefelina-fluxo se situam no campo primário da formação de mulita e pertencem ao mesmo triângulo de compatibilidade dado pelas fases $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$. Este fato mostra que a mulita, a sílica e o feldspato (decomposto incongruentemente em leucita e fase vítrea ou totalmente como fase vítrea) deverão qualitativamente fazer parte da microestrutura final, se o equilíbrio foi alcançado durante a queima. Desta forma, a princípio, tanto a nefelina quanto o fluxo e suas misturas com feldspato, poderão ser utilizados como materiais fundentes sem ocasionar a formação de fases novas e diferentes das normalmente encontradas tipicamente na microestrutura de um porcelanato.

A localização de todas as formulações dentro do mesmo triângulo indica também, que a formação do primeiro líquido ocorre independentemente do tipo de fundente utilizado (feldspato, nefelina, fluxo ou misturas entre eles) a mesma temperatura (985°C). Vale ressaltar, no entanto, que a quantidade de fase líquida, sua composição química e viscosidade devem diferir entre as composições devido à própria diferença já existente entre as composições químicas dos fundentes feldspato, nefelina e fluxo (Tabela 3.1). Deve-se salientar também, que as composições foram estabelecidas em termos do teor de fundente e não sob o ponto de vista de reformulação cerâmica, onde necessariamente a meta seria a fixação da composição química global da massa referência ou porcelanato padrão (literatura), além das características físicas das matérias-primas.

Composições

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5

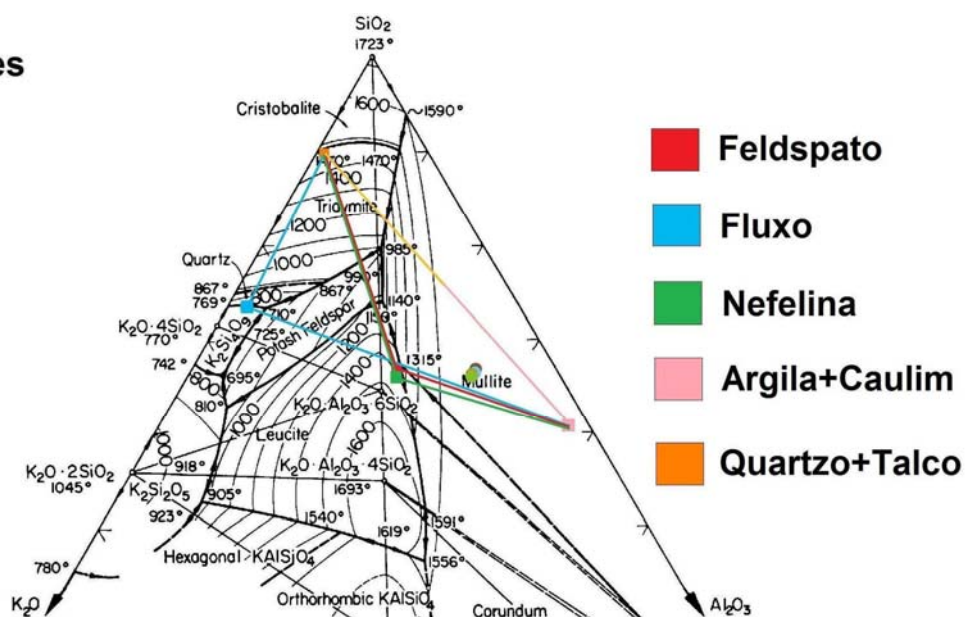


Figura 4.54 Localização no diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O das composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% nefelina (2); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 25% feldspato e 75% nefelina (4) e 100% nefelina

Neste sentido, embora a previsão de aparecimento de fase líquida seja à temperatura de 985°C , os resultados de dilatométrica mostraram que o início de retração dos corpos-de-prova está na faixa de 820°C (composição 13 com 75% nefelina e 25% fluxo) a 895°C (composições 1 e 2 ricas em feldspato). Esta diferença deve ser considerada pelas próprias mudanças físicas que ocorrem na microestrutura no início da sinterização, bem como à possibilidade da formação de fase líquida “pré-matura” devido às interações entre os demais óxidos presentes (por exemplo, óxido de ferro), não considerados na representação esquemática das composições no sistema de fases Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O . Neste caso, reações paralelas, eutéticas e peritéticas entre os vários componentes presentes na mistura podem anteceder a temperatura de formação da primeira fase líquida.

Composições

- 1
- 7
- 8
- 9
- 10

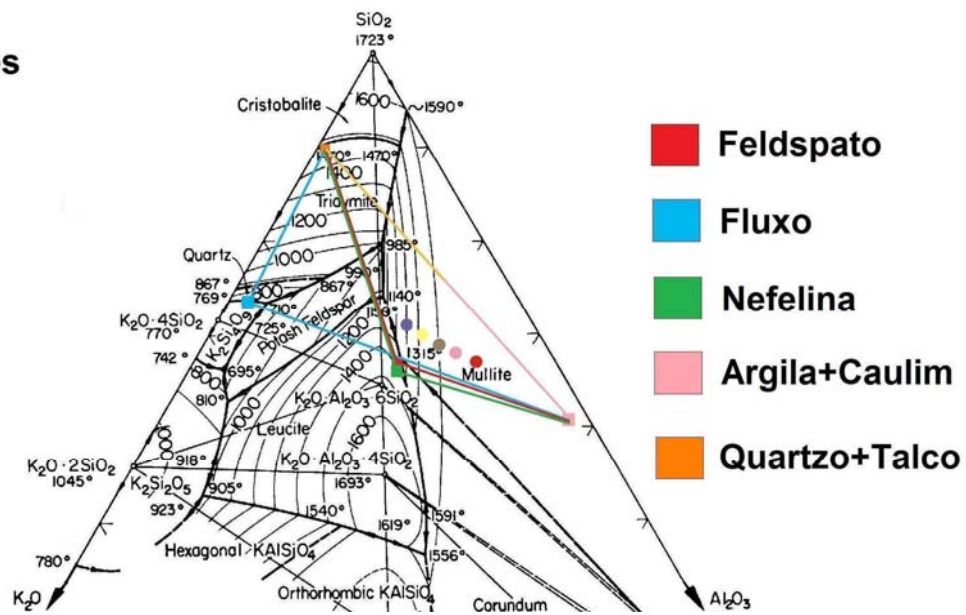


Figura 4.55 Localização no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ das composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (1); 75% feldspato e 25% fluxo (7); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 25% feldspato e 75% fluxo (9) e 100% fluxo (10), compreendidas no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco).

Observando ainda a localização das composições nos diagramas das Figuras 4.54 a 4.56 e comparando a previsão da formação de fases (dadas pelo triângulo de compatibilidade) com as fases observadas nos resultados do ensaio de difratometria de raios X e microestrutural (MEV/EDS), pode-se notar que as composições contendo fluxo levaram à formação de anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), fase esta que não pertence ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$. Isto ocorreu para a composição 8 (50%feldspato e 50% fluxo), composição 10 (100% fluxo) e composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo) e, possivelmente, se deve ao elevado teor de óxido de cálcio do fluxo (9,1%) na matriz rica em $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Composições

5

10

12

13

14

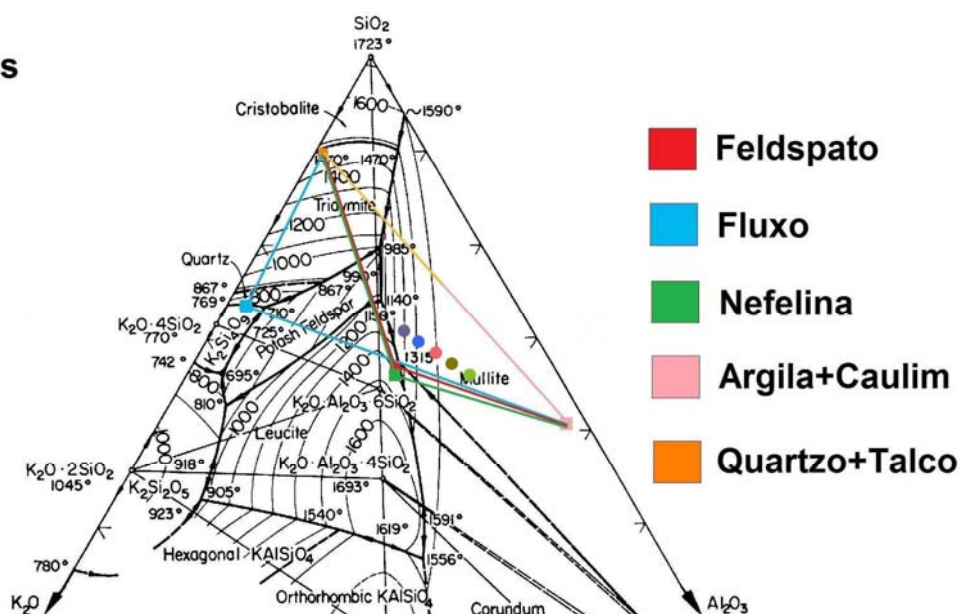


Figura 4.56 Localização no diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O das composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (5); 75% nefelina e 25% fluxo (12); 50% nefelina e 50% fluxo (13); 25% nefelina e 75% fluxo (14) e 100% fluxo (10), compreendidas no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco).

Assim, com o objetivo de se prever a formação de fases para a massa de porcelanato, a partir da utilização de fluxo como matéria-prima fundente, analisou-se o diagrama de fases ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO (Figura 4.57) para a mesma representação da composição 10 (100% fluxo) vista no diagrama de fases ternário Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O ; também considerou-se a somatória dos teores dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. Neste caso, pode-se observar que a composição está situada no triângulo de compatibilidade de anortita-sílica-wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - SiO_2 - $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), o que está em acordo com as fases obtidas pela análise de difração de raios X (Figura 4.50). Desta forma, é possível inferir que devido ao elevado teor de óxido de cálcio presente no fluxo, compostos de cálcio (tais como a anortita e wolastonita), sobretudo silicatos numa matriz rica em SiO_2 , podem ocorrer ainda que o equilíbrio não tenha sido alcançado devido ao ciclo de queima.

Composição

10

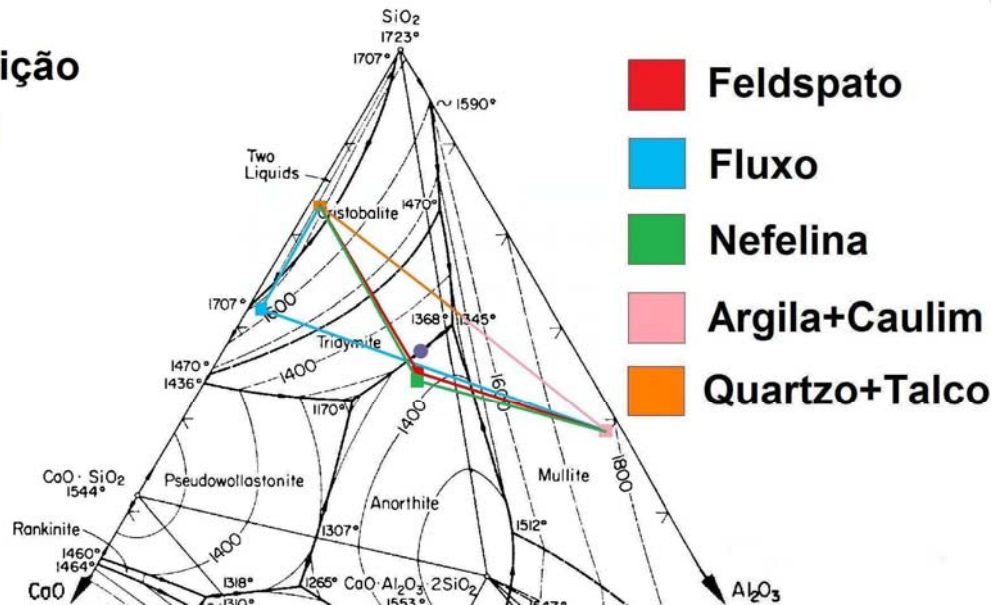


Figura 4.57 Localização no diagrama ternário Al_2O_3 - SiO_2 - CaO da composição de porcelanato constituída por 100% fluxo (10), compreendida no interior dos triângulos conjugados formados por fundente-(30%argila+15%caulim)-(7%quartzo+3%talco).

No geral, a análise de previsão de formação de fases pode ser considerada interessante, ainda que ela tenha sido realizada após a elaboração das composições. Uma análise teórica antecipada poderá ser um bom instrumento de formulação, pois pode evitar a preparação de massas que possam apresentar fases indesejáveis. Este foi o caso da introdução de fluxo nos teores em que foram utilizados (25, 50, 75 e 100%), que mostram que outras composições poderiam ter sido avaliadas com menores teores de fluxo sintético, dada a sua elevada fundência e interação com feldspato e/ou nefelina.

5 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos e em função das características das matérias-primas utilizadas e condições experimentais adotadas neste trabalho, pode-se concluir alguns pontos, os quais corroboram a dificuldade existente no processo de reformulação de uma massa cerâmica. Tais pontos são apresentados na sequência.

A introdução de Nefelina no sistema feldspato-argila-caulim-quartzo-talco, não afeta significativamente a distribuição do tamanho de partículas da massa, mas reduz bastante os valores de absorção de água até a temperatura de 1200°C. Esta redução, porém, não atinge o valor de 0,5%, que é o limite máximo estabelecido em norma para um porcelanato.

Devido ao fato das características físico-químicas da nefelina serem muito semelhantes às do feldspato, ela não causa alterações nas curvas de gresificação, densidade e porosidade aparente em função da temperatura de queima, e na resistência mecânica final. A nefelina não modifica drasticamente a temperatura de início de sinterização apesar da sua maior fundência em relação ao feldspato. Composições com a nefelina e feldspato/nefelina apresentam praticamente a mesma expansão térmica linear onde os valores dos coeficientes de dilatação térmica estão muito próximos.

A deformação pirolástica das amostras contendo nefelina é comparável à deformação da amostra da composição padrão, na qual somente feldspato é o material fundente, não levando ainda à formação de novas fases além daquelas normalmente presentes no porcelanato: fase vítrea, quartzo e mulita.

A presença do fluxo sintético na massa de porcelanato quer substituindo totalmente o feldspato ou em combinação com ele, interfere na etapa de moagem e, para as mesmas condições de processo, resulta em massas com diâmetro médio de partículas superiores aos diâmetros da massa padrão com feldspato e das massas com feldspato e nefelina.

O fluxo sintético, que apresenta características físico-químicas distintas do feldspato, causa alterações nas curvas de gresificação, densidade e porosidade aparente em função da temperatura de queima, resultando nos

maiores valores de resistência mecânica após queima, para massas que apresentam também valores de absorção de água inferiores a 0,5%. Este eleva os valores do coeficiente de expansão térmica linear quando presente em massas com feldspato e/ou nefelina, e quando combinado com feldspato e com nefelina, causa maior deformação piropástica. Além disso, leva à formação de cristobalita, wolastonita e anortita em detrimento da formação de mulita.

Pôde-se observar que a tentativa experimental da substituição total ou parcial do feldspato em uma massa de porcelanato por outro tipo de fundente (natural ou sintético), mantendo-se o mesmo teor na composição global, gera informações importantes. No entanto, um pré-tratamento teórico das formulações, como a previsão da formação de fases baseada em diagramas de equilíbrio, pode nortear o desenvolvimento de um novo produto e conduzir a um planejamento de experimentos com maior qualidade dos resultados dos ensaios.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, alguns pontos importantes puderam ser notados, os quais podem ser sugeridos para trabalhos futuros:

- Estudo da influência da adição de pequenos teores de nefelina e/ou fluxo sintético (menores que 25% em peso) em substituição ao feldspato em uma composição de porcelanato;
- Estudos detalhado sobre a deformação pirolástica em função da adição dos fundentes nefelina e fluxo sintético;
- Estudo da viabilidade econômica da substituição da matéria-prima feldspato por nefelina e/ou fluxo sintético;
- Estudos da interação entre os fundentes nefelina e/ou fluxo sintético com as demais matérias-primas da composição de porcelanato, com ênfase na reatividade entre esses componentes;
- Avaliação da porosidade residual (fechada e aberta) dos materiais das melhores composições estudadas (absorção de água menor que 0,5%);
- Estudo sobre a resistência à abrasão profunda dos materiais das melhores composições estudadas (absorção de água menor que 0,5%);
- Estudo da viabilidade da etapa de polimento dos materiais das melhores composições estudadas (absorção de água menor que 0,5%);
- Estudo da resistência ao manchamento e ataque químico dos materiais das melhores composições estudadas (absorção de água menor que 0,5%);
- Estudo da utilização de vidrados na superfície dos materiais estudados que apresentaram absorção de água menor que 3,0% - grês).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 - CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- 2 - Melo, M. M. **Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte, com adição de chamote de telhas**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2006.
- 3 - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS. **Catálogo informativo sobre o panorama da indústria cerâmica**. São Paulo, ANFACER, 2009.
- 4 - LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Revista Matéria**, v.13, n. 1, p.96-103, 2008.
- 5 - CONSTANTINO, A. O.; ROSA, S. E. S.; CORRÊA, A. R. **Panoramas do setor de revestimento cerâmico**. 2006. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf>. Acesso em: jun. 2008.
- 6 - LUZ, J. C. **Desenvolvimento de formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias primas da região da bacia do Parnaíba**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.
- 7 - BIFFI, G. **O Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. ed. Rio Claro: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

8 - PINHEIRO, A. S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias primas do rio grande do norte e queima a gás natural**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2006.

9 – MENEGAZZO, A. P. M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos**. 2001. Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear / Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

10 - ARANTES, S. J. S. **A porosidade e manchamento de placas de grês porcelanato**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

11 - PICOLLI, R. **Formulação, preparação e caracterização de massas porcelânicas baseadas em dióxido de silício natural**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

12 - SALEM, A.; et al. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1240-1246, 2009.

13 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463: placas cerâmicas para revestimento – porcelanato**. Rio de Janeiro, 2007.

14 - SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte 1. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 7-16, 2003.

- 15 - OLIVEIRA, A. P. N. Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.
- 16 – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATIONS. **ISO 13006:2-93**: classificação.
- 17 - SACMI IMOLA. Gres fine porcellanato. Imola, 1996.
- 18 - GIBERTONI, C.; PAULIN, P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Revista Cerâmica**. v. 51, n. 320, p. 331-335, 2005.
- 19 - GIBERTONI, C. **Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 20 - HECK, C. Grés porcelanto. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 21-24, 1996.
- 21 - SANCHEZ, E., et al. Efeito da composição das matérias-primas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 15-22, 2001.
- 22 - RODRIGUEZ, A. M., et al. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. **Revista cerâmica Industrial**, v. 9, n. 1, p. 41-46, 2004.
- 23 - QUINTEIRO, E. **Efeito das características de pós granulados sobre o processamento e qualidade de revestimentos cerâmicos**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

24 - SPRAY DRYER. Produzido por Spray Process. Metodos mais comuns de disposição de equipamentos para secagem por atomização. Disponível em: <<http://www.sprayprocess.blogspot.com/>>. Acesso em: jul. 2008.

25 - REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

26 – MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; MÁ. RICÓN, J.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 1867-1873. 2008.

27 - PEREZ, F. Fundentes: Como escolher e como usar. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 4, p. 31-35, 2008.

28 - ESPOSITO, L.; et al. The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 31, n. 2, p. 233-240, 2005.

29 - BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 154-155, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v50n314/21071.pdf>>. Acesso em: jul. 2008.

30 - RIELLA, G. H., et al. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 3, p. 33-36, 2002.

31 - TUCCI, A.; et al. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. **Journal of European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, p. 83-92, 2004.

32 - LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Cerâmica Informação**, v. 9, 2000.

- 33 - QUINTEIRO, E.; et al. Utilização de fritas devitrificáveis do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ como fundente na formulação de grês porcelanato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais ... São Pedro, 2000.**
- 34 - VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; MONTEIRO, S. N. Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienito. **Revista cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 184-192, 2008.
- 35 - POTTER, M. J. Feldspar and Nepheline Syenite. In: UNITED STATES. Geological Survey. **Minerals Year Book**. [Denver]: United States. Geological Survey, 2007. p. 24.1-24.7. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar/myb1-2007-felds.pdf>>. Acesso em: jun. 2009.
- 36 - ROGERS, W. Z. Feldspar and nepheline syenite. **Minerals Engineering**, v. 59, 2007.
- 37 - BURAT, F.; KANGAL O.; ONAL, G. An alternative mineral in the glass and ceramic industry: nepheline syenite. **Minerals Engineering**, v.19, n.4, 2006.
- 38 - BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de baldosas cerámicas**. Castellón: ITC-Instituto de Tecnología Cerámica, 1997. 291p.
- 39 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220**: material refratário: determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e total. Rio de Janeiro, 1980.
- 40 - MELCHIADES, F. C.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 30-31, 1996.

41 - RESTREPO, J. J.; DINGER, D. R. Controle da deformação piropilástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 37-47, 2003.

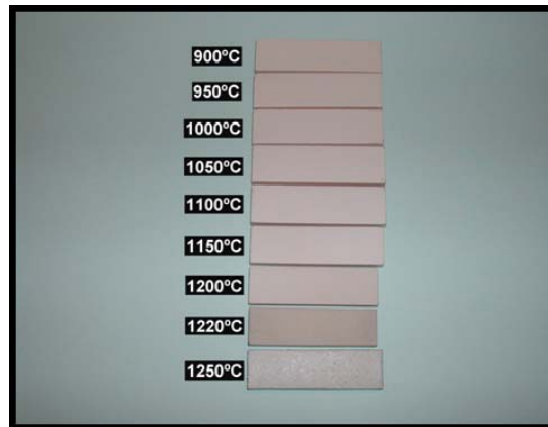
42 - PADILHA, A. F.; AMBROSIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora, 1985.

APÊNDICE A

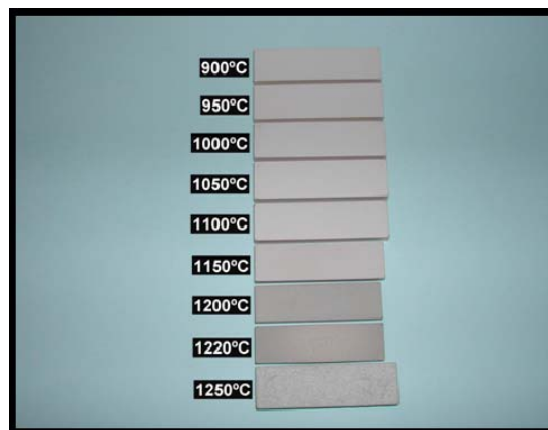
O objetivo deste apêndice é apresentar imagens digitais obtidas das amostras de porcelanato estudadas, de forma que elas possam ser visualizadas quanto ao aspecto final (coloração e retração) após queima em diversas temperaturas.

A sequência de imagens apresenta, inicialmente, as amostras das composições contendo 45% em peso de um único fundente: feldspato, nefelina e fluxo sintético (Figura A.1).

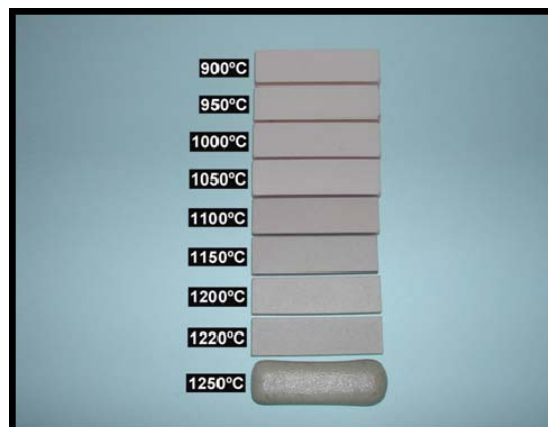
Posteriormente, são apresentadas as imagens das séries de composições avaliadas em que houve a combinação dos fundentes: feldspato-nefelina, feldspato-fluxo e nefelina fluxo (Figuras A.2 a A.4).



Composição 1

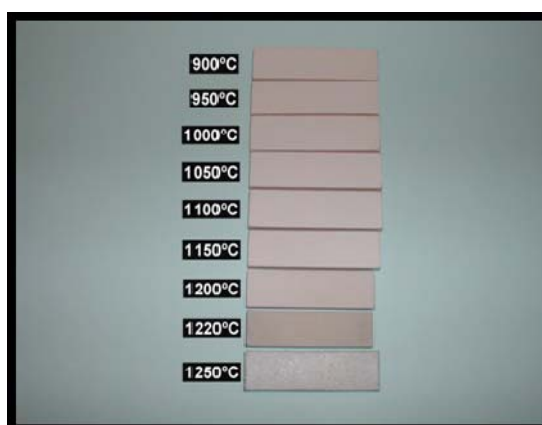


Composição 5



Composição 10

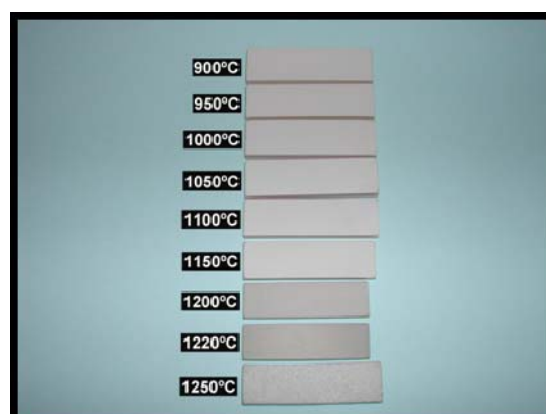
Figura A.1 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato constituídas por feldspato (Composição 1), nefelina (Composição 5) e fluxo sintético (Composição 10).



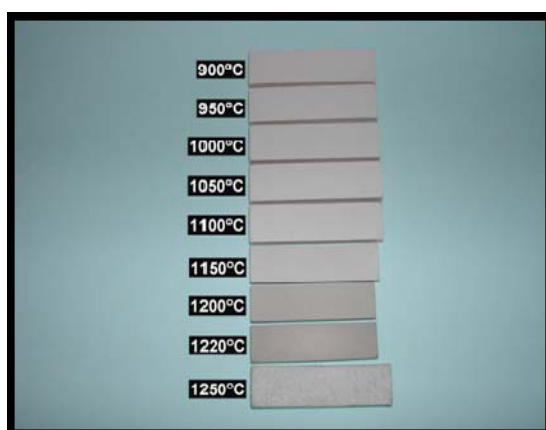
Composição 1



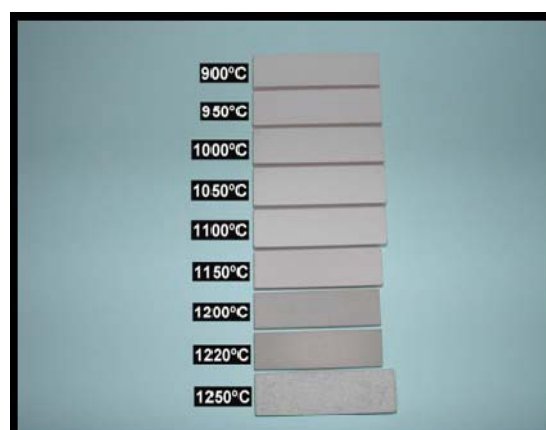
Composição 2



Composição 3

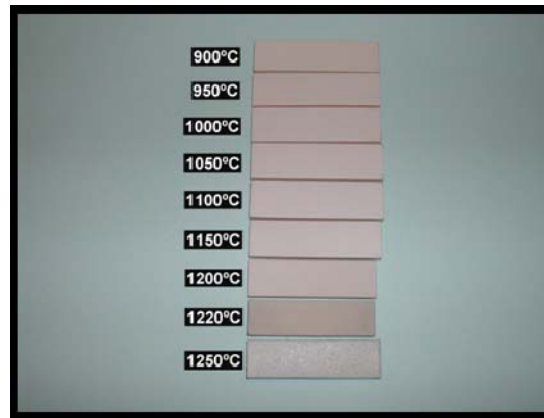


Composição 4

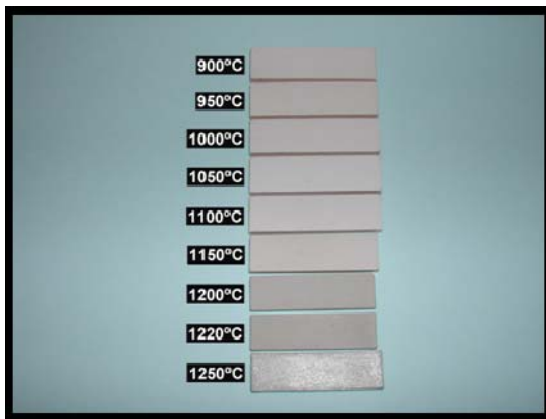


Composição 5

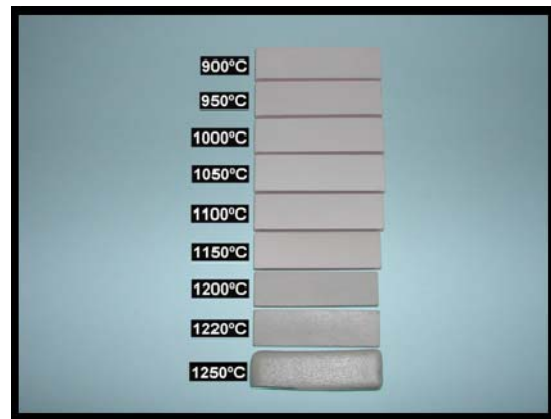
Figura A.2 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato constituídas por feldspato e nefelina em diferentes proporções: 100% feldspato (Composição 1); 75% feldspato e 25% nefelina (Composição 2); 50% feldspato e 50% nefelina (Composição 3); 25% feldspato e 75% nefelina (Composição 4) e 100% nefelina (Composição 5).



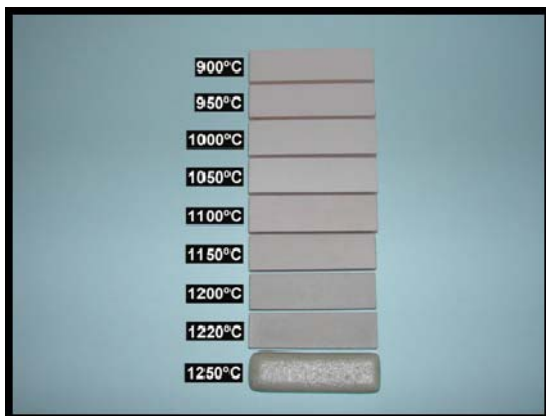
Composição 1



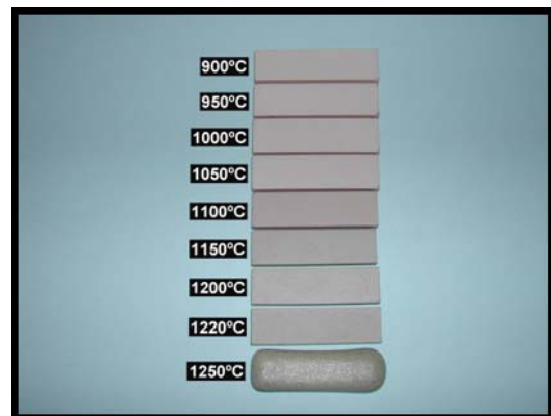
Composição 7



Composição 8

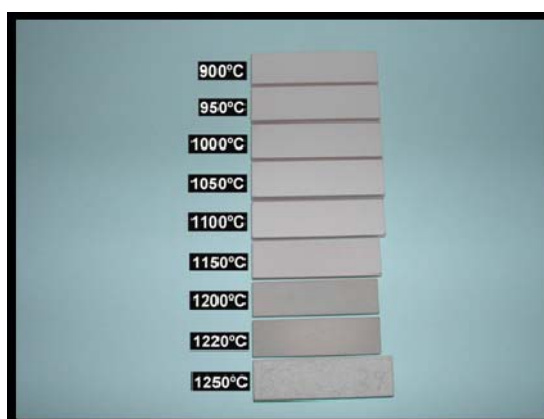


Composição 9

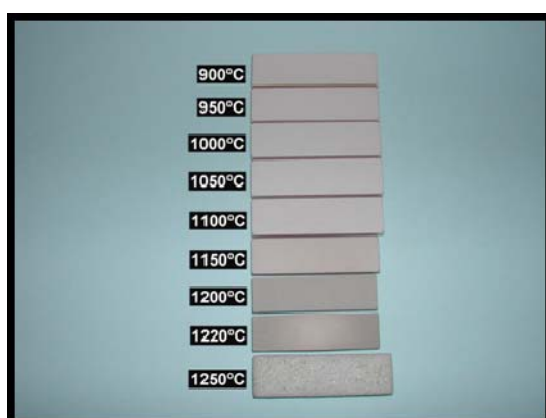


Composição 10

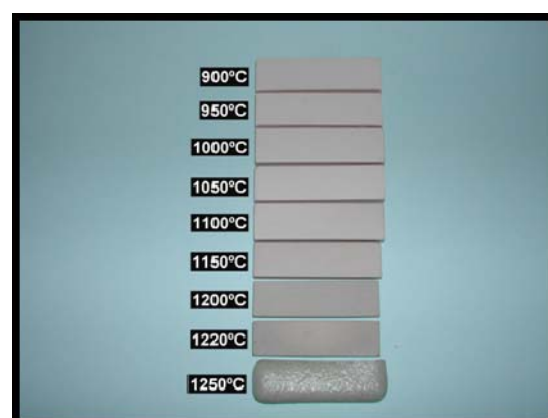
Figura A.3 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato constituídas por feldspato e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% feldspato (Composição 1); 75% feldspato e 25% fluxo (Composição 7); 50% feldspato e 50% fluxo (Composição 8); 25% feldspato e 75% fluxo (Composição 9) e 100% fluxo (Composição 10).



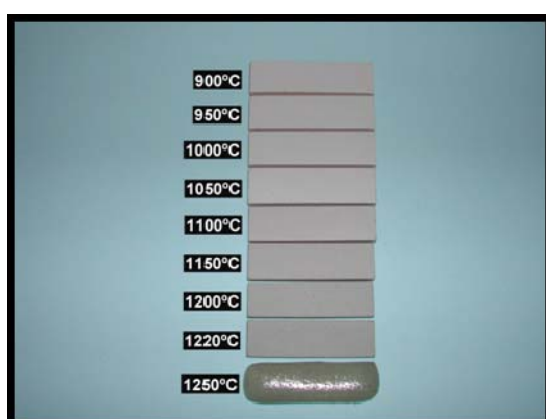
Composição 5



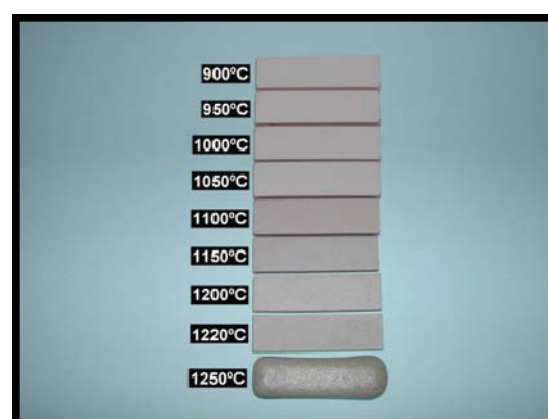
Composição 12



Composição 13



Composição 14



Composição 10

Figura A.4 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato constituídas por nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções: 100% nefelina (Composição 5); 75% nefelina e 25% fluxo (Composição 12); 50% nefelina e 50% fluxo (Composição 13); 25% nefelina e 75% fluxo (Composição 14) e 100% fluxo (Composição 10).