

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

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ARGILITOS
E FELDSPATÓIDES EM
COMPOSIÇÕES DE PORCELANATO

Felipe Schlittler Hoffmann

SÃO CARLOS – SP

2011

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

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ARGILITOS
E FELDSPATÓIDES EM
COMPOSIÇÕES DE PORCELANATO

Felipe Schlittler Hoffmann

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS – SP

2011

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

H711ei

Hoffmann, Felipe Schlittler.

Estudo da influência de argilitos e feldspatóides em composições de porcelanato / Felipe Schlittler Hoffmann. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

92 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Revestimentos cerâmicos. 2. Porcelanato. 3. Argilito. 4. Feldspato. 5. Nefelina. I. Título.

CDD: 620.142 (20ª)

DEDICATÓRIA

"Para meus pais e irmão, Jorge, Rosana e Fernando Hoffmann, que alimentaram cérebro e coração, e para Rebeca Ceccato, que cuida muito bem de ambos."

VITAE DO CANDIDATO

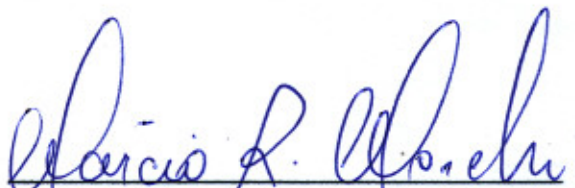
Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FELIPE SCHLITTLER HOFFMANN

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE MARÇO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:


MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI

ORIENTADOR

PPG-CEM / UFSCar



PEDRO ÍRIS PAULIN FILHO

PPG-CEM / UFSCar



CLAUDIA GIBERTONI

CCB / SP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO

Nº 524 / 11 DE 18 / 03 / 2011

SECRETARIA DO PPG-CEM

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pela ajuda, apoio e compreensão a mim depositados.

A toda minha família, pela ajuda emocional.

À minha namorada, pelo carinho, apoio, e paciência.

Aos técnicos dos laboratórios de Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos, em especial ao técnico Walter, pela ajuda e companheirismo durante a coleta dos dados.

A todos os amigos que ainda permanecem em minha vida: Henrique, Pedro, Matheus, Bruno, Danilo, Vinícius, Luis Felipe, Renan, Silvia, Geocris.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro, permitindo a elaboração do projeto.

RESUMO

Considerando-se os vários tipos de revestimentos cerâmicos utilizados atualmente, o porcelanato se destaca por sua estética e por suas características técnicas, tais como: baixíssima absorção de água (menor que 0,5%), elevadas resistências mecânica, à abrasão, química e ao gelo. Comumente, uma composição de porcelanato é constituída da mistura homogênea de argila(s) plástica(s), caulim, feldspato, quartzo e talco, de elevada pureza. Neste trabalho estudou-se o efeito da substituição da argila plástica utilizada na fabricação desse produto, tipicamente uma argila caulínica, por um argilito de menor refratariedade. Outro objeto de estudo foi avaliar a influência da substituição, mesmo que parcial, do teor de feldspato (que corresponde à matéria-prima fundente mais indicada e utilizada industrialmente, em torno de 45% em massa) por nefelina, avaliando-se as características técnicas alcançadas no produto final. Para isto, ênfase foi dada à utilização de diferentes teores e tipos de formadores de fase líquida (feldspato e nefelina) em composições de massas com o argilito. Para comparação caracterizou-se, por meio de ensaios físicos, a retração linear de queima e absorção de água (curva de gresificação), e a resistência mecânica à flexão de uma composição padrão, reportada na literatura, e das novas composições. Além disso, avaliou-se o ciclo e o patamar de queima (1200°C é a temperatura industrial média), verificando-se a possibilidade de redução de consumo de gás natural, que representa a principal fonte energética do processo produtivo.

ABSTRACT

STUDY OF INFLUENCE OF ARGILITES AND FELDSPATHOIDS IN COMPOSITIONS OF STONEWARE TILE

Considering the various types of ceramic tiles used today, the stoneware tile is distinguished by its aesthetic and technical characteristics, such as: very low water absorption (less than 0.5%), high mechanical strength, high abrasion strength, high chemical and frost strength. Commonly, a composition of stoneware tile is constituted by homogeneous mixture of plastic clay(s), kaolin, feldspar, quartz and talc of high purity. This work studied the effect of replacing the plastic clay used in the manufacture of this product, typically a clay, by a mudstone of lower refractoriness. Another object of study was to evaluate the influence of the replacement, even partially, the content of feldspar (which is the raw material most suitable flux and used industrially, around 45% by mass) for nepheline, evaluating the technical characteristics achieved in the final product. For this, emphasis was given to the use of different levels and types of fluxes from the liquid phase (feldspar and nepheline) in compositions of bath with the mudstone. For comparison it was characterized, by means of physical tests, the linear shrinkage and water absorption (vitrification curve), and flexural strength of a standard composition, reported in the literature, and new compositions. In addition, it was evaluated the cycle and the level of firing (1200 ° C is the temperature industrial average), verifying the possibility of reducing consumption of natural gas, which represents the main energy source of the production process.

PUBLICAÇÕES

- HOFFMANN, F.S.; DOS SANTOS, G.; MORELLI, M.R.. Estudo de fundente e argilito com potencial para uso em formulações de porcelanato, Cerâmica, 2011 (submetido).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Histórico	3
2.2 Mercado consumidor	6
2.3 Revestimento cerâmico	10
2.4 Porcelanato	12
2.5 Matérias-primas e suas características físico-químicas	16
2.5.1 Argilas	16
2.5.2 Quartzo	17
2.5.3 Caulim	17
2.5.4 Talco	17
2.5.5 Feldspato	18
2.5.6 Nefelina	19
2.6 Ciclo produtivo	19
2.6.1 Preparação da massa	20
2.6.2 Prensagem	22
2.6.3 Secagem	23
2.6.4 Queima	23
2.6.5 Polimento e retífica	26
2.7 Sinterização	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33

3.1	Preparação dos corpos de prova	35
3.2	Caracterização das matérias-primas	36
3.2.1	Análise química	36
3.2.2	Distribuição do tamanho de partículas	36
3.2.3	Análise dilatométrica	37
3.3	Caracterização das amostras após a queima	37
3.3.1	Densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA)	38
3.3.2	Retração linear de queima (RLQ)	38
3.3.3	Determinação da curva de gresificação	39
3.3.4	Resistência mecânica à flexão (RMF).....	39
3.3.5	Deformação piropiástica.....	40
3.3.6	Difração de raios X	41
3.3.6.1	Lei de Bragg	41
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Curvas de gresificação	45
4.1.1	Composição 45% feldspato e 30% argila São Simão (SS1)	46
4.1.2	Composição 22,5% feldspato, 22,5% nefelina e 30% argila São Simão (SS2)	47
4.1.3	Composição 45% nefelina e 30% argila São Simão (SS3)	48
4.1.4	Composição 45% feldspato e 30% argila Santa Gertrudes (SG1)	48
4.1.5	Composição 37,75% feldspato, 11,25% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG2)	49
4.1.6	Composição 22,5% feldspato, 22,5% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG3).....	50
4.1.7	Composição 11,25% feldspato, 37,75% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG4)	51
4.1.8	Composição 45% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG5)	52
4.2	Distribuição do tamanho médio de partículas	53

4.3	Comparações entre os resultados obtidos para as formulações de diferentes tipos de massas.....	54
4.3.1	Densidade e porosidade aparente (DA, PA).....	54
4.3.2	Resistência mecânica (RM)	57
4.3.3	Dilatação térmica	58
4.3.4	Deformação pirolástica	60
4.3.5	Identificação de fases e microestruturas.....	61
4.3.6	Indicativo de composições	70
4.3.7	Previsibilidade da formação teórica de fases da substituição do feldspato pela nefelina e da argila São Simão por argilite de Santa Gertrudes por meio dos diagramas de fase	72
4.4	Análise de custos	75
5	CONCLUSÕES.....	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO A	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Produção brasileira de revestimentos cerâmicos entre os anos de 2000 e 2010	6
Figura 2.2	Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009	7
Figura 2.3	Principais exportadores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009	8
Figura 2.4	Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009	8
Figura 2.5	Principais destinos das exportações brasileiras de revestimento cerâmico no ano de 2009	9
Figura 2.6	Produção dos principais tipos de revestimento cerâmico do Brasil entre os anos de 2007 de 2009	10
Figura 2.7	Micrografia de um revestimento cerâmico típico	11
Figura 2.8	Fluxograma do processo produtivo do grês porcelanato: (a) técnico e (b) esmaltado	20
Figura 2.9	Deformação plástica dos grânulos após prensagem.....	23
Figura 2.10	Curva de queima típica de fabricação de porcelanato.....	24
Figura 2.11	Tamanho de grão versus trajetória da densidade para: densificação (z), crescimento de grão (x) e corpo que apresenta crescimento de grão simultâneo à densificação (y)	28
Figura 2.12	Mecanismos atômicos básicos que podem levar a: (a) crescimento de grão e mudança de formato dos poros, e (b) densificação.....	29
Figura 3.1	Representação esquemática da difração do feixe de raios X sobre a superfície do material ensaiado	42
Figura 4.1	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS1	46
Figura 4.2	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS2	47

Figura 4.3	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS3	48
Figura 4.4	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG1	49
Figura 4.5	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG2	50
Figura 4.6	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG3	51
Figura 4.7	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG4	52
Figura 4.8	Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG5	52
Figura 4.9	Curvas de densidade aparente (g/cm^3) versus temperatura de patamar de queima ($^{\circ}\text{C}$) para as formulações propostas.....	55
Figura 4.10	Curvas de porosidade aparente (%) versus temperatura de patamar de queima ($^{\circ}\text{C}$) para as formulações propostas.....	56
Figura 4.11	Curvas de variação do módulo de ruptura a flexão (MPa) versus temperatura de patamar de queima ($^{\circ}\text{C}$) para as formulações propostas.	57
Figura 4.12	Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas.	58
Figura 4.13	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de feldspato e 30% de argila São Simão.	62
Figura 4.14	Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SS1, contendo 30% de argila São Simão e 45% de feldspato na formulação inicial. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.....	63
Figura 4.15	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de nefelina e 30% de argila São Simão.	64
Figura 4.16	Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SS3, contendo 30% de argila São Simão e 45% de nefelina na formulação inicial. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.....	65

Figura 4.17	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de feldspato e 30% de argila Santa Gertrudes.	66
Figura 4.18	Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SG1. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.	67
Figura 4.19	Difratograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de nefelina e 30% de argila Santa Gertrudes.	68
Figura 4.20	Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SG5. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.	69
Figura 4.21	Localização no diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das composições de porcelanato constituídas por 30% de argila São Simão, 45% de feldspato (SS1) e 45% de nefelina (SS3).	73
Figura 4.22	Localização no diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das composições de porcelanato constituídas por 30% de argila Santa Gertrudes, 45% de feldspato (SG1) e 45% de nefelina (SG5).	74
Figura A.1	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1175°C	87
Figura A.2	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1150°C	88
Figura A.3	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1100°C	89
Figura A.4	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1050°C	90
Figura A.5	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1000°C	91
Figura A.6	Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 950°C	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificações da norma NBR 15.463/2007 para o produto porcelanato	15
Tabela 2.2: Composições e análises químicas típicas de massas cerâmicas para porcelanato.....	21
Tabela 2.3: Principais transformações que ocorrem durante ciclo de queima..	25
Tabela 3.1: Análises químicas das matérias-primas obtidas por fluorescência de raios X	33
Tabela 3.2: Análises mineralógicas das matérias-primas obtidas por difratometria de raios X	34
Tabela 3.3: Composições propostas para obtenção de revestimento cerâmico do tipo grês porcelanato com utilização de argilito em substituição à argila plástica.....	35
Tabela 4.1: Densidade real das matérias-primas	45
Tabela 4.2: Distribuição do tamanho de partículas das formulações de porcelanato	53
Tabela 4.3: Temperatura de início de retração e coeficiente de dilatação térmica para massas de porcelanato.....	59
Tabela 4.4: Valores dos ângulos de deformação piroplastica em função do patamar de queima das massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de feldspatóides e argilitos	61
Tabela 4.5: Composições químicas das formulações SS1, SS3, SG1 e SG5, obtidas por análise quantitativa por dispersão de energia (EDS) das amostras ampliadas 500X.....	69
Tabela 4.6: Custo das matérias-primas (malha 200 <i>mesh</i>) utilizadas para obtenção das formulações de porcelanato	76
Tabela 4.7: Custo teórico das formulações propostas para obtenção de 1 m ² de porcelanato	76

1 INTRODUÇÃO

Dentro dos diversos tipos de revestimentos cerâmicos produzidos atualmente, o tipo grês destaca-se principalmente por suas propriedades, além de semelhança com pedras naturais, quando desejado.

As massas de grês são compostas por elevados conteúdos de argilas fundentes e refratárias, e pouco feldspato. Quanto à queima deste tipo de placa cerâmica, de modo geral, esta é realizada em fornos convencionais a rolos, com ciclo de queima variando entre 25 e 45 minutos, com patamar em torno de 1150°C [1, 2]. Logo, a microestrutura obtida conterá mulita, advinda da caulinita das argilas, quartzo e feldspatos residuais, e vidro, resultante da vitrificação de parte da argila e do feldspato [1, 2].

Para a obtenção de um produto com absorção de água ainda menor, a indústria cerâmica desenvolveu o porcelanato. Suas características técnicas tornaram possível sua utilização em ambientes externos e que necessitam de um revestimento com alta resistência mecânica. A sua formulação possui menor quantidade de argila, quando comparado à formulação do grês, mas com uma elevada quantidade de feldspato e incorporação de caulim. Neste novo sistema, suas propriedades são maximizadas com patamar de 1200°C, em ciclos de queima mais longos: entre 35 e 90 minutos [1, 2].

A principal diferença entre o grês e o porcelanato é a quantidade de água absorvida em ensaio padronizado, devido à presença da porosidade aparente. De acordo com o ensaio de absorção de água, descrito no anexo B da norma NBR 13818/1997 [3], o porcelanato deve absorver no máximo até 0,5% de água em peso, enquanto a absorção do grês varia entre 0,5 e 3%. Apesar de serem compostos por matérias-primas semelhantes, a proporção e o ciclo de queima dão origem a produtos com características bem distintas.

Além disso, espera-se que o porcelanato apresente certas características, como brancura, desenvolvimento da cor (caso dos porcelanatos pigmentados), resistência mecânica elevada, além de resistência ao manchamento e congelamento. E é a microestrutura do produto final que dará origem a tais características, pois a porosidade aberta afeta principalmente a

resistência ao manchamento, a resistência mecânica e a absorção de água. Por isso sua presença deve ser evitada ao máximo. Há ainda a presença de poros fechados, que afetam principalmente a resistência mecânica, por serem pontos concentradores de tensão.

A porosidade é resultado direto dos processos envolvidos na sinterização e densificação do material que, para o grês porcelanato, se dá via fase líquida viscosa. A grosso modo, a fase líquida influenciará principalmente a taxa de densificação, além de auxiliar a dissolução da fase cristalina e a vitrificação de novas fases. Quando se altera o patamar de queima para temperaturas mais altas, aumenta-se a energia interna do sistema, elevando-se a difusão atômica. Como resultado tem-se menor porosidade final, onde alguns poros de maior tamanho crescem em contrapartida à eliminação dos poros menores. A eliminação dos poros maiores fica restrita à diminuição da viscosidade da fase líquida.

Com a instalação de novas fábricas de grês porcelanato, o consumo de feldspato no Brasil e no mundo tende a aumentar, colocando em risco a demanda futura deste fundente. Assim torna-se essencial o desenvolvimento de novas formulações com teores inferiores de fundentes, substituídos por novas fontes de álcalis ou materiais de maior fundência, o que também acarretará às indústrias um aumento de seu lucro.

Diante deste contexto, o projeto visou estudar a possibilidade de utilização de um argilito em substituição a argilas mais refratárias, e um feldspatóide em substituição ao feldspato, em composições de grês porcelanato. O argilito e o feldspatóide apresentam menor custo que as argilas plásticas caulínicas e o feldspato potássico, respectivamente. Assim, as substituições buscaram a proposição de uma nova composição de revestimento cerâmico de menor custo que o porcelanato convencional.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico

A origem do nome azulejo provém dos árabes, sendo derivado do termo "azuleicha", que significa "pedra polida". A arte do azulejo foi largamente difundida pelos islâmicos. Os árabes levaram a arte do azulejo para a Espanha e de lá se difundiu por toda a Europa.

A influência dos árabes na cerâmica peninsular e posteriormente na europeia foi enorme, pois estes trouxeram novas técnicas e novos estilos de decoração, como a introdução dos famosos arabescos e das formas geométricas que os islâmicos desenvolveram a fundo. Foi tão forte a influência árabe na península ibérica que, mesmo depois da reconquista do território pelos cristãos, ela permaneceu. Disso resultou o chamado estilo hispano-mourisco.

Com a reconquista do território pelos católicos, muitos artífices árabes preferiram ficar e passaram a combinar os elementos de arte cristã, românica e gótica com os árabes, criando um novo estilo chamado mudéjar.

A cerâmica de corda seca, técnica que permite combinar várias cores num azulejo foi desenvolvida na Pérsia durante o século XIV como substituto menos dispendioso que o mosaico, continuando, ainda hoje, a ser utilizada.

Na Pérsia, a arte insuperável dos Sumérios e Babilônios, não se extinguiu e continuou a produzir, além de ânforas, bacias, taças esculpidas e pintadas, revestimentos do tipo azulejo, para revestir fachadas e vestibulos.

Devido à dominação árabe do Mediterrâneo, entre o sexto e o décimo quarto século antes de Cristo, a cerâmica da Pérsia foi difundida, juntamente com sua técnica. Por causa disso, ainda hoje, por onde se estendeu o Império dos Califas, é possível admirar esses produtos, encontrados em palácios ornamentados, com molduras de cerâmica brilhantes, pátios de decoração rebuscada, compostos de milhares de azulejos esmaltados.

As primeiras utilizações conhecidas do azulejo em Portugal, como revestimento monumental das paredes, foram realizadas com azulejos

importados de Sevilha em 1503, tornando-se uma das mais expressivas artes ornamentais.

Portugal, apesar de não ser grande produtor de revestimentos cerâmicos, foi o país europeu que, a partir do século XVI, mais utilizou o revestimento cerâmico em seus prédios. Esse gosto pela cerâmica inicia-se a partir de suas navegações iniciadas no século XV quando entra em contato com outras civilizações, fundindo as suas manifestações artísticas com vários desses países, como as de origem mulçumana, herdeiros das tradições orientais, assírias, persas, egípcias e chinesas. A admiração pela cerâmica de revestimentos ganha dimensões de arte verdadeiramente nacional, capaz de identificar a sensibilidade e peculiaridade de sua gente e país.

Já no século XV são encontrados palácios reais revestidos, em seu interior, com azulejos. Mas é a partir do século XVI, com uma produção regular de revestimento cerâmico no país, que seu uso se torna freqüente em igrejas, conventos e em palácios nobres. O uso, em sua maioria, se restringia aos interiores, em forma de tapetes, ou apenas como material ornamental. Quando utilizado exteriormente, limitava-se ao revestimento de pináculos e cúpulas das igrejas, devido o seu alto custo.

No século XVIII, o Marques de Pombal implanta um projeto de industrialização manufatureira no país. Cria-se, então, a Fábrica de Loiça do Rato, que simplificava os padrões dos azulejos existentes com o intuito de aumentar a produção. Com isso, o custo do produto diminui significativamente, sendo acessível a um público maior. Já podia se ver, então, o revestimento cerâmico estendendo-se a espaços intermediários entre interior e exterior, como no revestimento de alpendres, pátios, claustros, e também enfeitando os jardins.

No Brasil, já independente, o uso do azulejo tornou-se, no século passado, bem mais freqüente, revelando-se um excelente revestimento para nosso clima. Casas e sobrados de muitas cidades brasileiras apresentam o colorido alegre e inalterável que, há mais de cem anos, o azulejo lhes dá.

Há controvérsias com relação à nacionalidade dos primeiros revestimentos cerâmicos chegados ao Brasil. Sabe-se que no século XVII,

azulejos em estilo barroco, começaram a ser encomendados de Lisboa. Estes eram trazidos em forma de painéis e retratavam cenas da paisagem, do cotidiano da metrópole, divulgando o modo de vida dos portugueses, ou cenas bíblicas ajudando nas aulas de catequese.

O surgimento do grês teve como fonte de inspiração um produto rústico existente na Alemanha e que foi retomado na Itália nos anos 60, chamado “clinker”. Tal produto já apresentava uma elevada resistência ao desgaste, além de alta impermeabilidade e resistência ao gelo, sendo utilizado como revestimento de bancadas de laboratórios químicos. Porém, diferentemente do grês porcelanato, este produto era obtido por meio do processo de conformação plástica [1, 2].

O grês porcelanato, propriamente dito, surgiu no distrito de Sassuolo, na Itália, na década de 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 [2, 4, 5, 6].

No início de sua fabricação, o grês porcelanato era produzido a uma temperatura de 1200°C em períodos que variavam entre 40 e 50 horas sendo, portanto, um processo extremamente lento. Na década de 70, 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 [1, 2, 7].

Com a substituição dos antigos fornos a túnel por modernos fornos a rolo e a utilização de prensas hidráulicas mais eficazes, pode-se fabricar peças dos mais variados tipos e tamanhos. Desde então, o grês porcelanato se apresenta como um produto altamente competitivo e versátil, atingindo vários ramos que exigem diferentes aplicações, atendendo tanto as características estéticas quanto as características técnicas.

2.2 Mercado consumidor

O crescente desenvolvimento mundial dos materiais cerâmicos nas últimas décadas fez com que os conhecimentos científico e tecnológico se tornassem cada vez mais necessários. A competitividade entre os fabricantes cerâmicos exige a busca pela redução de custo sem afetar a qualidade dos produtos, atendendo as normas propostas pelos órgãos nacionais e internacionais de controle de qualidade [8].

O setor cerâmico no Brasil, devido a uma significativa evolução tecnológica na área de revestimentos, apresentou um grande crescimento nos últimos anos, chegando a uma produção de aproximadamente 714,9 milhões de m² em 2009 (Figura 2.1), com a estimativa de se atingir, no ano de 2010, a cifra de 775,7 milhões de m² [9].



Figura 2.1 Produção brasileira de revestimentos cerâmicos entre os anos de 2000 e 2010 [9].

A produção mundial de revestimento cerâmico está concentrada em cinco países: China, Brasil, Índia, Itália e Espanha (Figura 2.2). O Brasil apresenta um elevado potencial produtivo no cenário mundial, ocupando a

segunda posição, logo atrás da China, já superando a produção italiana (um dos berços da produção de revestimento cerâmico).

Dois dos países líderes, Itália e a Espanha, concentram sua produção nas regiões de Sassoulo e Castellón, respectivamente. Sua estratégia competitiva baseia-se em design e qualidade do produto acabado; por isso seu valor agregado é muito maior. Já China, Brasil e Índia focam o volume de produção.

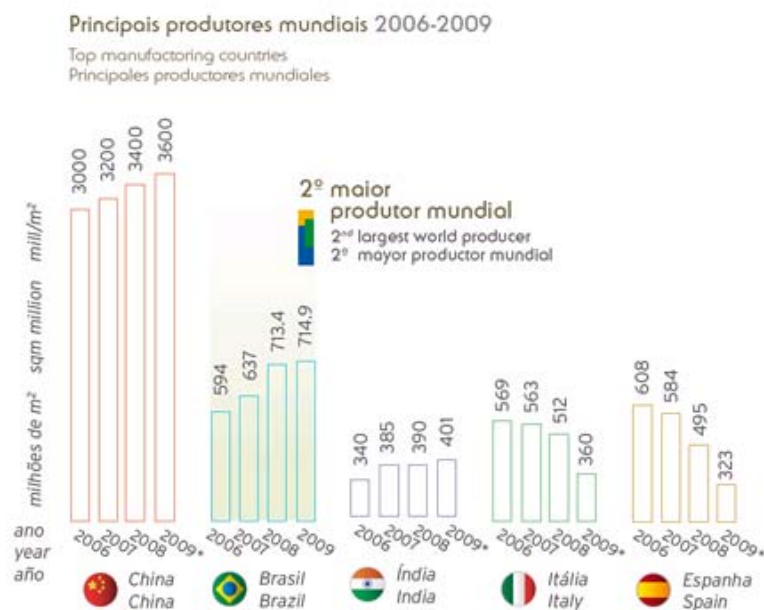


Figura 2.2 Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009 [9]

Embora apresente todo esse potencial produtivo, o Brasil exporta apenas 9% de sua produção (Figura 2.3). É um número pequeno em comparação a países como Itália e Espanha, que exportam cerca de 70% e 50% de sua produção, respectivamente [9].

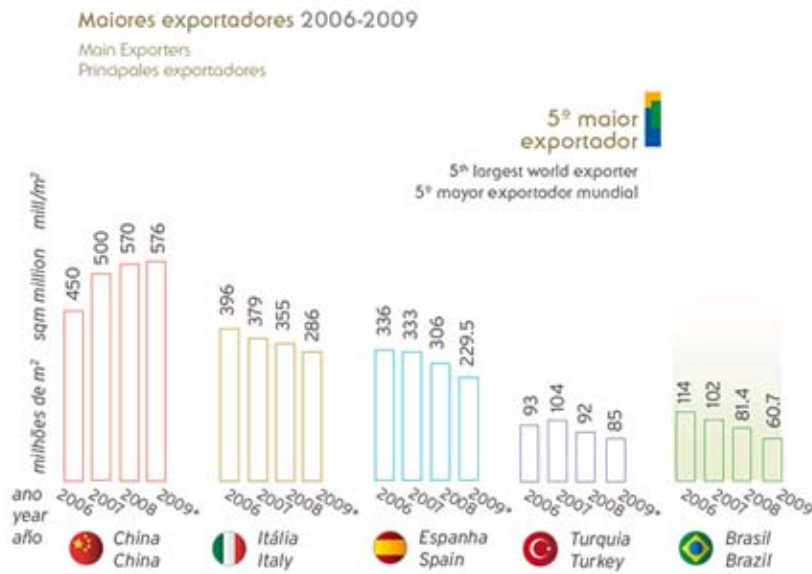


Figura 2.3 Principais exportadores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009 [9].

O Brasil, apesar de ter apresentado uma baixa exportação de seus produtos para revestimento, deteve o segundo maior mercado consumidor em 2009, com cerca de 644,5 milhões de m² (Figura 2.4), estando atrás somente da China.

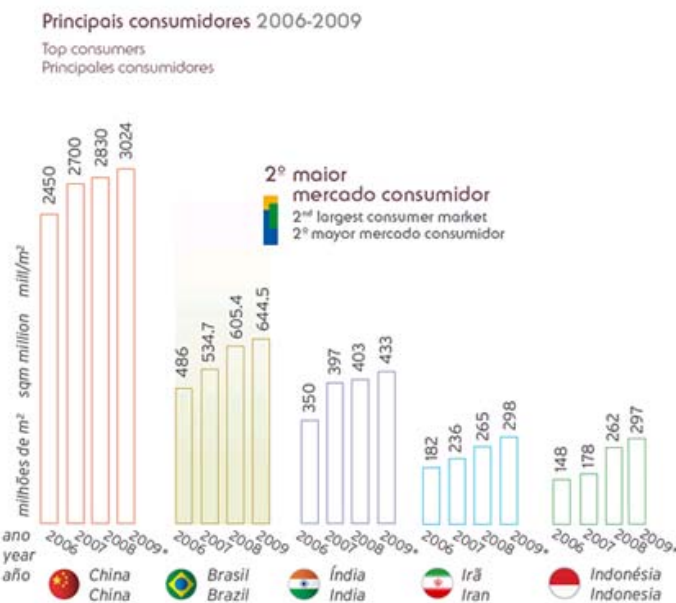


Figura 2.4 Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico entre os anos de 2006 e 2009 [9].

Os Estados Unidos se apresentam como um dos maiores consumidores de revestimentos cerâmicos, sendo o Brasil seu quarto principal fornecedor. Das importações norte americanas, cerca de 13,7% são oriundas do Brasil. Portanto, a América do Norte se apresenta como um dos maiores consumidores dos revestimentos cerâmicos brasileiros (Figura 2.5), ao lado das Américas do Sul e Central.

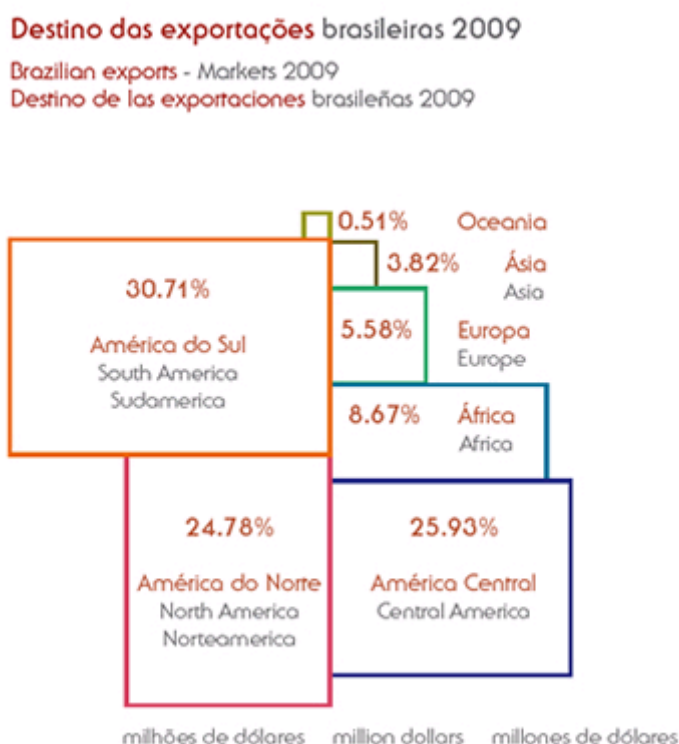


Figura 2.5 Principais destinos das exportações brasileiras de revestimento cerâmico no ano de 2009 [9].

No Brasil, o setor é constituído por 94 empresas com 117 plantas industriais instaladas em 18 estados. A indústria movimenta mais de 25 mil empregos diretos, e 250 mil empregos indiretos, reforçando sua importância para a economia do país [9].

Atualmente, o revestimento cerâmico que mais tem se destacado no país é o porcelanato. Por isso seu volume de produção cresceu cerca de 4,4% entre os anos de 2008 e 2009 (Figura 2.6), o que representa cerca de 6,7% da produção brasileira.

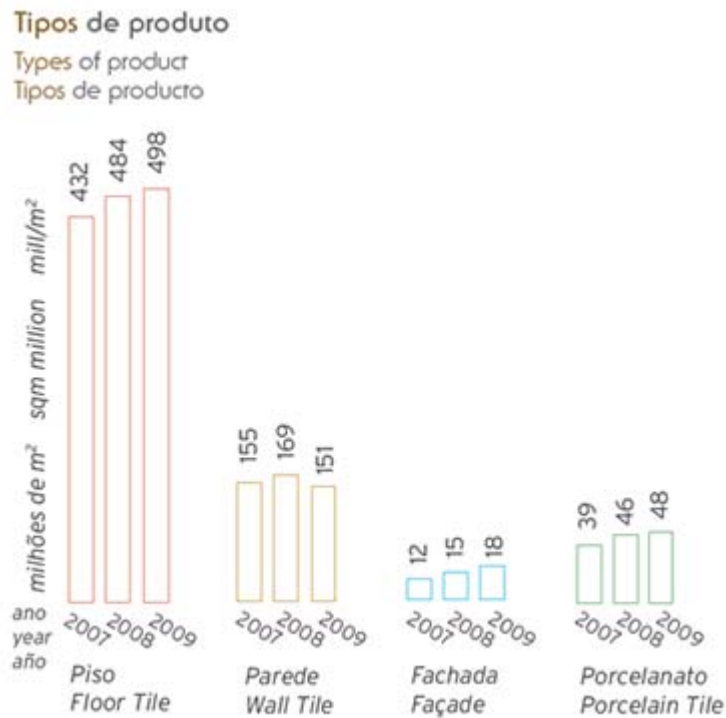


Figura 2.6 Produção dos principais tipos de revestimento cerâmico do Brasil entre os anos de 2007 de 2009 [9].

2.3 Revestimento cerâmico

Pavimentos e revestimentos cerâmicos são peças impermeáveis, normalmente constituídas por um suporte, de natureza argilosa e porosidade variável, com ou sem um recobrimento de natureza essencialmente vítrea.

A placa cerâmica pode ser utilizada para os revestimentos de pisos, paredes, na forma de azulejos, ladrilhos e pastilhas, tanto em ambientes residenciais, públicos e comerciais como em industriais. O desempenho técnico do material explica suas vantagens de uso. Pode-se destacar: proteção contra infiltrações externas, maior conforto térmico no interior das edificações, boa resistência às intempéries e à maresia, elevada resistência mecânica, longa vida útil e fácil limpeza e manutenção.

O assentamento se encontra hoje fora do controle da indústria, estando mais ligado aos prestadores de serviços. No entanto, quaisquer falhas no

assentamento refletem-se negativamente na indústria e na imagem geral do produto cerâmico.

No que diz respeito a sua constituição, são formados por: vidrados (esmaltes) e decoração na parte superior, engobe na porção intermediária, e corpo (suporte, massa ou base), na porção inferior, conforme observado na Figura 2.7.

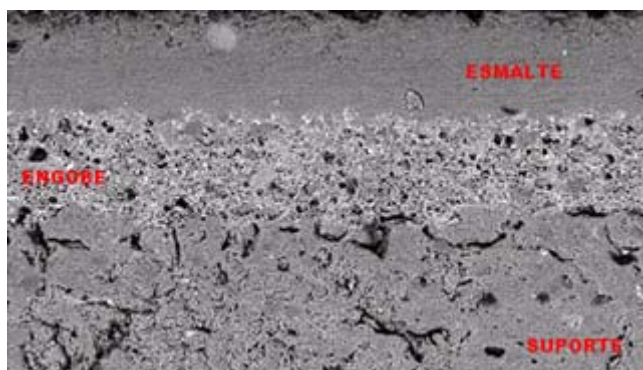


Figura 2.7 Micrografia de um revestimento cerâmico típico.

Para a produção da cerâmica de revestimento, utilizam-se matérias-primas classificadas como plásticas e não-plásticas. As principais matérias-primas plásticas são: argilas plásticas (queima branca ou clara, majoritariamente), argilas fundentes (queima vermelha) e caulim. Dentre as matérias não-plásticas, destacam-se: filitos, fundentes feldspáticos, talco e carbonatos [1, 2].

Cada matéria-prima exerce uma função específica durante o processo produtivo, porém as plásticas são essenciais na fase de conformação, pois fornecem à massa a plasticidade necessária para se obter um revestimento de alta qualidade mecânica. Já os materiais não-plásticos atuam principalmente na fase do processamento térmico e nas misturas com argilas para a produção da massa [2].

Como os revestimentos cerâmicos apresentam alta durabilidade e fácil limpeza, ou seja, elevada vida útil, tais produtos apresentam vantagens quando comparados aos concorrentes (madeiras, concreto, rochas, etc). Além disso, podem ser conformados nos mais variados tamanhos, possibilitando uma

diversidade de paginações de assentamento. Aliado a este fato estão suas características estéticas atraentes, pois seu quesito decoração é ilimitado. Pode-se assumir formas de pedras, imitar grama, fazer uso de granilhas, ouro cerâmico, etc; assumir diversos tamanhos, texturas, desenhos e cores.

2.4 Porcelanato

Na última década, a competitividade presente nas indústrias cerâmicas gerou um crescimento produtivo exacerbado, superando o ritmo de crescimento da economia mundial. Isso, aliado ao desenvolvimento de novas tecnologias, como a implantação de queima rápida e uso de fornos a rolo, fez surgir uma nova classe de revestimento: o grês porcelanato [10].

Sua nomenclatura se deve ao fato de que “grês” denomina os materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa numa matriz vítrea predominante, e “porcellanato” é um termo que se refere às características técnicas deste produto, similar as das porcelanas [1, 2, 4, 5, 11].

Outros termos também utilizados são granito cerâmico e grês fino cerâmico [2, 12, 12, 13]. No entanto, atualmente, a partir da norma NBR 15463 [14], de 2007, todas as denominações foram simplificadas e adota-se simplesmente a palavra porcelanato.

O porcelanato representa as placas cerâmicas do tipo B1a obtidos por prensagem, com absorção de água menor que 0,5% [3]. Este tipo de produto é obtido a partir de várias matérias-primas misturadas, tais como: caulim, quartzo, feldspato, argila plástica, talco, etc. Portanto, depois da queima apresentará coloração branca (caso contenha baixos teores de óxidos cromóforos). Uma composição típica do grês porcelanato é expressa por: teor de SiO_2 variando entre 68 e 72%, Al_2O_3 entre 17 e 20%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$, $\text{TiO}_2 < 1\%$, $\text{CaO} < 1\%$, $\text{MgO} < 1\%$, Na_2O e K_2O entre 4 e 7%, e perda ao fogo entre 3 e 4% [15].

Devido às suas características, o porcelanato é motivo de atenção tanto de fabricantes nacionais e internacionais quanto da comunidade científica, que

procuram aperfeiçoar suas propriedades a fim de que, mesmo sendo constituído por matérias-primas essencialmente naturais, possa apresentar desempenho comparável ao das cerâmicas técnicas, cujas tecnologias empregadas na fabricação são muito mais sofisticadas [16].

Esta classe de revestimento assemelha-se à pedra natural, porém apresenta características que superam o desempenho dos mármore, granitos e outros. Destacam-se:

- resistência química elevada: aconselha-se o uso em indústrias e laboratórios;
- impermeabilidade: reflete numa maior resistência ao manchamento (porcelanatos não polidos), maior facilidade de limpeza e baixa absorção de umidade;
- resistência à abrasão elevada: ideal para áreas de tráfego elevado;
- uniformidade de cores: apelo estético;
- resistência mecânica elevada: portanto as peças podem ser conformadas com baixa espessura, facilitando o manuseio e transporte.

A classe dos porcelanatos apresenta três tipologias, de acordo com o acabamento dos produtos: natural (versão rústica), esmaltado (que recebe uma camada de vidro sob sua superfície) e o polido (de superfície lisa e brilhante).

Nesta terceira classe são retirados alguns décimos de milímetros do material da superfície da placa, realçando o aspecto estético sem modificar notavelmente as características mecânicas. As maiores desvantagens do processo são a maior susceptibilidade ao manchamento e ao risco, já que os poros fechados próximos à superfície são revelados depois do polimento.

Por se tratar de produtos de elevada brancura, utiliza-se em sua composição inicial argilas de queima branca, ou seja, baixo teor de óxido de ferro (Fe_2O_3), que é responsável pela coloração típica das cerâmicas de base vermelha. Porém, existe também o grês porcelanato vermelho, evidenciando a presença do óxido de ferro em sua constituição.

A base deste tipo de revestimento apresenta propriedades mecânicas elevadas, nas quais se destacam: elevadas dureza, resistência a choques, e abrasão superficial (produtos esmaltados) ou profunda (para materiais não esmaltados). Aliado a isso, tem-se a incorporação de óxidos, na forma de pós ou grânulos coloridos, que permitiu a obtenção de produtos com ótimo aspecto estético.

O grês porcelanato, em relação as suas características técnicas (Tabela 2.1), deve obedecer a valores estabelecidos na norma ABNT NBR 15.463 [14].

Tecnicamente, o porcelanato técnico se distingue do esmaltado por apresentar uma absorção de água inferior a 0,1%, enquanto que os esmaltados devem apresentar absorção menor que 0,5%.

Vale ressaltar que a correta especificação dos revestimentos cerâmicos não deve ser baseada em uma única propriedade, mas sim num conjunto de características técnicas que definem sua aplicação nos diferentes ambientes.

As resistências à abrasão profunda e superficial são indicativas da durabilidade e da perda do aspecto superficial. Os fatores externos que irão afetar as placas cerâmicas são: natureza do desgaste por atrito, natureza do agente mecânico externo, natureza do material intermediário e intensidade do tráfego.

O coeficiente de atrito determina a resistência ao escorregamento que a superfície apresenta. É mensurado por um dispositivo que desliza e que se move sob velocidade constante sobre a superfície horizontal da peça molhada (água mais detergente). Geralmente coeficientes de atrito acima de 0,4 são indicados para locais onde se requer resistência ao escorregamento.

A resistência ao impacto é importante em áreas sujeitas a quedas de materiais sobre as placas cerâmicas, como por exemplo: cozinhas, oficinas, etc. Sua avaliação se dá pelo coeficiente de restituição da placa; quanto maior seu valor, maior a resistência ao impacto.

A resistência ao ataque químico depende da constituição da superfície da placa e da solução de ataque. As soluções são geralmente ácidas, onde os íons H^+ podem atacar a superfície, liberando ao meio íons Na^+ . Recebem classificação A, B ou C dependendo dos efeitos visíveis após ataque.

Quanto à resistência ao manchamento, pode-se dizer que esta é afetada por distintas ações dos agentes: degradação química, ação penetrante, ação oxidante e formação de película. Os agentes manchantes são padronizados pela norma NBR 13818 [3]. A facilidade quanto à limpeza após sua ação é que determina a classificação do revestimento: classes 1 a 5 (impossibilidade de remoção representa a classe 1, e máxima facilidade de limpeza para classe 5).

Tabela 2.1: Especificações da norma NBR 15.463/2007 para o produto porcelanato [14].

Características Técnicas	Especificações da norma NBR 15463	
	Esmaltado	Não esmaltado
Largura e comprimento (%)	±0,6	±0,6
Espessura (%)	±5,0	±5,0
Retitude Lateral - luneta - (%)	±0,1	±0,1
Ortogonalidade - trapézio - (%)	±0,2	±0,2
Curvatura Central, lateral e empeno	±0,1	±0,1
Absorção de Água (%)	≤0,5	≤0,1
Resistência à Flexão (N/mm ²)	≥0,45	≥0,45
Carga de ruptura (N) – e ≥ 7,5mm	≥1800	≥1500
Carga de ruptura (N) – e < 7,5mm	≥1000	≥1000
Módulo de ruptura a flexão (MPa)	≥37	≥45
Resistência à Abrasão Profunda (mm ³)	-----	máx. 140
Resistência à Abrasão Sup. (PEI)	Por acordo	-----
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	-----
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

2.5 Matérias-primas e suas características físico-químicas

Conforme exposto anteriormente, a produção de grês porcelanato exige a mistura de diversas matérias-primas. Com isso, obtém-se boa fundência, estabilidade dimensional, cor de queima, características técnicas, entre outros. Após a seleção das matérias-primas, deve-se manter a homogeneidade do lote, atendendo-se às especificações, o que manterá a qualidade final, ou seja, evitam-se variações na tonalidade e na fundência da composição.

As misturas das matérias-primas são compostas geralmente por uma porcentagem variável de caulim e/ou argilas ilítico-cauliníticas (entre 30 e 50% em massa), e proporção similar de feldspatos sódico-potássicos. Devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, com o intuito dos pigmentos desenvolverem sua cor buscada [2].

Além dos materiais acima existem outros componentes que podem ou não serem introduzidos na formulação, modificando certas características, tais como: a fusibilidade da massa, a coloração, a plasticidade, etc. Matérias-primas argilosas conferem plasticidade, enquanto os componentes complementares não-plásticos, como minerais fundentes e refratários, lideram a densificação e a resistência mecânica do material [2, 7].

2.5.1 Argilas

Tal classe de materiais apresenta uma variedade enorme de componentes, cuja característica comum é a plasticidade, que afeta a resistência mecânica dos produtos na transição de corpo verde para corpo queimado.

A argila plástica é um material composto basicamente de argilominerais, como a caulinita, a illita, a montmorilonita e a esmectita.[2]. Na composição da massa, fornecem plasticidade, trabalhabilidade, resistência mecânica e refratariedade. Quando maior a plasticidade melhor a trabalhabilidade para conformação de produtos cerâmicos por extrusão [2,7].

Já no grês porcelanato, as argilas podem desenvolver certas funções como: cor de queima clara, plasticidade e efeito ligante na massa, afeta a fluidez do sistema e a resistência mecânica no corpo queimado por sua própria característica fundente, ou seja, afeta a densidade e porosidade após a queima [11].

2.5.2 Quartzo

O quartzo tem como função principal equilibrar as relações do SiO_2 e Al_2O_3 , que favorece a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) durante o ciclo de queima. A mulita forma uma espécie de esqueleto silicoso mesmo a altas temperaturas, aumentando a resistência mecânica das peças [2, 11].

Se não bastasse, afeta a retração de queima e conseqüentes deformações, já que forma uma estrutura de grãos inerte à massa que a circunda, reduzindo a retração do sistema. Além disso, o quartzo é uma matéria-prima de baixo custo [11].

2.5.3 Caulim

O caulim ou caulino é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, assim como a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a haloisita. A presença de óxido de alumínio durante a vitrificação regula o equilíbrio das reações. A alumina poderá auxiliar a formação de fase vítrea do tipo sílico-aluminosa associando-se a outros alcalinos fundentes, ou se apresentar como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), favorecendo a formação de um esqueleto, que afeta a resistência mecânica [11].

2.5.4 Talco

O talco, esteatita ou esteatite é um mineral filossilicato, com composição química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Cristaliza no sistema monoclinico, sendo os cristais muito raros. Apresenta-se geralmente em massas fibrosas ou foliadas [2, 11].

É empregado em massas cerâmicas com porcentagem até 4%, aumentando a fusibilidade do meio por formar um eutético com o feldspato.

Além disso, traz melhoras quanto à resistência ao manchamento, ao módulo de ruptura à flexão, ao polimento com baixas porosidades, além de diminuir a dilatação térmica e auxiliar na coloração de queima branca quando em presença de zircônio (ZrO_2) [11].

2.5.5 Feldspato

Feldspato (do alemão feld, campo; e spat, uma rocha que não contém minério) é o nome de uma importante família de minerais, do grupo dos tectossilicatos, constituintes de rochas que formam cerca de 60% da crosta terrestre. Cristalizam nos sistemas triclinico ou monoclinico.

Eles cristalizam do magma tanto em rochas intrusivas quanto extrusivas. Ocorrem como minerais compactos, como filões, em pegmatitas e se desenvolvem em muitos tipos de rochas metamórficas. Também podem ser encontrados em alguns tipos de rochas sedimentares [11].

Apesar da abundância, exploram-se poucas formações rochosas, destacando-se as formações sedimentares e de pegmatito.

Os feldspatos possuem numerosas aplicações na indústria, devido ao seu teor em álcalis e alumina. Para o porcelanato, o alto teor de álcalis (óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos) é extremamente importante, já que proporciona à fase líquida, formada durante a queima, propriedades desejadas para obtenção do produto final. Os feldspatos são os responsáveis iniciais pelo processo de densificação, com forte contribuição à redução da porosidade das peças finais. A redução da porosidade é atribuída à autovitrificação dos feldspatos e argilas [11].

Esta família de minerais pode ser dividida em três grandes grupos: feldspatos potássicos ou alcalinos (ortoclásio, anortoclásio, microclina, sanidina), plagioclásios ou calcossódicos (albita, oligoclásio, labradorita, anortita, bytownita, andesina), e outros feldspatos (celsiana, paracelsiana, lisetita, filatovita, estronalsita, banalsita, etc.).

Para a escolha do feldspato a ser utilizado para a conformação e confecção das massas, deve-se atentar às características como as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), impurezas e granulometria do material [17].

2.5.6 Nefelina

A nefelina é um mineral do grupo dos feldspatóides, de fórmula química $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (silicato de alumínio e sódio). Pode apresentar potássio também em sua fórmula. Constitui um importante mineral formador de rochas pobres em sílica, do grupo das rochas alcalinas. Seu nome deriva do grego “nephelus”, que significa nuvem; dissolve-se em ácidos, gelatizando-se e dando a este um aspecto enevoado [11]

Apresenta-se como rochas ígneas insaturadas em sílica, nas cores branca, amarelada, incolor e avermelhada. Possui clivagem imperfeita, fratura irregular e translucidez. Dureza em escala Mohs varia entre 5 e 6, e densidade em torno de $2,6 \text{ g/cm}^3$. Tais propriedades são semelhantes ao feldspato, logo a nefelina apresenta um grande potencial para utilização em massas de fabricação de porcelanato [18].

2.6 Ciclo produtivo

A Figura 2.8 apresenta o fluxograma que ilustra as etapas para a obtenção do porcelanato técnico e do porcelanato esmaltado. Diferem entre si principalmente pela aplicação ou não de camadas de esmalte.

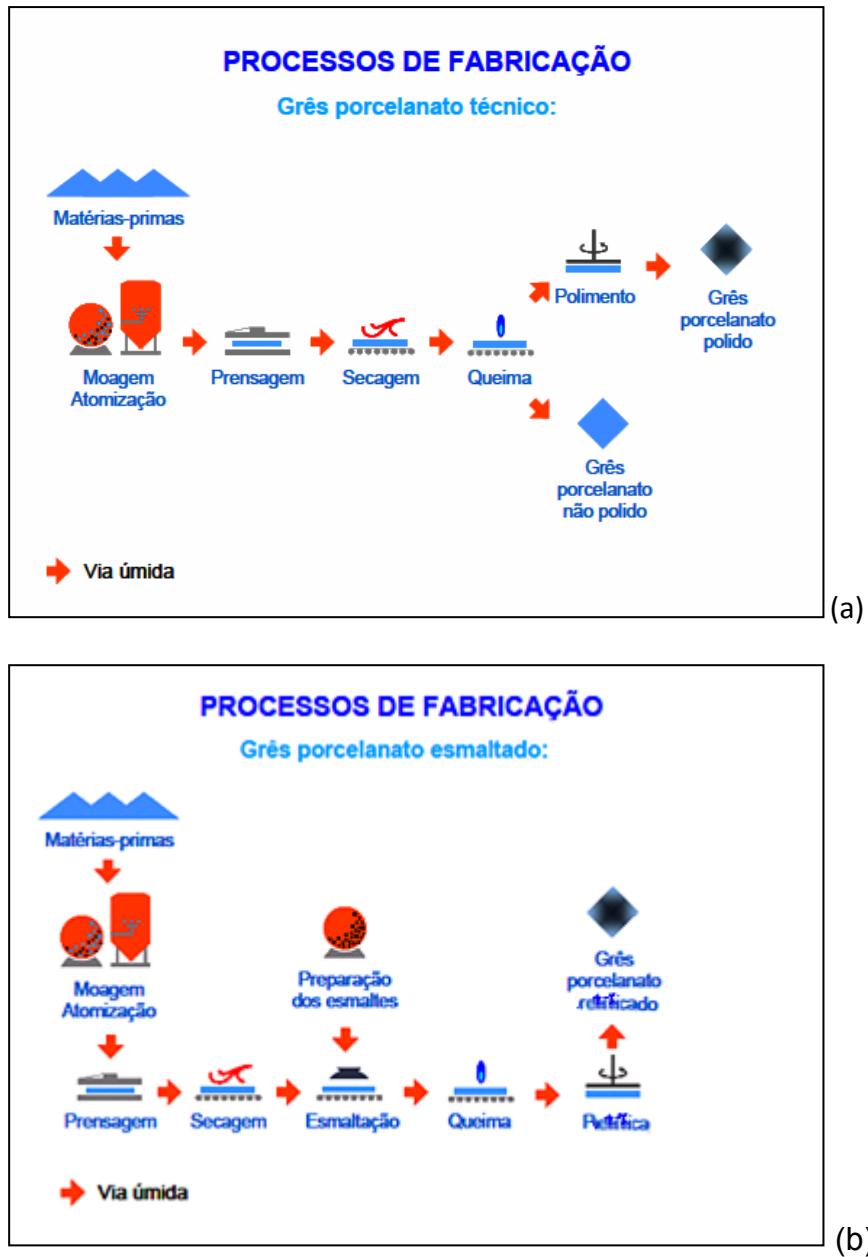


Figura 2.8 Fluxograma do processo produtivo do grês porcelanato: (a) técnico e (b) esmaltado [20].

2.6.1 Preparação da massa

Conforme exposto anteriormente, a massa do grês porcelanato deve apresentar elevada fundência, teor de óxido de cálcio e magnésio. Além disso,

a massa deve ser queimada a elevada temperatura, reduzindo a porosidade do produto final.

As matérias-primas comumente utilizadas para a fabricação de porcelanatos (descritas acima), e os óxidos presentes em sua constituição são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composições e análises químicas típicas de massas cerâmicas para porcelanato [2].

Composições	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
SiO ₂	68,8	70,6	69,4	70,2	70,5	67,8
Al ₂ O ₃	19,9	18,6	19	18,3	17,1	20,4
K ₂ O+Na ₂ O	5,6	4,9	6,1	5,7	5,3	4,0
Fe ₂ O ₃	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

Para a obtenção de uma massa capaz de apresentar as características requeridas deve-se fazer uso da moagem via úmida dos seus componentes. Para tanto, haverá um gasto energético elevado e, por consequência, maior custo para sua obtenção quando comparado ao processo de fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados [11].

A moagem é uma etapa de grande importância, a qual aumenta a reatividade das matérias-primas e diminui os defeitos causados pelas partículas grosseiras, maiores que determinado valor. As matérias-primas são moídas em moinhos de bolas, com teor de água variando entre 30 e 40%. O controle de resíduo se faz necessário, retendo-se 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 um pó que deve apresentar umidade e distribuição do tamanho de grânulos adequados para a prensagem. O pó é armazenado em silos por um período não inferior a 2 dias, afim de se obter adequada homogeneização da umidade no pó. Por fim, o pó é submetido a peneira vibratória de malha 1000 μm , eliminando-se as impurezas do processo e aglomerados de grande tamanho, que podem ser formados pela união dos grânulos atomizados [2].

Alguns cuidados com o processo de atomização devem ser tomados, incluindo-se a formulação e o controle da barbotina que será injetada dentro do equipamento, a quantidade de ar que é injetada 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 [1].

2.6.2 Prensagem

Na prensagem as peças são moldadas com geometrias e dimensões pré-estabelecidas de modo a se obter os produtos desejados. Caso contrário poderá ser encontrados nas placas cerâmicas laminações (excesso de carga aplicada), fissuras e deformações (devido ao mau preenchimento do molde, desaeração e extração da peça incorretos) e defeitos causados pela falta de uniformidade do compacto cru (distribuição não uniforme dos pós nas cavidades dos moldes).

Na prensagem deve-se proporcionar à peça crua resistência mecânica adequada para posterior queima, além de uma permeabilidade necessária aos processos de oxidação interno na etapa de pré-aquecimento.

Quanto às variáveis da prensagem, devem-se utilizar pressões de compactação variando entre 400 e 500 kg/cm^2 [2, 4], gerados por prensas hidráulicas com capacidade de 5000 toneladas. O ciclo de prensagem compreende: preenchimento do molde, primeiro ciclo de prensagem,

desaeração com alívio de tensão, segundo ciclo de prensagem e extração da peça. A velocidade é função das características do granulado. Esta influenciará as etapas subseqüentes do processo e a qualidade do produto final.

Vale destacar também, no que diz respeito aos cuidados necessários, o correto preenchimento do molde, onde o pó deve apresentar uma alta fluidez e uma menor quantidade de ligantes possíveis, devido ao custo e por dificultar a eliminação de gases na etapa de queima. Uma correta quantidade de lubrificantes também é necessária para a redução do desgaste e do atrito com as paredes do molde.

A peça prensada não deve aderir ao molde nem ao pistão, e deve ser suficientemente forte para manter sua integridade quando da retirada e do manuseio necessário para as etapas subseqüentes [19] (Figura 2.9).

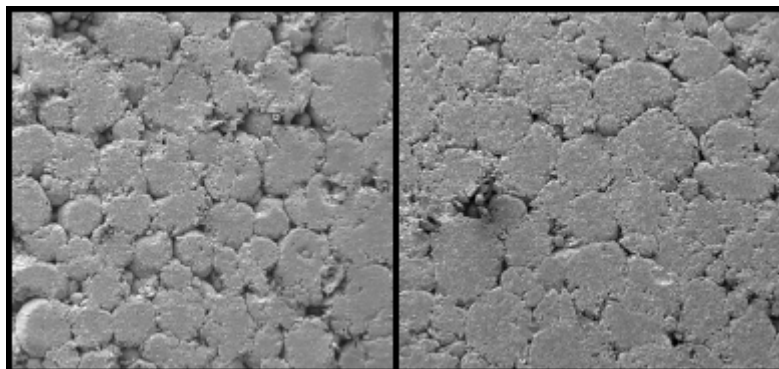


Figura 2.9 Deformação plástica dos grânulos após prensagem.

2.6.3 Secagem

A secagem das peças é simples, pela presença de grande quantidade de material não-argiloso inerte. Pode-se fazer uso de secadores verticais ou horizontais. A umidade após secagem fica abaixo dos 8% [20].

2.6.4 Queima

Para a obtenção do grês porcelanato normalmente faz-se uso de ciclos de queima mais longos, com temperaturas superiores aos ciclos dos

revestimentos cerâmicos esmaltados. O patamar de queima fica entre os 1200°C e 1250°C, variando entre 5 e 7 minutos, e depende: da reatividade das matérias-primas, do grau de uniformidade da massa e pressão de compactação. Os ciclos de queima são em torno de 60 minutos. Em virtude deste processo de queima rápido, o porcelanato se apresenta como um material que se encontra fora do equilíbrio termodinâmico [21].

Um exemplo de curva típica de queima de porcelanato está demonstrado na Figura 2.10.

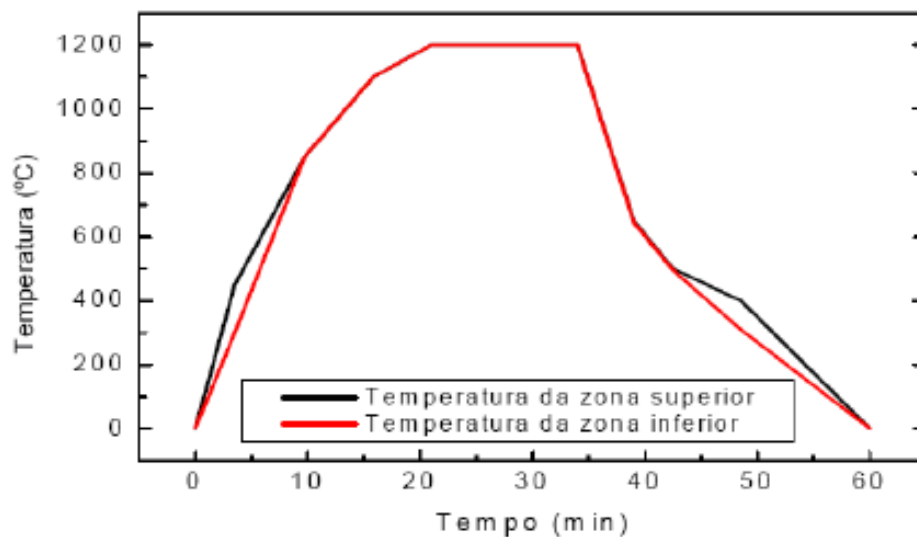


Figura 2.10 Curva de queima típica de fabricação de porcelanato [2, 20, 22].

Durante a queima forma-se grande quantidade de fase líquida viscosa, eliminando a maioria dos poros e, conseqüentemente, promovendo a densificação do produto. Para tanto, se terá uma retração linear, produto da força de capilaridade resultante da fase líquida nos poros da peça.

De modo que a composição atinja uma densificação adequada é necessário que apresente as seguintes características:

- desenvolvimento de fase líquida suficiente com viscosidade apropriada, afim de se obter a porosidade desejada [23];
- durante a queima a variação da quantidade de fase líquida e viscosidade devem acompanhar a variação da temperatura de forma gradual,

para que retração linear, deformação piropelástica e absorção de água também o sejam [23].

Na queima, a eliminação de gases existentes na massa e oriundas de reações deve ser bem controlada, à medida que a sinterização se processa. De maneira geral, para os porcelanatos, ocorrem as seguintes reações descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Principais transformações que ocorrem durante ciclo de queima [2].

Faixa de Temperatura	Transformação
< 150°C	Eliminação de água livre
150 - 250°C	Eliminação de água adsorvida e decomposição de hidratos
350 - 650°C	Eliminação da água estrutural
400 - 600°C	Combustão de material orgânico
573°C	Transformação do quartzo α em quartzo β
700 - 800°C	Início da fusão dos álcalis presentes e do óxido de ferro;
800 - 900°C	Decomposição dos carbonatos e oxidação dos carbonos
1000°C	Início da fusão das massas com óxido de cálcio e ferro, formando silicatos
< 1200°C	Formação de fase vítrea, com redução da porosidade e também de seu volume

Não há como negar que o objetivo da queima é a densificação do produto final, e a fase vítrea tem uma contribuição considerável para tanto. Entre os fatores que influem as características do produto final destacam-se: a reatividade dos componentes do corpo, o grau de uniformidade da massa, além da pressão que se compacta o corpo e temperatura e ciclo de queima.

2.6.5 Polimento e retífica

Após a queima as placas podem ser retificadas ou não, a critério do cliente. A retífica garantirá às placas dimensões exatas.

Além disso, tem-se a alternativa do processo de polimento, garantindo alto brilho à superfície tratada. O processo de polimento, aliado ao processo de retífica, agregam valor ao produto final, além das características técnicas desejadas.

Porém, o polimento é ainda um processo de elevado custo; por isso seu controle é essencial. E suas características dependerão da qualidade dos abrasivos e equipamentos utilizados, e também da rota de processamento que o produto sofreu (moagem, prensagem e sinterização). Um produto que possua baixíssima porosidade, após o polimento apresentará maior resistência ao ataque química e menor tendência ao manchamento.

Durante o polimento, poros sub-superficiais fechados poderão ser revelados, o que diminui a resistência ao manchamento. Logo, formato, tamanho e interligação dos poros interferem esta resistência. Para uma estrutura ideal, deve-se buscar a obtenção de poros isolados, com tamanho inferior a 15 μm [10].

2.7 Sinterização

A sinterização é o processo no qual o pó compacto é transformado num corpo cerâmico forte e denso por meio de calor [24]. Pode-se dizer que, durante a sinterização, ocorrem muitos processos simultaneamente e, na verdade, busca-se a obtenção da densidade teórica à menor temperatura de queima possível.

A dificuldade atrelada à obtenção de um corpo muito denso relaciona-se à força motriz disponível para a sinterização, que é pequena comparada à energia de reações químicas, por exemplo.

A sinterização pode ocorrer na presença (sinterização com presença de fase líquida) ou ausência de fase líquida (sinterização via estado sólido), sendo este último o processo tecnológico mais empregado.

Na sinterização via estado sólido, a força motriz macroscópica que opera durante a sinterização é a redução do excesso de energia associado às superfícies. Tal redução da energia interfacial se manifesta localmente como uma diferença de curvatura. Esta, por sua vez, afeta a pressão parcial (pressão de um material sobre uma superfície convexa é maior que a pressão sobre uma superfície plana, que por sua vez, é maior sobre uma superfície côncava) e a concentração de vacâncias (concentração de vacâncias abaixo de uma superfície côncava é maior que abaixo de uma superfície plana, e vice-versa para superfície côncava). Isto leva a uma migração atômica da área convexa para a área côncava [24].

A redução de energia pode ocorrer de duas maneiras distintas: redução da área superficial total pelo aumento do tamanho médio das partículas (crescimento de grão) ou eliminação da interface sólido/vapor e criação de área de contorno de grão, seguido de um crescimento de grão, o que leva a densificação [25].

Estes dois mecanismos operam por competição. Se o mecanismo atômico que leva a densificação prevalece, os poros se tornam menores e desaparecem com o tempo, o que leva a retração do corpo. Porém, se o processo atômico que lidera o crescimento de grão é mais rápido, tanto os poros quanto os grãos crescem em função do tempo [24].

Para entendimento do que ocorre durante a sinterização, algumas medidas devem ser efetuadas: retração linear de queima e como os tamanhos dos grãos e dos poros estão variando ao longo do tempo, em função da temperatura e do tamanho inicial de partícula.

Logo, a densificação é melhor compreendida pela medida da densidade do compacto como função do tempo de sinterização. Verifica-se a variação do comprimento do corpo em função do tempo (ensaio dilatométrico) a uma dada temperatura. Curvas de retração são obtidas, e maiores retrações são alcançadas para maiores temperaturas. Por outro lado, se o compacto

apresenta o fenômeno de crescimento de grão, nenhuma retração é esperada no ensaio dilatométrico.

Outra maneira de avaliar qual mecanismo está operando é construir a curva do comportamento do tamanho de grão versus trajetória da densidade [24] (Figura 2.11).

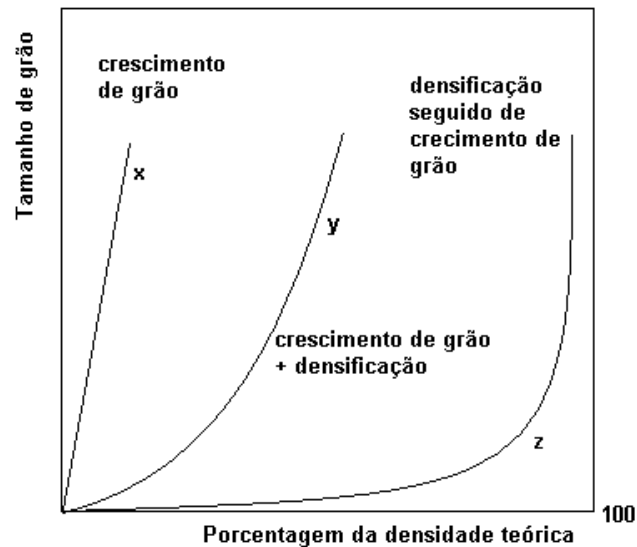


Figura 2.11 Tamanho de grão versus trajetória da densidade para: densificação (z), crescimento de grão (x) e corpo que apresenta crescimento de grão simultâneo à densificação (y) [24].

Durante a sinterização podem ocorrer cinco mecanismos atômicos distintos, havendo transferência de massa [24]:

- evaporação-condensação (1);
- difusão superficial (2);
- difusão pelo volume (3);
- difusão pelo contorno de grão até a área do pescoço (4);
- fluxo viscoso (5);

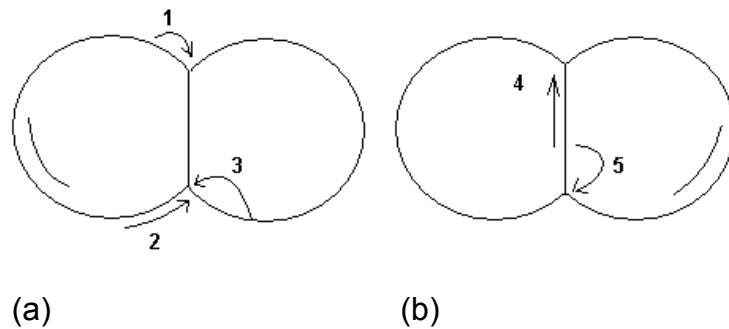


Figura 2.12 Mecanismos atômicos básicos que podem levar a: (a) crescimento de grão e mudança de formato dos poros, e (b) densificação [24].

Qualquer mecanismo onde a fonte de material seja a superfície das partículas (caminhos 1, 2 e 3 da Figura 2.11) não leva à densificação, porque não permite aproximação do centro esférico das partículas. Haverá somente mudança do formato dos poros, crescimento do pescoço e aumento de resistência do compacto. Além disso, os grãos maiores crescem à custa dos menores, que resulta no crescimento de grão.

Para a densificação se fazer presente, deve haver transferência de material do contorno de grão ou da região entre as partículas (caminhos 4 ou 5 da Figura 2.12). A força motriz é a diferença de concentração de vacâncias, que é maior na região do pescoço; logo, há um fluxo de vacâncias da região superficial do poro para a área de contorno. Um fluxo atômico irá se difundir na direção oposta, preenchendo os poros.

Deve-se frisar que o mecanismo mais rápido em operação é quem determina o comportamento do compacto e, para cada mecanismo, há uma energia de ativação diferente. Energias de ativação para fenômenos ocorrendo na superfície são menores que para fenômenos ocorrendo nos contornos de grãos, que são menores para difusividade na rede.

Assim, difusão superficial é favorecida a baixas temperaturas e a difusão pelo retículo é favorecida a altas temperaturas.

Com relação à porosidade do corpo e ao crescimento de grão, deve-se avaliar a curvatura que os compõem. Curvaturas convexas tendem a expandir os poros ou crescer o grão, e esta curvatura depende do número de contatos

que descrevem a figura geométrica e do ângulo diedral (característico para cada arranjo). Ou seja, para que o poro seja eliminado, ele deve apresentar número de coordenação menor que um valor crítico n , que depende do sistema. Da mesma maneira, grãos grandes, com grande número de coordenação (contorno de grão convexo) tendem a crescer, à custa dos grãos menores e com número de coordenação reduzido [24].

Com relação à sinterização com presença de fase líquida, esta apresenta duas vantagens significativas com relação à sinterização via estado sólido: é muito mais rápida e resulta numa densificação mais uniforme [26].

A fase líquida reduz a fricção das partículas sólidas e introduz forças de capilaridade, que resultam na dissolução das arestas vivas das fases sólidas e um rápido rearranjo das partículas sólidas.

Além disso, neste tipo de sinterização, a fase líquida deve apresentar apreciável solubilidade da fase sólida e também deve molhá-la [24]. A molhabilidade é definida em termos do ângulo de molhamento, que depende do balanço de forças entre as energias interfaciais sólido/vapor ($\gamma_{s/v}$) e as energias interfaciais sólido/líquido ($\gamma_{s/l}$) e líquido/vapor ($\gamma_{l/v}$).

Uma condição necessária para que a sinterização com presença de fase líquida ocorra, analisando o equilíbrio das forças das energias interfaciais, é que o ângulo de contato deve estar entre 0 e $\pi/2$, ou seja, o líquido deve molhar o sólido [24].

Outro conceito importante presente neste tipo de sinterização são as forças capilares: quando líquidos e sólidos estão presentes juntos, forças capilares resultam da tensão superficial. Estas forças atrativas, combinadas com o potencial lubrificante do líquido, podem levar a um rápido e significativo rearranjo de partículas e densificação.

A sinterização com presença de fase líquida pode ser dividida em três etapas [24]. Primeiramente há um rearranjo das partículas, pela influência das forças capilares, e preenchimento dos poros por fase líquida. É uma etapa muito rápida e, se houver presença de muita fase líquida, praticamente 100% de densificação pode ser alcançado nesta fase.

Numa etapa intermediária (solução-reprecipitação), por conta das forças capilares atuando no sistema, haverá pontos de contato entre as partículas. As forças capilares aumentam o potencial químico dos átomos contidos nos pontos de contato em relação aos átomos distantes desta região. Este gradiente de potencial químico induz à dissolução dos átomos na região de contato, e estes reprecipitam longe da área de contato das partículas, o que leva à retração e à densificação do corpo. Por se tratar de difusão atômica no meio líquido, a difusividade é maior que aquelas encontradas no estado sólido. Claramente, o processo depende da solubilidade do sólido no líquido e molhamento.

Numa etapa final (sinterização no estado sólido), um rígido esqueleto se forma, a sinterização com presença de fase líquida cessa, e a sinterização no estado sólido lidera a etapa. Para tanto, a taxa de retração e/ou densificação se reduzem.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As descrições das propriedades químicas e mineralógicas das matérias-primas utilizadas (Argila São Simão, Argilito de Santa Gertrudes, Feldspato Potássico, Nefelina, Caulim, Quartzo e Talco) são apresentadas na Tabelas 3.1 e 3.2 respectivamente. Vale lembrar também que o argilito de Santa Gertrudes é comumente utilizado em indústrias de revestimento cerâmico do pólo, e contém elevado teor de óxido de ferro. Ele foi selecionado para a avaliação de desempenho em composições de grês porcelanato, apesar do fato de proporcionar uma coloração vermelha após queima.

Tabela 3.1: Análises químicas das matérias-primas obtidas por fluorescência de raios X.

Matérias-primas	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	TiO₂ (%)	MgO (%)	PF (%)
Argila São Simão	54,44	29,91	1,08	0,41	0,03	0,5	1,02	0,09	12,42
Argilito de Santa Gertrudes	68,18	14,2	5,31	0,72	2,66	3,59	0,61	1,88	2,69
Feldspato Potássico	65,17	19,09	0,03	0,1	2,85	11,63	0,01	0,02	0,68
Nefelina	63,22	19,85	0,26	0,46	7,1	7,89	0,14	0,02	1,06
Caulim	45,16	39,24	0,88	0,01	0,11	1,08	0,07	0,03	13,35
Quartzo	98,93	0,5	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

Tabela 3.2: Análises mineralógicas das matérias-primas obtidas por difratometria de raios X.

Matérias-Primas	Fases Cristalinas								
	Quartzo	Caulinita	Ortoclásio	Albita	Talco	Hematita	Ilita	Calcita	Anortita
Argila São Simão	***	*****							
Argilito de Santa Gertrudes	****		**	****		**	****	**	
Feldspato Sódico			*****						
Nefelina			*****	*****					**
Caulim		*****							
Quartzo	*****								
Talco					*****				

As matérias-primas feldspato, argila São Simão, caulim, quartzo e talco são de procedência da Minasolo S.A.. A nefelina desmagnetizada ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\%$) foi adquirida da empresa Ematec S.A., e a argila de Santa Gertrudes foi obtida em um dos fornecedores da cidade em questão.

Para a formulação e caracterização das massas de porcelanato foram propostas oito diferentes composições, alterando-se as quantidades de feldspato, nefelina e tipo de argila de partida. Uma composição típica de porcelanato, contendo argila São Simão, caulim, feldspato, quartzo e talco (SS1), encontrada em literatura [21], foi utilizada como ponto de partida. A partir desta composição, houve a substituição da argila São Simão pelo argilito de Santa Gertrudes e, para composições com argilito, foram realizadas substituições do feldspato por nefelina. Na Tabela 3.3 estão apresentadas as formulações avaliadas.

Tabela 3.3: Composições propostas para obtenção de revestimento cerâmico do tipo porcelanato com utilização de argilito em substituição à argila plástica.

Massas	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Argila São Simão (%)	Argilito Santa Gertrudes (%)	Caulim (%)	Quartzo (%)	Talco (%)
SS1	45	0	30	0	15	7	3
SS2	22,5	22,5	30	0	15	7	3
SS3	0	45	30	0	15	7	3
SG1	45	0	0	30	15	7	3
SG2	33,75	11,25	0	30	15	7	3
SG3	22,5	22,5	0	30	15	7	3
SG4	11,25	33,75	0	30	15	7	3
SG5	0	45	0	30	15	7	3

3.1 Preparação dos corpos de prova

As matérias-primas foram moídas em moinhos de bola a úmido (relação 45/55 sólido:água) com adição de 0,3% em massa de defloculante hexametáfosfato de sódio. As massas foram moídas até a obtenção de resíduo inferior à 1%, em peneira ABNT 325 *mesh*.

Após moagem, as massas foram secas em estufa elétrica a 110°C. A desagregação foi feita em almofariz até passagem completa pela peneira ABNT 45 *mesh*. As formulações destorroadas foram umidificadas (8% de água) e a massa passada por peneira ABNT 18 *mesh*, para garantir a homogeneização da umidade. Tais composições ficaram em repouso por 24 horas em recipientes fechados.

Na etapa seguinte, corpos de prova (6 cm de comprimento por 2 cm de largura) foram prensados, sob pressão de compactação 240 kgf/cm² para cada formulação.

As amostras obtidas foram queimadas em forno elétrico sob diferentes curvas de queima (taxa de aquecimento 10°C/min e patamar de queima de 10

minutos). As temperaturas de patamar de queima utilizadas foram: 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1175°C.

3.2 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas quanto à análise química, por meio da técnica de fluorescência de raios X. As misturas de pós das composições foram analisadas por sedimentometria, para obtenção das curvas de distribuição de tamanho de partículas.

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 das matérias-primas.

3.2.1 Análise química

A fluorescência tem características próprias para 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 emitem radiação secundária, denominada fluorescência de raios X. Os raios emitidos têm comprimentos de ondas característicos e bem definidos 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) [5].

3.2.2 Distribuição do tamanho de partículas

Para a obtenção da distribuição do tamanho de partículas utilizou-se a técnica que se baseia na sedimentação das partículas. Consiste na determinação de uma fração de partículas em um plano a certa profundidade

em uma suspensão homogênea e diluída (<4% de volume). A técnica, baseada na Lei de Stokes, permite que partículas com tamanhos distintos (menores que um tamanho determinado), permaneçam num 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.

3.2.3 Análise dilatométrica

Todos os corpos sólidos apresentam o fenômeno da dilatação térmica, onde o aumento da energia de qualquer material, através do aumento da temperatura, acarreta num aumento da vibração atômica, o que gera a expansão do volume do sólido em questão.

O ensaio 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, na 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, previamente conhecido [20, 26].

3.3 Caracterização das amostras após a queima

Os corpos de provas das diferentes formulações foram caracterizados após a queima por meio de medidas físicas (densidade e porosidade aparente, absorção de água, resistência mecânica por meio do ensaio de flexão a três pontos, retração linear de queima e deformação piropiástica). Para a análise da formação de fases e observação do desenvolvimento microestrutural, utilizou-

se as técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

3.3.1 Densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA)

As medidas de densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) foram mensuradas por meio da técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes. 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. Além disso, mediu-se a massa úmida (M_u), tendo-se o cuidado de enxugar sutilmente a superfície, para que fosse retirado o excesso de água. Por fim, após a amostra ser seca em estufa, mediu-se sua massa seca (M_s). Os cálculos da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foram realizados utilizando-se as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente:

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

$$(\%)PA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

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

3.3.2 Retração linear de queima (RLQ)

A retração linear de queima (RLQ) pode ser calculada segundo a Equação 3.4:

$$(\%)RLQ = \left(\frac{L_0 - L_f}{L_f} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.4})$$

onde L_0 e L_f são os comprimentos dos corpos a seco e queimado, respectivamente.

3.3.3 Determinação da curva de gresificação

Por meio dos resultados da absorção de água e retração linear em função da temperatura do patamar de queima, obteve-se a curva de gresificação para cada composição. A curva é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água e da retração linear da peça com a temperatura de queima.

Os gráficos de gresificação são extremamente úteis, já que permitem a identificação da temperatura na qual uma faixa de absorção de água e uma retração desejada, ou admissível, sejam alcançados [27]. Além disso, permitem avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura, bem como a condições de processamento.

3.3.4 Resistência mecânica à flexão (RMF)

As amostras foram submetidas a ensaios de resistência a flexão em três pontos, na qual a máquina registra a força necessária para a ruptura do corpo. De posse da força de ruptura, pode-se calcular o módulo de resistência à ruptura, que nada mais é do que a resistência intrínseca do material. O módulo de ruptura a flexão foi determinado pela Equação 3.5:

$$(\%)MRF = \left(\frac{3PL}{2bh^2} \right) \times 9,8066 \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{Equação 3.5})$$

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).

3.3.5 Deformação pirolástica

Embora muitas técnicas experimentais tenham sido usadas para se estudar o comportamento das porcelanas triaxiais durante a etapa de queima, a deformação pirolástica 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, cuja finalidade é ligar as partículas cristalinas residuais, ou que são formadas durante a sinterização.

Durante esta etapa, um importante problema observado é a baixa viscosidade que a fase vítrea, na forma líquida, apresenta, e que pode ocasionar uma deformação pirolástica na peça.

Muitas vezes confunde-se o empenamento com a deformação pirolástica. A distinção entre os dois defeitos é muito importante; o empenamento resulta de uma retração diferencial oriunda da secagem ou sinterização, como consequência de problemas decorrentes das operações de conformação, podendo ocorrer em qualquer direção [28].

Já a deformação pirolástica resulta de um arqueamento na direção da força da gravidade, no qual o desenho da peça apresenta fundamental importância; pode-se aumentar ou diminuir a propensão à deformação alterando-se as características geométricas da peça.

Para o cálculo das deformações utiliza-se a Equação 3.6:

$$\delta = \text{arc tg} \left(\frac{a}{c} \right) \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde, δ = ângulo de deformação pirolástica (°);
 a = distância entre o plano e a extremidade da amostra deformada;
 c = distância deformada;

3.3.6 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é muito utilizada para caracterização das matérias-primas cerâmicas, determinando as fases cristalinas presentes no produto queimado, além das reações de formação de fases.

Existem dois fenômenos de natureza distinta responsáveis pela emissão das ondas eletromagnéticas. Um efeito de espalhamento do elétron, devido ao encurvamento da trajetória do elétron incidente sobre um núcleo atômico, gerando emissão de onda eletromagnética. O outro fenômeno é a o salto de certo elétron para outros níveis, podendo provocar absorção ou emissão de onda eletromagnética [29].

Na difração de raios X trabalha-se com comprimentos de onda da ordem de 2 Å. As ondas raios X possuem comprimentos variando entre 0,01 e 100 Å.

Nesta técnica, os elétrons são emitidos termoionicamente a partir de um filamento, que serão acelerados por uma diferença de potencial elétrico em direção a um alvo metálico. Tais elétrons irão interagir com os átomos do alvo conforme descrito acima. Os elétrons acelerados que vão ao encontro do alvo podem se chocar com o átomo constituinte do alvo, arrancando elétron de qualquer camada que o constitua. A camada torna-se incompleta, podendo receber um elétron de uma camada superior a esta.

Quando o elétron salta para esta camada incompleta, o fará à custa da emissão de um fóton de raios X. Esta radiação é chamada de fluorescência, e dependerá dos átomos que constituem o material do alvo [29].

3.3.6.1 Lei de Bragg

Os materiais são constituídos por átomos, compostos por núcleos carregados positivamente e elétrons carregados negativamente. Uma onda eletromagnética, por sua vez, é constituída por um campo elétrico e um campo magnético, perpendiculares entre si. Logo, qualquer carga é sensível à onda eletromagnética pela interação com esse campo elétrico [29].

Com relação aos raios X, somente elétrons percebem tal excitação. Assim, quando o elétron do material recebe sobre si o feixe incidente de raios X, este vibrará e reemitirá raios X na mesma frequência recebida.

Quando se incide um feixe de raios sobre material cristalino ocorrerá a difração de raios X. Supondo-se uma família de planos caracterizada pelos índices de Miller $h, k, e l$ de um material cristalino, a distância entre seus planos é caracterizada por d . Se um feixe de raios X de comprimento de onda λ incide sobre o material (Figura 3.1), fazendo com a família de planos um ângulo Φ , verifica-se a Lei de Bragg:

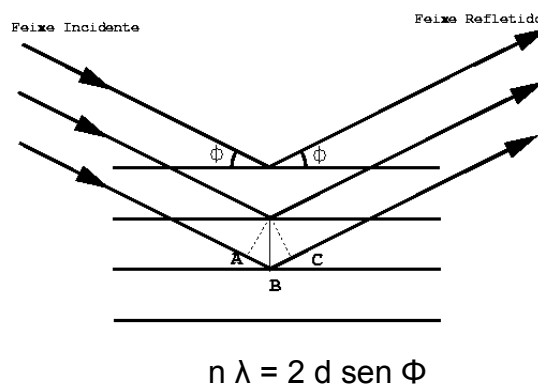


Figura 3.1 Representação esquemática da difração do feixe de raios X sobre a superfície do material ensaiado [29].

onde $n=1, 2,3\dots$, e o feixe de raios X é difratado sob ângulo Φ com relação a tal família de planos.

A Lei de Bragg é uma condição geométrica que o arranjo deve satisfazer em primeiro lugar para que se tenha a difração de raios X. A lei leva em consideração a interferência de ondas emitidas para cada plano da família descrita na expressão $n \lambda$. O n recebe o nome de ordem de reflexão.

A técnica de difração de raios X pode ser utilizada para determinação das fases cristalinas presentes nas amostras de grês porcelanato em estudo.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste tipo de microscopia um canhão de elétrons bombardeia a amostra por meio de lentes magnéticas, que percorre 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, conseqüência dos elétrons gerados em função da interação feixe-matéria.

As amostras foram recobertas pela vaporização de finas camadas de ouro ou carbono, obtendo-se assim uma superfície condutora, avaliada posteriormente.

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade real das formulações (tabela 4.1) foi determinada a partir do ensaio de picnometria de gás hélio de cada matéria-prima e sua respectiva fração na mistura total. Esses resultados auxiliam na determinação da compactidade das massas das diferentes composições.

Tabela 4.1: Densidade real das matérias-primas.

Matérias-Primas	Densidade Real (g/cm³)
Argila São Simão	2,60
Argilito de Santa Gertrudes	2,62
Feldspato Sódico	2,60
Nefelina	2,56
Caulim	2,65
Quartzo	2,68
Talco	2,90

Inicialmente são apresentados os resultados obtidos das análises físicas de cada composição e, na sequência, os resultados agrupados em função da combinação dos materiais fundentes e argilas, para uma melhor visualização e comparação entre as formulações.

4.1 Curvas de gresificação

A seguir estão apresentadas as curvas de gresificação para cada formulação estudada.

4.1.1 Composição 45% feldspato e 30% argila São Simão (SS1)

Para a composição SS1, que nada mais é do que a composição teórica padrão encontrada na literatura [21], ou seja, 45% de feldspato, 30% de argila São Simão, 15% de caulim, 7% de quartzo e 3% de talco, a Figura 4.1 representa sua curva de gresificação.

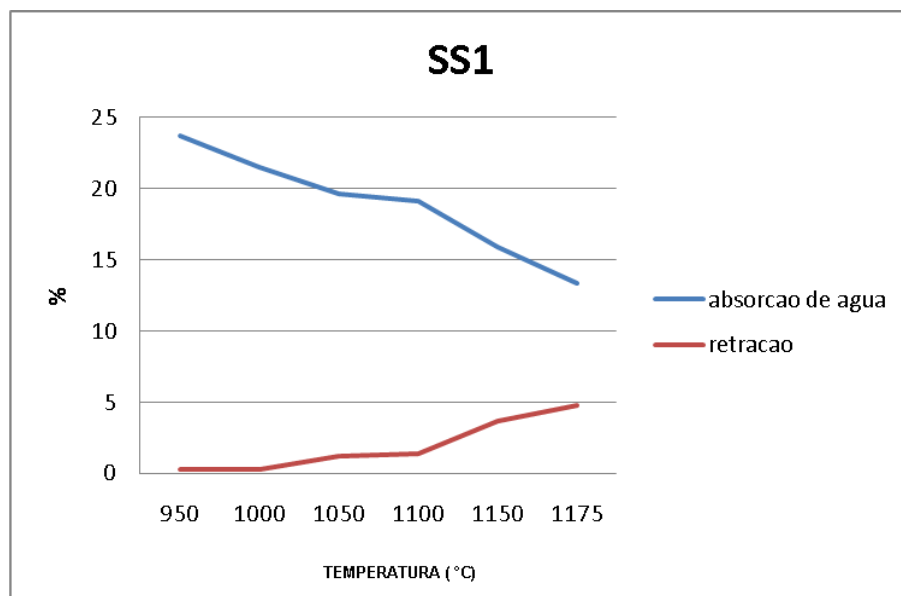


Figura 4.1 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS1.

Observa-se um decréscimo gradual da absorção de água ao se elevar a temperatura do patamar de queima. Com correspondência, observa-se o aumento da retração linear de queima, resultado da densificação.

A formulação proposta apresenta elevada absorção de água, mesmo com patamares elevados de queima.

4.1.2 Composição 22,5% feldspato, 22,5% nefelina e 30% argila São Simão (SS2)

Para a composição SS2, metade da porcentagem correspondente à quantidade de feldspato foi substituída por nefelina, ou seja, a formulação contém um total de 45% em massa de material fundente, sendo 22,5% de feldspato e 22,5% de nefelina.

Analisando a curva de gresificação (Figura 4.2) para tal formulação observa-se um decréscimo gradual da absorção de água e aumento da retração linear a partir de temperaturas de patamar de queima superiores a 1000°C, assim como na composição SS1. Porém, a composição SS2 apresenta decréscimo da absorção de água mais acentuado, ou seja, a nefelina, matéria-prima mais fundente que o feldspato, favorece a densificação.



Figura 4.2 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS2.

4.1.3 Composição 45% nefelina e 30% argila São Simão (SS3)

Esta composição foi preparada com a substituição total do feldspato da composição padrão de literatura por nefelina, ou seja, a formulação contém um total de 45% em massa do material fundente nefelina.

A curva de gresificação desta composição, Figura 4.3, explicita a maior fundência da nefelina em relação ao feldspato (Figura 4.2), não só pelo maior valor de retração linear e pelo menor valor de absorção de água, mas pelo deslocamento do ponto de cruzamento para menor temperatura de patamar de queima. Lembrando que as alterações nas linhas de tendência ocorrem para patamares superiores a 1000°C.

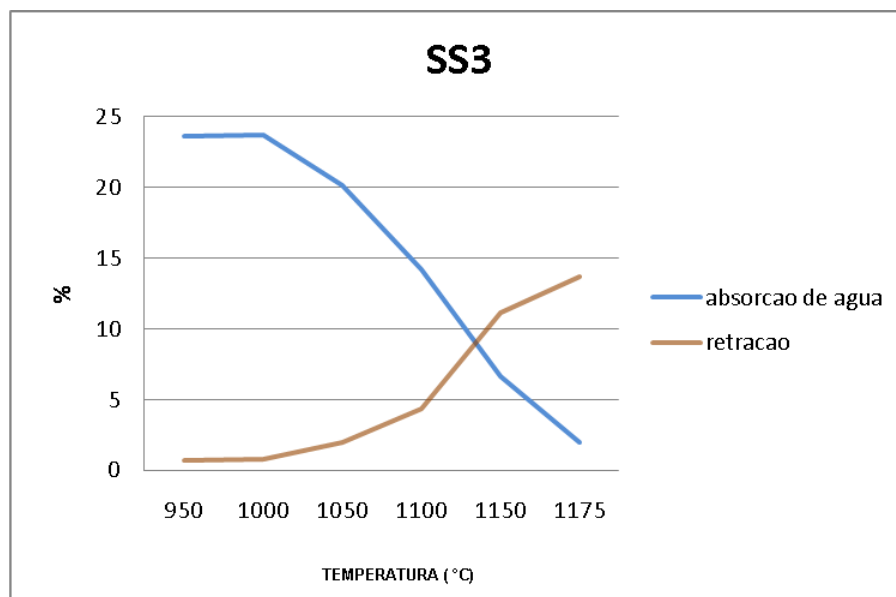


Figura 4.3 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SS3.

4.1.4 Composição 45% feldspato e 30% argila Santa Gertrudes (SG1)

Para a composição SG1, foi alterada a composição teórica padrão encontrada na literatura em relação ao tipo de argilite. A massa foi constituída por 30% de argila Santa Gertrudes, mantendo-se o conteúdo de 45% em massa do material fundente feldspato.

Por meio da análise da Figura 4.4, que mostra a curva de gresificação para esta composição, nota-se um decréscimo da absorção de água e um aumento da retração linear de queima em torno dos 950°C. Isto demonstra como a porcentagem do teor de fundentes e/ou a reatividade da argila de Santa Gertrudes com relação as outras matérias-primas são mais elevados.

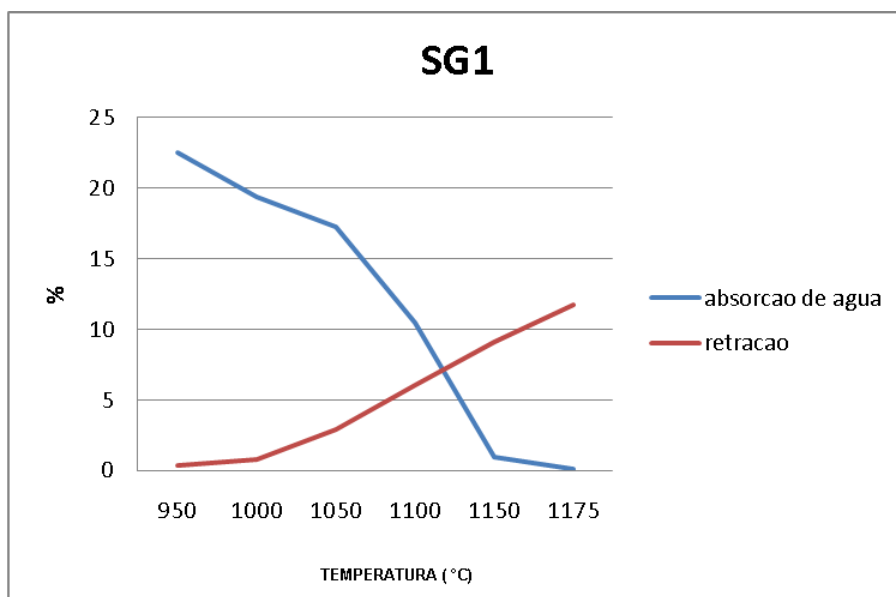


Figura 4.4 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG1.

4.1.5 Composição 33,75% feldspato, 11,25% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG2)

Para a composição SG2, foi alterada a relação entre o teor de fundentes, além do tipo de argilite. A massa foi constituída por 33,75% feldspato, 11,25% de nefelina e 30% de argila Santa Gertrudes (teor em massa).

Com relação a sua curva de gresificação, Figura 4.5, observa-se a obtenção de corpos compatíveis com a tipologia porcelanato com baixa absorção de água (<0,5%) a partir de patamares superiores a 1150°C, obedecendo a norma técnica NBR 15463 [14]. Por correlação, altas retrações lineares são obtidas com patamares de queima de temperatura acima da mencionada anteriormente.

Além disso, observa-se queda acentuada da absorção de água a partir de patamares de queima superiores a 1000°C.



Figura 4.5 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG2.

4.1.6 Composição 22,5% feldspato, 22,5% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG3)

Para a composição SG3, a relação entre o teor de fundentes foi de 1:1. A massa foi constituída por 22,5% feldspato, 22,5% de nefelina e 30% em massa de argila Santa Gertrudes.

A curva de gresificação da formulação SG3 (Figura 4.6) apresenta redução de absorção de água e aumento da retração linear de queima já a partir de patamar de queima 950°C. Isto evidencia a ação combinada da introdução de matérias-primas contendo maior quantidade de fundentes: nefelina e argila de Santa Gertrudes (havendo a possibilidade também de formação de eutéticos pela introdução destas matérias-primas).

Baixos valores de absorção de água (<0,5%) também são obtidos a partir de 1150°C de temperatura de patamar de queima, assim como as formulações SG1 e SG2.

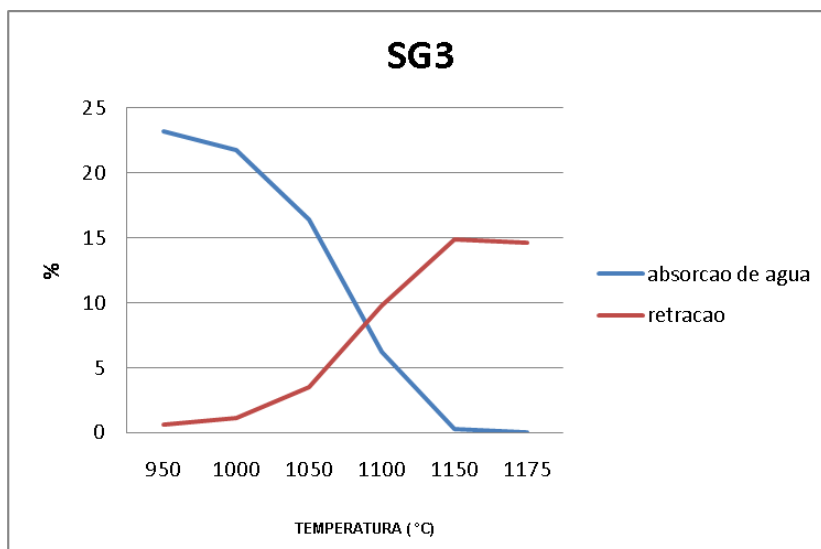


Figura 4.6 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG3.

4.1.7 Composição 11,25% feldspato, 33,75% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG4)

Na formulação da composição SG4, aumentou-se ainda mais o teor de nefelina. A massa foi constituída por 11,25% feldspato e 33,75% em massa de nefelina.

A figura 4.7, que representa a curva de gresificação da formulação SG4, apresenta um caráter parecido com a composição SG3, com redução de absorção de água e aumento da retração linear de queima já a partir de patamar de queima 950°C. Pela análise das curvas de gresificação vê-se que as quedas vão se tornando mais abruptas, a medida que se adiciona mais fundentes à formulação.

Baixos valores de absorção de água, em correspondência à norma NBR 15463/2007 [14], também são obtidos a partir de 1150°C de temperatura de patamar de queima.

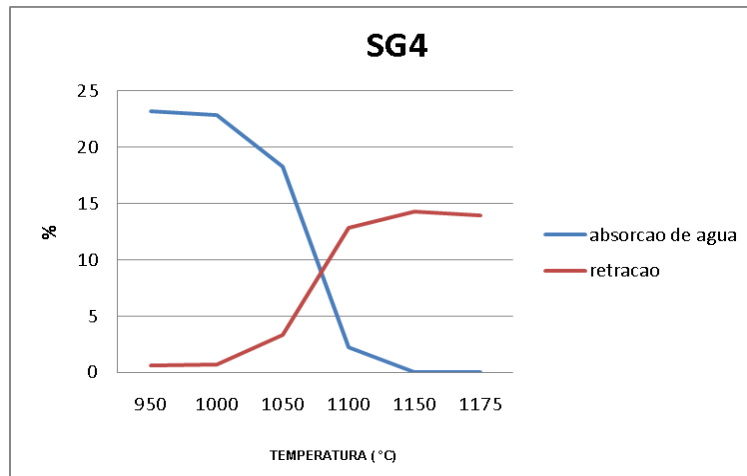


Figura 4.7 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG4.

4.1.8 Composição 45% nefelina e 30% argila Santa Gertrudes (SG5)

A formulação da composição SG5 é composta majoritariamente por nefelina (45%) e argila de Santa Gertrudes (30%).

A introdução de maior quantidade de nefelina na composição não traz maiores alterações com relação à curva de gresificação, quando comparada à composição SG4 (Figuras 4.8 e 4.7, respectivamente). Baixos valores de absorção de água (<0,5%) são obtidos a partir de 1150°C.



Figura 4.8 Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição SG5.

4.2 Distribuição do tamanho médio de partículas

Procurou-se por meio da moagem (4 horas), garantir que toda a massa estivesse passante em peneira malha 325 *mesh* (<45 μm). Industrialmente, a tolerância de resíduo chega aos 5%.

Diâmetros médios correspondentes às proporções em que 10, 50 e 90% do material são passantes foram determinados por sedimentometria e representados, respectivamente, por D_{10} , D_{50} e D_{90} . Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Distribuição do tamanho de partículas das formulações de porcelanato.

Composição	D_{90} (μm)	D_{50} (μm)	D_{10} (μm)
SS1	19,0	5,2	1,1
SS2	19,5	7,5	3,5
SS3	20,0	7,3	4,4
SG1	20,0	7,5	2,5
SG2	20,0	7,1	1,8
SG3	30,0	10,0	4,3
SG4	25,0	7,8	3,0
SG5	25,5	7,8	2,0

Nota: D_{10} é o diâmetro abaixo do qual o material possui 10% de partículas; D_{50} representa o diâmetro médio e D_{90} o diâmetro abaixo do qual o material possui 90% de partículas.

Embora se tenha mantido as mesmas condições experimentais durante a etapa da mistura e moagem das matérias-primas, as composições contendo o argilito de Santa Gertrudes apresentaram distribuição mais larga e maior tamanho médio de partículas do que as formulações contendo argila São Simão fato este relacionado à dureza das matérias-primas em questão.

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

Esta sessão descreve a comparação das características cerâmicas após queima das formulações contendo diferentes composições, com a finalidade de se observar a influência de cada uma das matérias-primas estudadas.

Para a análise das microestruturas, bem como para a identificação das fases presentes, foram analisadas as formulações que contem os extremos com relação à porcentagem das matérias-primas constituintes.

Devido ao enorme número de corpos-de-prova, optou-se por analisar as amostras das composições “puras”, ou seja, das massas com 100% de cada um dos fundentes (feldspato e nefelina) e dos argilitos (argila São Simão e argila de Santa Gertrudes).

Foram selecionadas amostras com patamar de queima de 1150°C, por estas satisfazerem a exigência inicial da norma NBR 15463, de 2007, com relação a absorção de água inferior a 0,5%.

4.3.1 Densidade e porosidade aparente (DA, PA)

As amostras de todas as composições, com exceção à formulação SS1, apresentaram valores de densidade a verde, após prensagem e secagem, superiores a 2,2 g/cm³, valores estes superiores aos dados industriais (densidade a verde em torno de 2,1 g/cm³).

Tipicamente a densidade do porcelanato varia em função dos teores de fase vítrea e fases cristalinas presentes. Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentados os resultados das densidades e porosidades aparentes em função da temperatura de queima para as formulações propostas.

Pela Figura 4.9 é possível observar que o efeito da nefelina na densificação é similar ao efeito do feldspato até patamares de queima em torno de 1000°C (curvas SS1 e SS3). Porém, o efeito da nefelina se sobressai a patamares de temperatura superiores, aumentando a densidade aparente final.

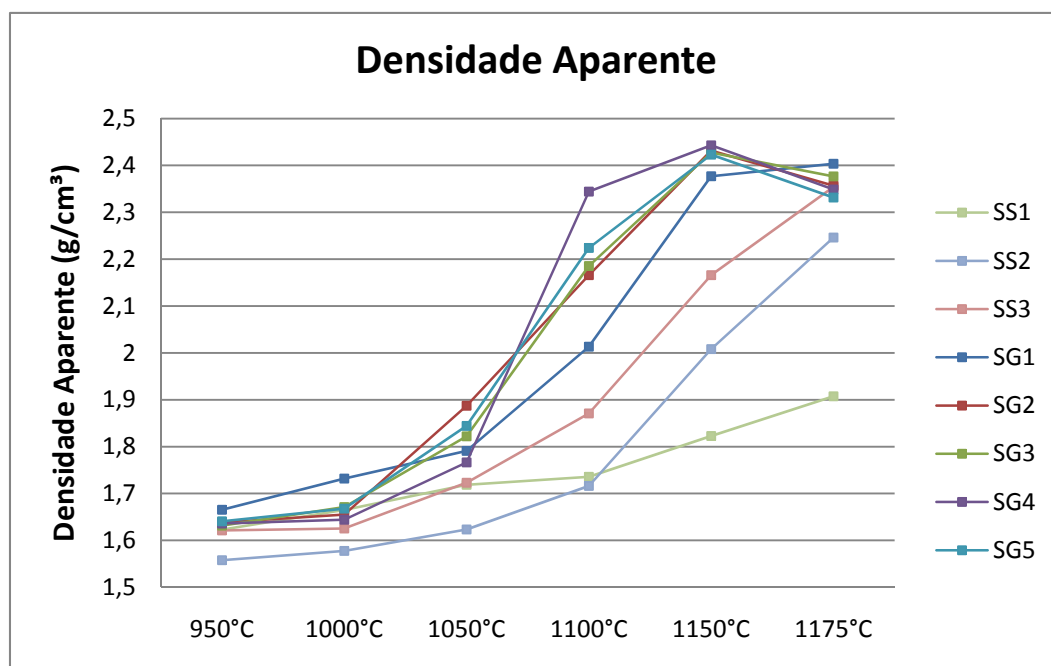


Figura 4.9 Curvas de densidade aparente (g/cm^3) versus temperatura de patamar de queima ($^{\circ}\text{C}$) para as formulações propostas.

Com relação à utilização de argila de Santa Gertrudes substituindo a argila São Simão, observa-se (curvas SS1 e SG1) que, com relação à gresificação, a partir de 1050°C seu efeito é muito superior e benéfico para a formulação.

As composições que contêm nefelina e argila Santa Gertrudes têm seu efeito maximizado, onde os teores de fundentes destas matérias-primas se reforçam.

Quando se comparam os valores obtidos de porosidade aparente das formulações (Figura 4.10), em porcentagem, observa-se justamente o contrário. Como era de se esperar, a partir do patamar de 1050°C as formulações contendo argila de Santa Gertrudes apresentam baixíssima absorção de água, decorrente da baixíssima porosidade aparente dos corpos cerâmicos.

A introdução de nefelina também apresenta um efeito considerável (curvas SS1 e SS3). A partir de 1050°C a curva SS3 apresenta elevada redução da porosidade aparente, com baixa porosidade aparente a partir de 1150°C .

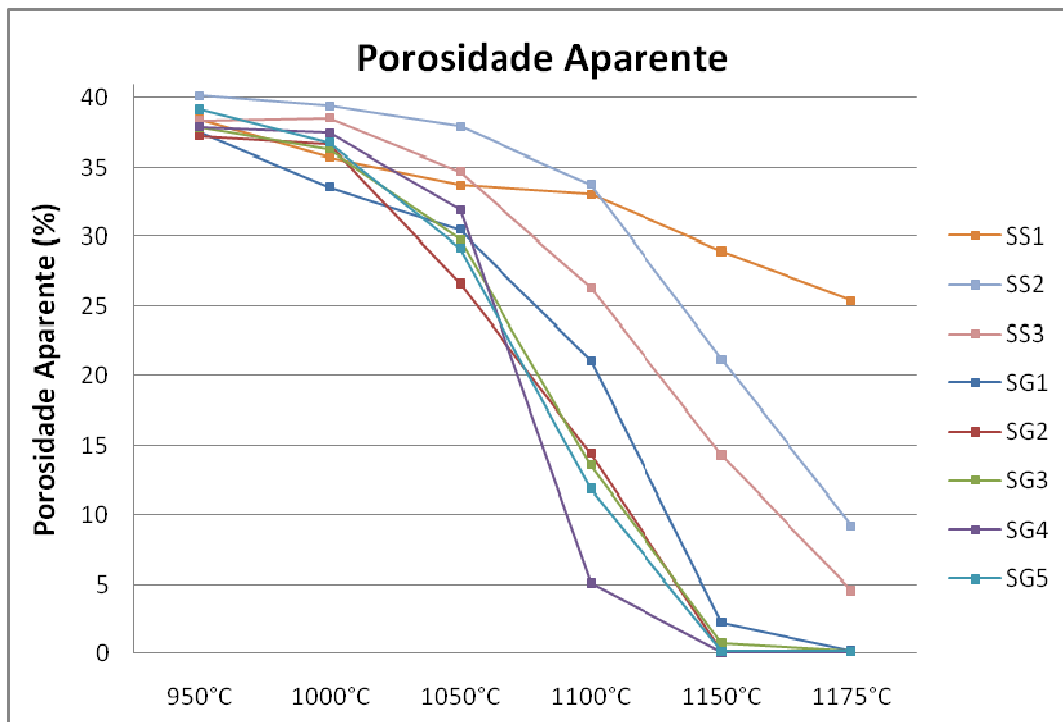


Figura 4.10 Curvas de porosidade aparente (%) versus temperatura de patamar de queima (°C) para as formulações propostas.

Vale destacar algumas considerações pertinentes a respeito dos valores observados para a absorção de água, densidade e porosidade aparentes, que apresentam implicações nos valores obtidos para módulo de ruptura à flexão das amostras.

Para as formulações que apresentam argila de Santa Gertrudes em sua constituição, estas apresentaram valores de absorção de água próximos aos exigidos pela norma NBR 15643 [14], o que resulta numa melhor sinterização, ou seja, apresentam maior densificação. O efeito da introdução de nefelina nestas formulações é ainda mais benéfico. Tais formulações, a partir de patamares de queima superiores a 1150°C, apresentam baixa absorção de água (< 0,5%), baixa porosidade aparente (< 3%), e elevada densidade aparente (> 2,35 g/cm³).

4.3.2 Resistência Mecânica (RM)

Pela análise dos valores obtidos para módulo de ruptura à flexão, obteve-se o gráfico da Figura 4.11. A norma técnica exige valores superiores a 45 MPa para porcelanatos técnicos.

De maneira geral, observa-se que as formulações contendo argila São Simão apresentam módulos de ruptura inferiores às demais. Tal comportamento é decorrente da maior porosidade residual de tais corpos-de-prova após a sinterização, conforme observado na Figura 4.10.

É também importante frisar que não são somente porosidade e defeitos que afetam a resistência mecânica, mas também as fases presentes, suas frações volumétricas e distribuição na microestrutura.

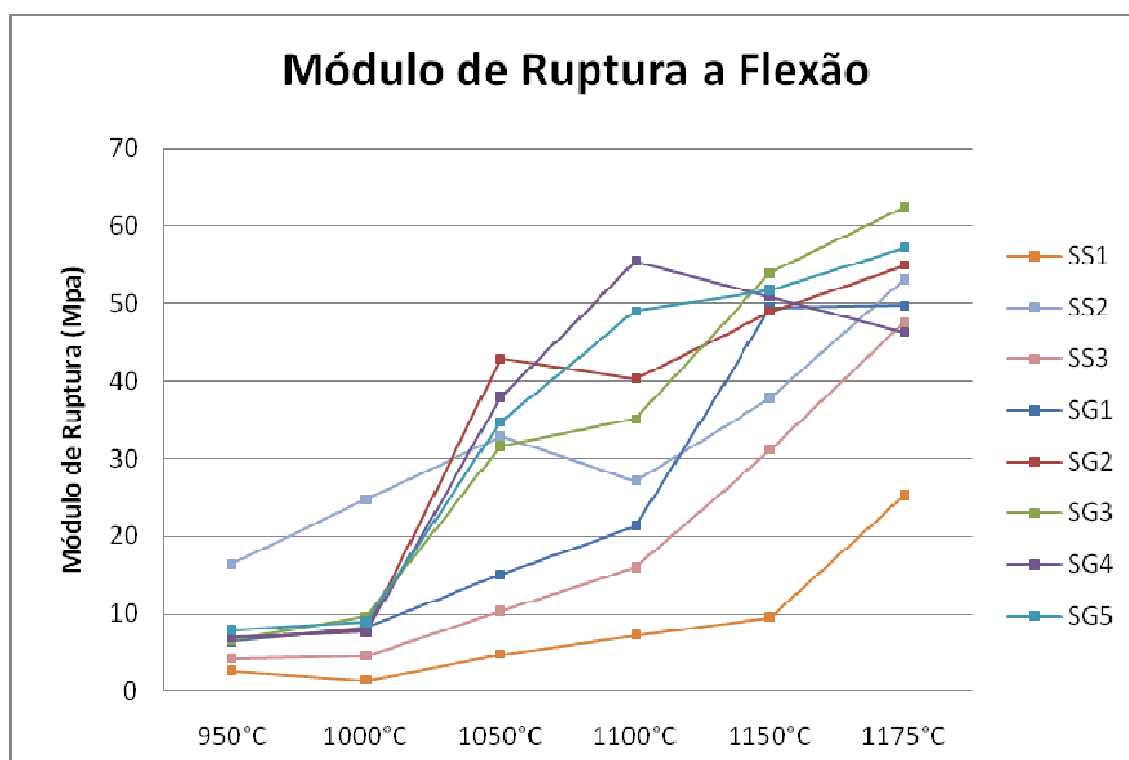


Figura 4.11 Curvas de variação do módulo de ruptura a flexão (MPa) versus temperatura de patamar de queima (°C) para as formulações propostas.

Acima de patamares de 1150°C praticamente todas as formulações contendo argila de Santa Gertrudes obedecem à norma técnica. No patamar de 1175°C somente a composição da literatura não atinge o valor buscado, evidenciando a maior refratariedade da argila São Simão e do feldspato potássico.

4.3.3 Dilatação térmica

Com o objetivo de se observar o comportamento das principais formulações em função da temperatura de queima, realizou-se o ensaio de dilatométrica, cujos resultados obtidos por meio das curvas de dilatação térmica são apresentados na Figura 4.12.

As curvas mostram, para cada composição, o início da retração de queima como função da matéria-prima fundente.

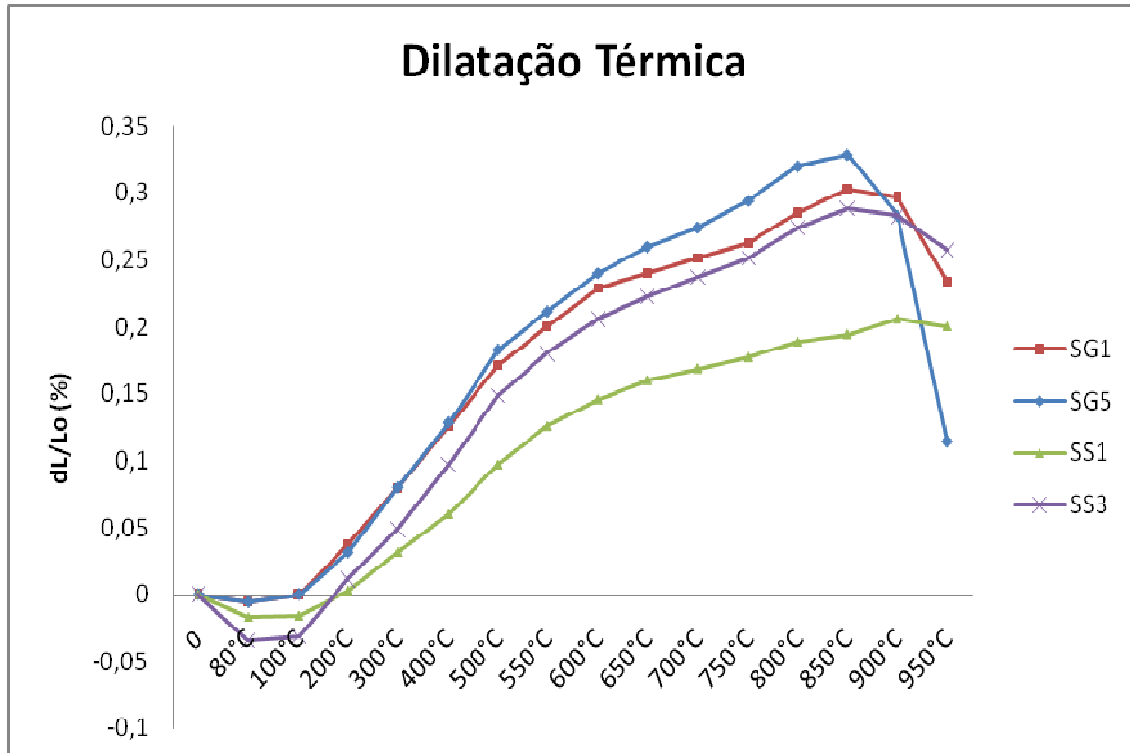


Figura 4.12 Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato constituídas por diferentes matérias-primas.

Pode-se observar que as composições contendo argila de Santa Gertrudes (SG1 e SG5) apresentam maior dilatação térmica quando comparada às composições que contêm argila São Simão. No entanto, as formulações SG1 e SG5 apresentam início de retração sob menores temperaturas (em torno de 800°C e 850°C, respectivamente), conforme observado nas curvas de gresificação.

Da mesma maneira, se a análise é feita a partir da matéria-prima fundente nefelina (SG5 e SS3), tais composições apresentam maior dilatação quando comparadas às correspondentes formulações contendo feldspato (SG1 e SS1).

Para uma melhor visualização, os dados apresentados na Tabela 4.3 referem-se às temperaturas de início de retração para cada composição estudada, obtidas pelo ensaio de dilatométrica. A tabela também fornece os coeficientes de expansão linear (α) na faixa de 200°C a 800°C, afim de se minimizar possíveis interferências nos cálculos devido ao acoplamento da amostra no equipamento (em temperaturas inferiores), e eliminar a influência da retração que ocorre para formulações contendo maior teor de fundentes.

A presença de fundentes facilita o início da retração, mas eleva o coeficiente térmico de expansão. Tais fatos estão ligados aos pontos de amolecimento destas matérias-primas, que apresentam caráter vítreo.

Tabela 4.3: Temperatura de início de retração e coeficiente de dilatação térmica para massas de porcelanato.

Composição	Temperatura de Início de Retração (°C)	$\alpha \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
SS1	900	5,41
SS3	845	7,50
SG1	850	7,16
SG5	830	8,33

4.3.4 Deformação pirolástica

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos pelo ensaio de deformação pirolástica, em termos de ângulo de deformação, efetuado para os corpos-de-prova, variando-se a composição de fundentes e argilas, submetidos a patamar de 1150°C e duração de 10 minutos.

Os resultados mostram que houve pequena deformação para as formulações contendo argila São Simão. Para estas composições, um aumento no teor de nefelina acentua, de forma suave, a deformação final. Por exemplo, a composição que continha somente feldspato apresentou 1° de deformação, já a formulação contendo somente nefelina apresentou 2,5°.

Já para as formulações contendo argila de Santa Gertrudes, a deformação obtida foi considerável. Os ângulos de deformação variaram entre 9° e 18,5° (formulações contendo somente feldspato e somente nefelina, respectivamente).

Certamente os óxidos presentes nas matérias-primas nefelina e argila Santa Gertrudes apresentam interações, mudando as características da fase líquida e sua viscosidade, levando a deformações tais quais as que ocorreram. Estas interações ocorrem, sobretudo, entre os alcalinos e alcalino-terrosos, onde a fase líquida poderá dissolver ou não maior teor de Al_2O_3 , podendo modificar a viscosidade.

Desta maneira, estudos mais específicos, teóricos e/ou experimentais, podem estabelecer correlações para estas séries de composições analisadas, entre a deformação pirolástica 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 4.4: Valores dos ângulos de deformação pirolástica em função do patamar de queima das massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de feldspatóides e argilitos.

Composição	$\delta_{10 \text{ min}}$
SG1	9°
SG2	13,5°
SG3	17,5°
SG4	18,5°
SG5	18,5°
SS1	1°
SS3	2°
SS5	2,5°

4.3.5 Identificação de fases e microestruturas

Com o objetivo de analisar mais detalhadamente as características obtidas até o presente momento, dados os diferentes tipos de fundentes e argilitos empregados, 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, análise quantitativa EDS.

As amostras escolhidas foram retiradas da superfície de fratura dos corpos-de-prova, os quais foram escolhidos aleatoriamente. As amostras foram retiradas dos corpos sinterizados em patamar de 1050°C.

Na Figura 4.13 é apresentado o difratograma de raios X da formulação de porcelanato contendo argila São Simão e feldspato (SS1).

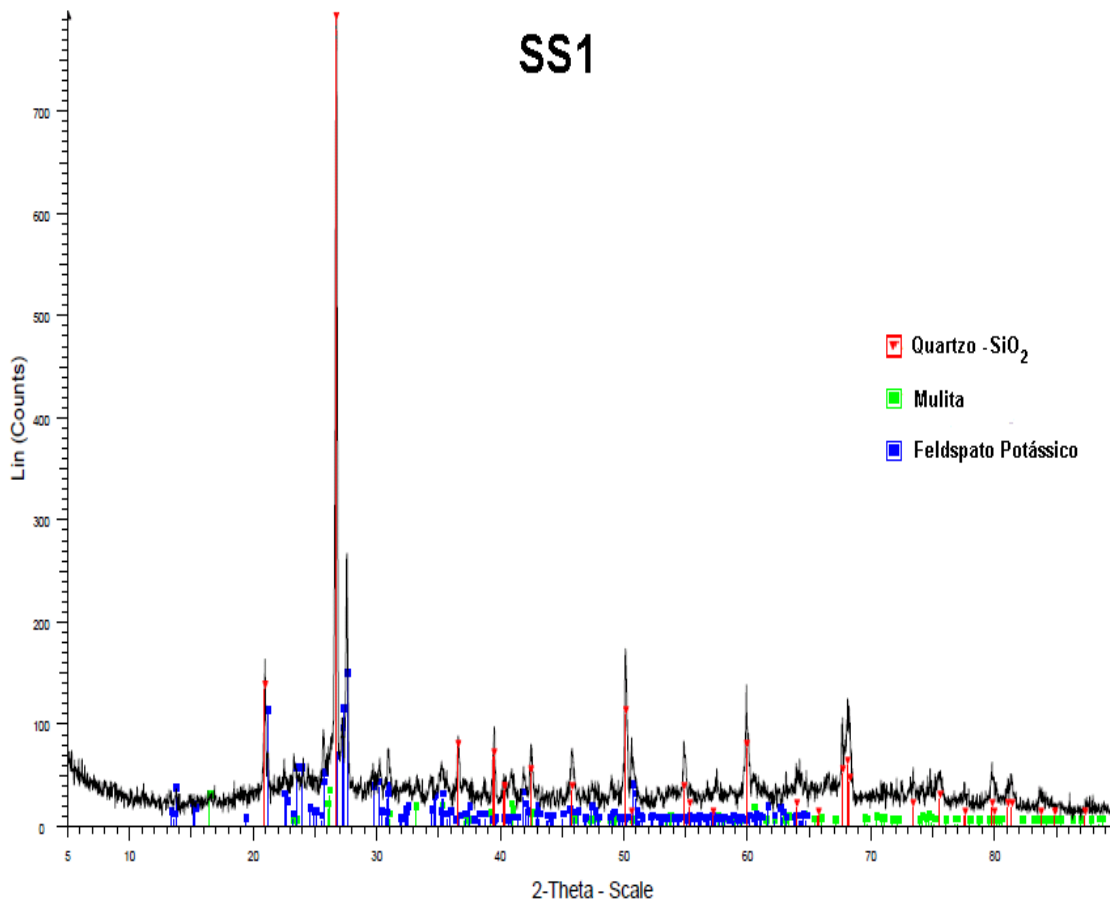
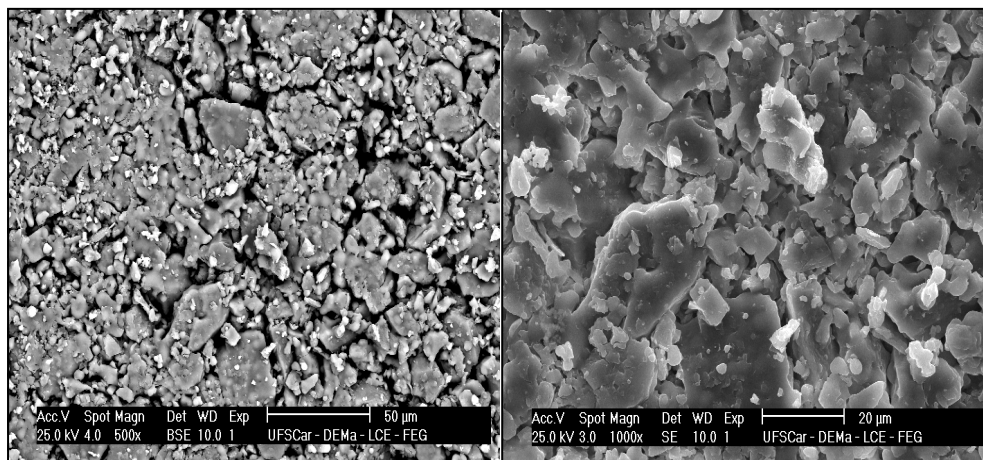


Figura 4.13 Difratoograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de feldspato e 30% de argila São Simão.

É possível observar as fases quartzo, mulita e feldspato potássico. A presença do feldspato evidencia que este não fundiu totalmente na sinterização, ou seja, com o aumento do patamar de queima, a porosidade poderia ainda ser reduzida, lembrando que a porosidade aparente média da formulação gira em torno dos 19%.

A porosidade residual pode ser observada na micrografia obtida da análise microestrutural, na Figura 4.14. Além disso, observa-se a presença de grãos de quartzo não dissolvidos, de formato arredondado.



(a)

(b)

Figura 4.14 Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SS1, contendo 30% de argila São Simão e 45% de feldspato na formulação inicial. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.

Na análise da formulação SS3 (Figura 4.15) constata-se a presença de várias fases: anortita (silicato de cálcio e sódio), quartzo, albita (feldspato sódico), mulita, cianita (silicato de alumínio), e silicatos de cálcio e sódio. Tal microestrutura se modifica, com relação à microestrutura SS1, principalmente pela adição da nefelina, que contém maior concentração de cálcio e sódio quando comparada a constituição do feldspato (análise mineralógica da nefelina aponta presença de ortoclásio, albita e anortita).

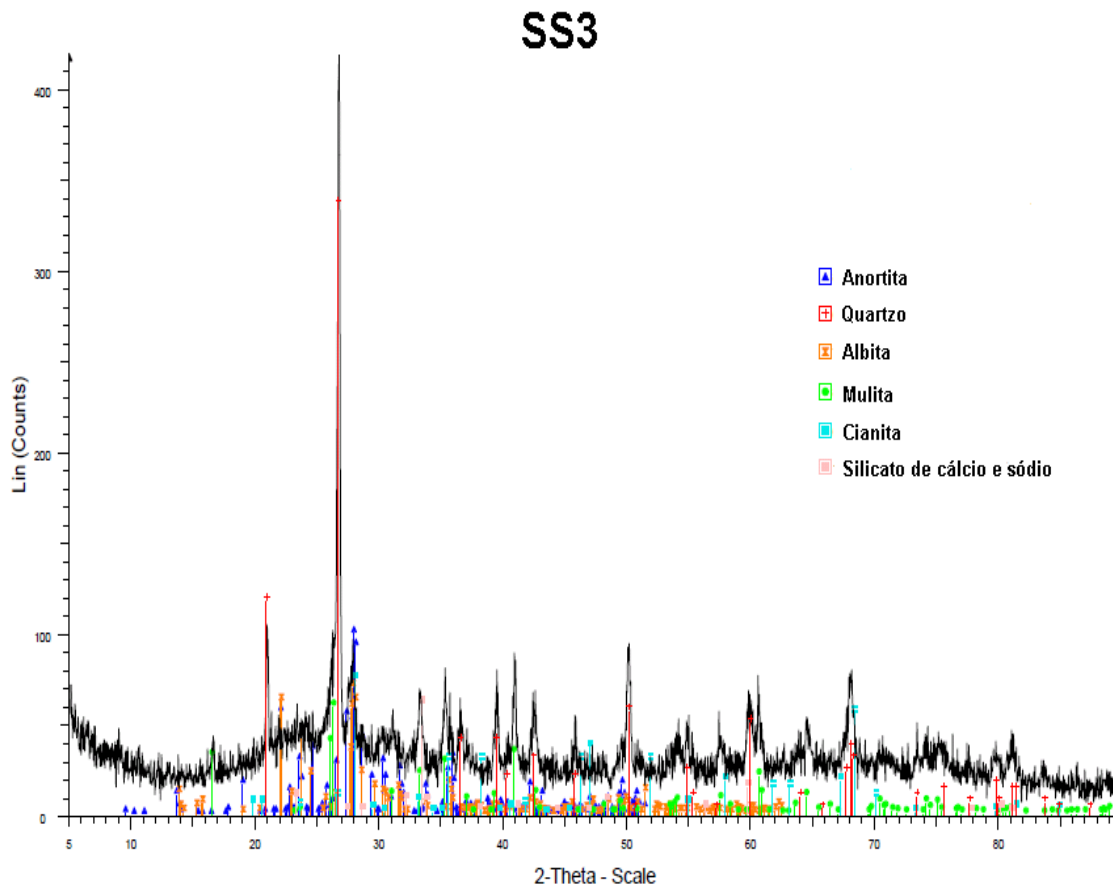
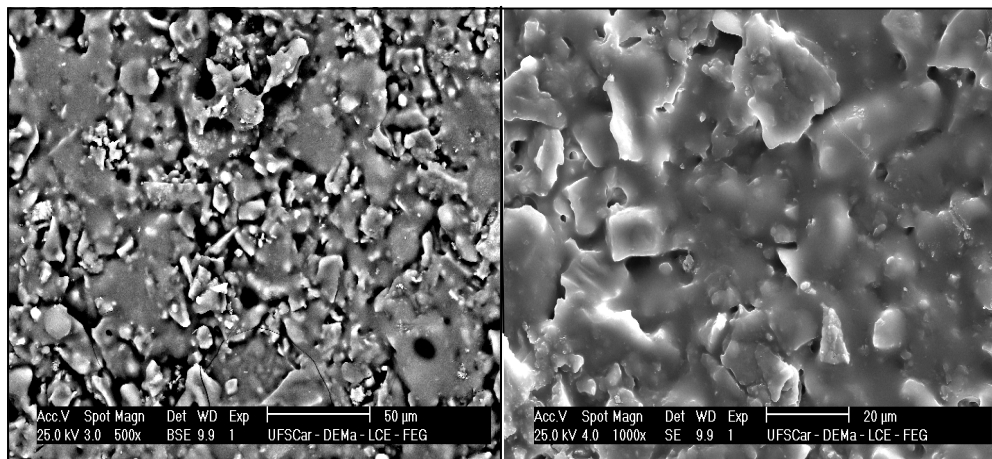


Figura 4.15 Difratoograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de nefelina e 30% de argila São Simão.

Detalhes da microestrutura, apresentadas na Figura 4.16, revelam a porosidade residual e a presença de alguns poros fechados envolvidos numa matriz vítrea. Tais discontinuidades devem ser evitadas, já que atuam como concentradores de tensão, afetando a resistência mecânica final do produto acabado. Além disso, aumentam a susceptibilidade ao manchamento durante a utilização dos produtos (não esmaltados).



(a)

(b)

Figura 4.16 Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SS3, contendo 30% de argila São Simão e 45% de nefelina na formulação inicial. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.

Com relação à formulação SG1 (Figura 4.17), constituída por argilito de Santa Gertrudes e feldspato, estão presentes as fases quartzo (que não se dissolve totalmente durante a sinterização), mulita (na forma de agulhas), feldspato potássio e hematita. A hematita decorre da utilização do argilito de Santa Gertrudes, que contém, em média, 5,31% de Fe_2O_3 .

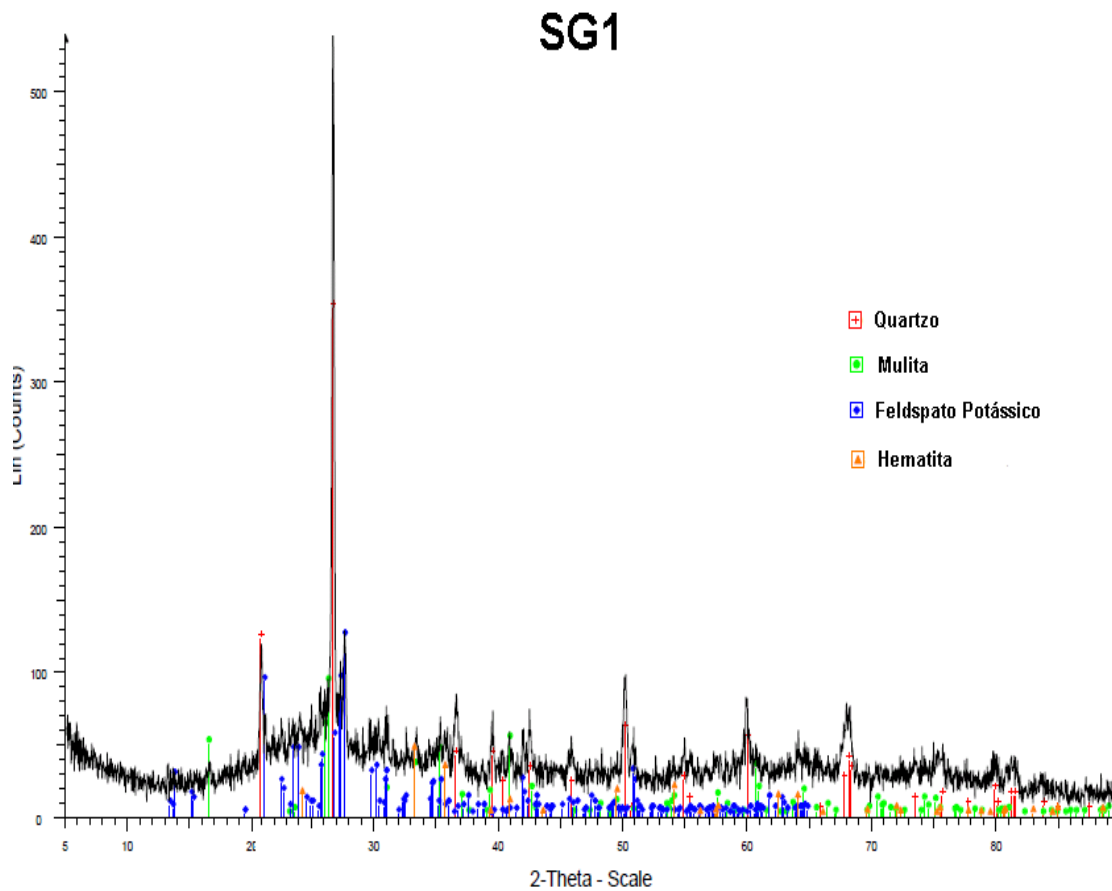
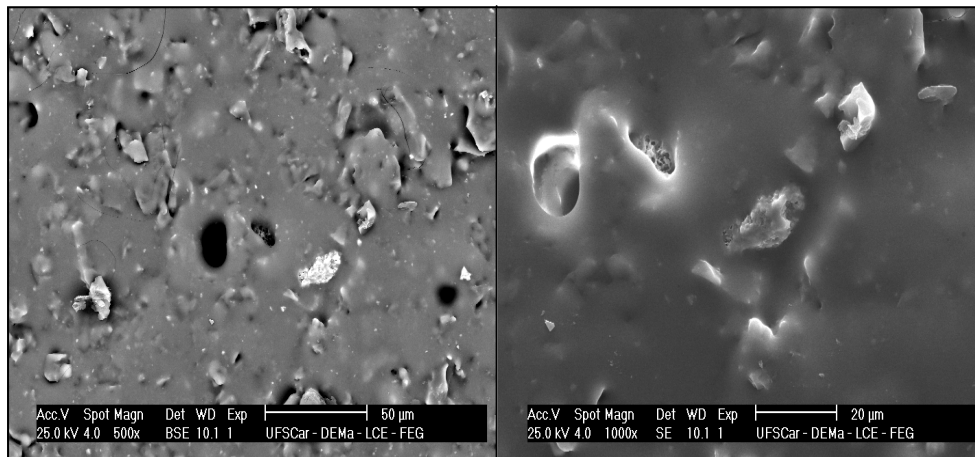


Figura 4.17 Difratoograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de feldspato e 30% de argila Santa Gertrudes.

Pode-se observar maior quantidade de fase vítrea (Figura 4.18), resultado da adição da argila menos refratária. Algumas discontinuidades também estão presentes em sua microestrutura. Além disso, a presença de feldspato revela novamente uma fusão incompleta da matéria-prima.



(a)

(b)

Figura 4.18 Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SG1. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.

A formulação SG5 (Figura 4.19), composta a partir de misturas de argila de Santa Gertrudes (30%) e nefelina (45%), apresenta como principais fases: quartzo, mulita, feldspato potássico e hematita. Dentre as microestruturas analisadas, as amostras SG5 contêm maior fração volumétrica de fase vítrea, proveniente das matérias-primas mais fundentes (nefelina e argilito).

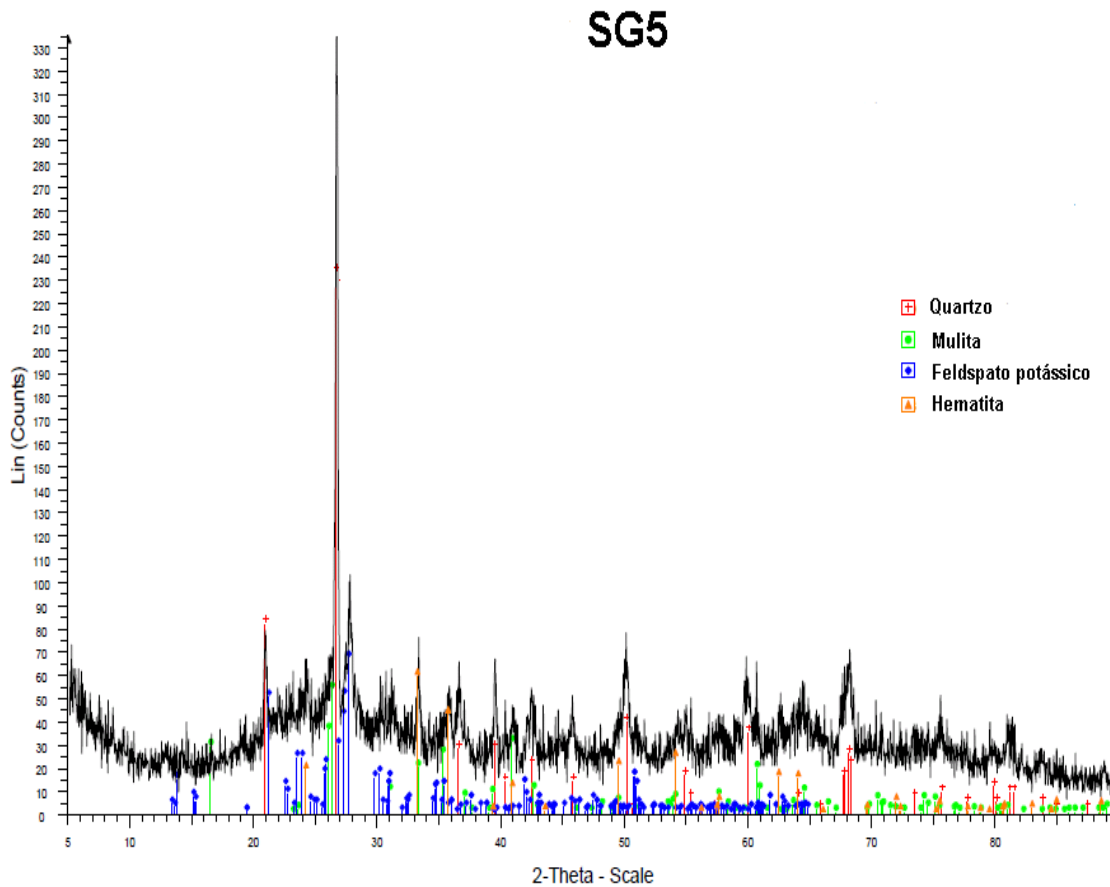


Figura 4.19 Difratoograma de raios X da massa de porcelanato contendo 45% de nefelina e 30% de argila Santa Gertrudes.

Quanto às micrografias, Figura 4.20, deve-se destacar a quantidade de fase vítrea presente, e também a presença de algumas descontinuidades (porção escura de formato arredondada, na micrografia 4.20 (a)), além de possível visualização de trincas.

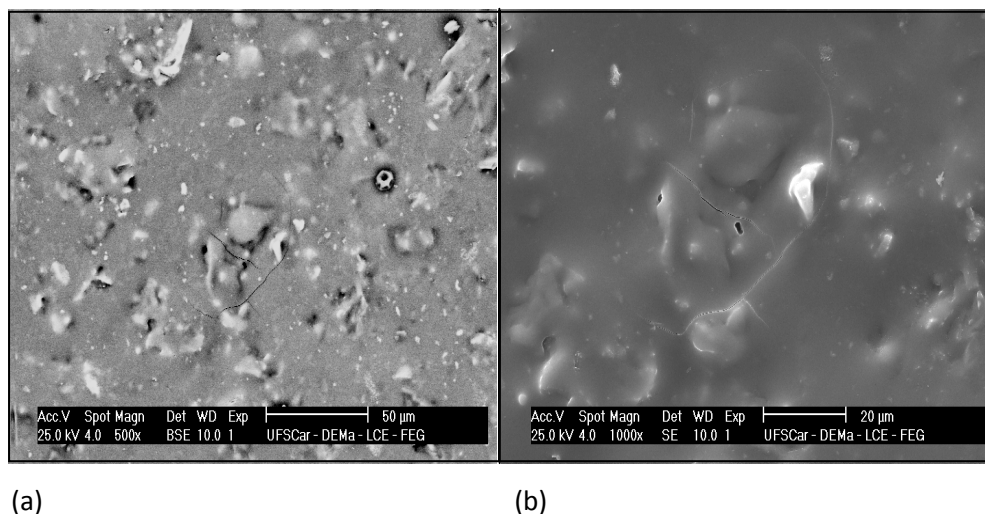


Figura 4.20 Micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das amostras SG5. Perspectiva sob várias ampliações: (a) aumento de 500X e (b) aumento de 1000X.

Pela análise das imagens das amostras ampliadas 500X, através da análise quantitativa por dispersão de energia (EDS), chegou-se ao seguinte resultado (Tabela 4.5):

Tabela 4.5: Composições químicas das formulações SS1, SS3, SG1 e SG5, obtidas por análise quantitativa por dispersão de energia (EDS) das amostras ampliadas 500 X.

Elementos	SS1	SS3	SG1	SG5
O	36,79	39,49	36,61	37,49
Na	0,91	2,13	1,05	2,00
Mg	0	0	0	0,10
Al	11,36	11,45	11,49	10,96
Si	41,94	38,97	40,40	39,73
K	7,91	5,05	7,59	5,91
Ca	0	1,17	0,52	0
Ti	0	0	0	0,79
Fe	0,91	1,74	2,33	3,02

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-sílica-feldspato). A presença de albita e anortita, no entanto, revela que estas fases foram formadas, e isto pode ser associada à mistura da nefelina, de caráter fundente, com outras matérias-primas cristalinas. Neste sentido, devido à característica ímpar deste material, é difícil prever seu comportamento frente a outras matérias-primas, sendo necessário a realização de estudos mais específicos e complementares.

4.3.6 Indicativo de composições

Tanto as matérias-primas naturais (feldspato, nefelina, argilas, caulim, quartzo, talco), e as misturas obtidas a partir destas para a preparação da massa de um porcelanato, quanto as composições padrão de porcelanato relatadas em literatura contêm como constituintes principais os óxidos de alumínio (Al_2O_3) e óxidos de silício (SiO_2). Possuem também outros constituintes minoritários, os quais se destacam: K_2O , Na_2O , CaO e MgO , que atuam como fundentes, teores de TiO_2 e Fe_2O_3 , cujo efeito se observa na cor do produto, e traços de alguns minerais acessórios como ZrO_2 , P_2O_5 e MnO , que muitas vezes são absorvidos e diluídos pela fase vítrea.

Pelo fato das composições químicas das matérias-primas apresentarem tal variedade de componentes óxidos, e também do porcelanato possuir uma elevada quantidade de fase vítrea em sua microestrutura final, é de valor se fazer algumas considerações a respeito dos formadores de fase líquida em alta temperatura. A análise dos diagramas de equilíbrio de fases consiste numa tentativa para prever a formação e/ou quantidade de fases finais desenvolvidas, quando se considera que o equilíbrio entre as fases pode ser alcançado durante o tratamento térmico.

O efeito fundente de cada um dos óxidos alcalinos, K_2O e Na_2O , pode ser considerado 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-se o teor conjunto de K_2O e Na_2O .

Quanto aos óxidos alcalino-terrosos (CaO e MgO) e o óxido de ferro (Fe_2O_3), presentes em algumas matérias-primas utilizadas neste estudo, estes também podem apresentar certa contribuição na fundência global da matriz, rica em sílica e, desta forma, terem seus teores englobados ao teores de 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.

Portanto, é prudente avaliar conjuntamente a interação dos óxidos que podem ou não participar da formação de fase líquida. 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 (K_2O). Esses teores conjuntos poderiam ser criteriosamente avaliados por meio dos seguintes sistemas:

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

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 estudadas é $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, já que o efeito de CaO , MgO e Fe_2O_3 podem contribuir para um abaixamento da temperatura inicial de fusão do sistema, aumentando ainda a quantidade de fase líquida formada.

Assim, a discussão de desenvolvimento de fases se baseia no diagrama de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$, onde o teor de K_2O é considerado a somatória de todos os outros óxidos presentes.

4.3.7 Previsibilidade da formação teórica de fases da substituição do feldspato pela nefelina e da argila São Simão por argilito de Santa Gertrudes por meio dos diagramas de fase

Genericamente, as Figuras 4.21 e 4.22 mostram a localização no diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das composições estudadas. Estas composições estão situadas dentro do triângulo formado pela união dos pontos que representam o tipo de fundente. Além disso, altera-se a composição da proporção argila-caulim (a Figura 4.21 representa composições contendo argila São Simão e a Figura 4.22 representa composições contendo argilito de Santa Gertrudes); a proporção talco-quartzo é mantida constante para todas as formulações.

Pode-se notar que as formulações contendo argila São Simão se situam no campo primário da formação de mulita, e pertencem ao mesmo triângulo de compatibilidade dado pelas fases $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Para tal condição, a mulita, a sílica e o feldspato (decomposto incongruente em leucina e fase vítrea ou totalmente como fase vítrea) deverão fazer parte da microestrutura final, se o equilíbrio for alcançado durante a sinterização.

A localização das formulações contendo argila São Simão, dentro do mesmo triângulo de compatibilidade, indica também que a formação do primeiro líquido ocorre independentemente do tipo de fundente utilizado (feldspato, nefelina ou mistura entre eles), a mesma temperatura de 985°C . No entanto, vale ressaltar 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 e nefelina (Tabela 3.1). Além disso, 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 física das matérias-primas.

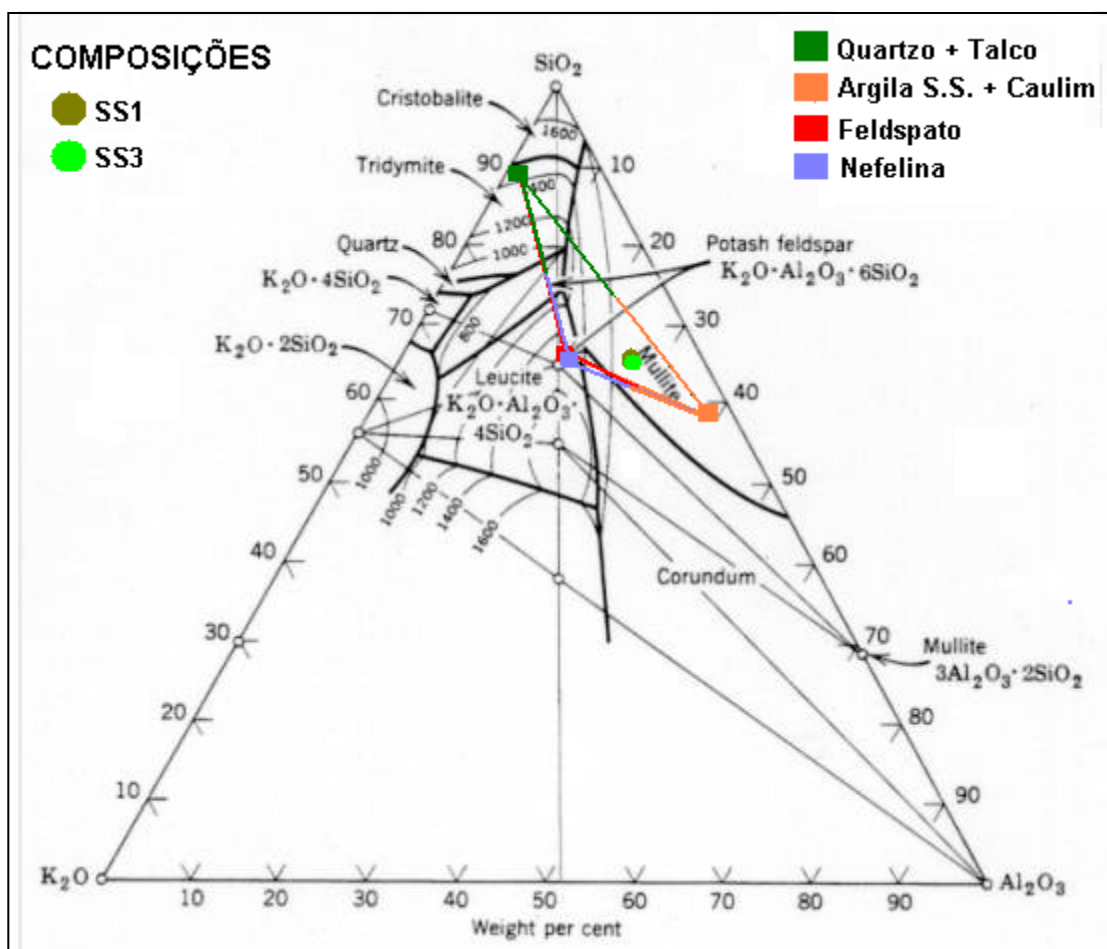


Figura 4.21 Localização no diagrama ternário $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ das composições de porcelanato constituídas por 30% de argila São Simão, 45% de feldspato (SS1) e 45% de nefelina (SS3).

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 900°C para formulação SS1 e 845°C para formulação SS3.

Esta diferença deve ser considerada pelas próprias mudanças físicas que ocorrem na microestrutura no início da sinterização, além da possibilidade da formação de fase líquida devido aos outros componentes que compõem as matérias-primas de partida e que não foram considerados na representação esquemática das composições no sistema de fases $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$. Neste caso, reações paralelas, eutéticas e peritéticas entre os vários componente

presentes, podem anteceder a temperatura de formação da primeira fase líquida.

Outrora, considerou-se que os óxidos K_2O , Na_2O , CaO , MgO e Fe_2O_3 apresentam mesmo efeito fundente sobre a formulação, o que não é verdade. Portanto, esta pode ser outra fonte de discrepância para com os resultados obtidos.

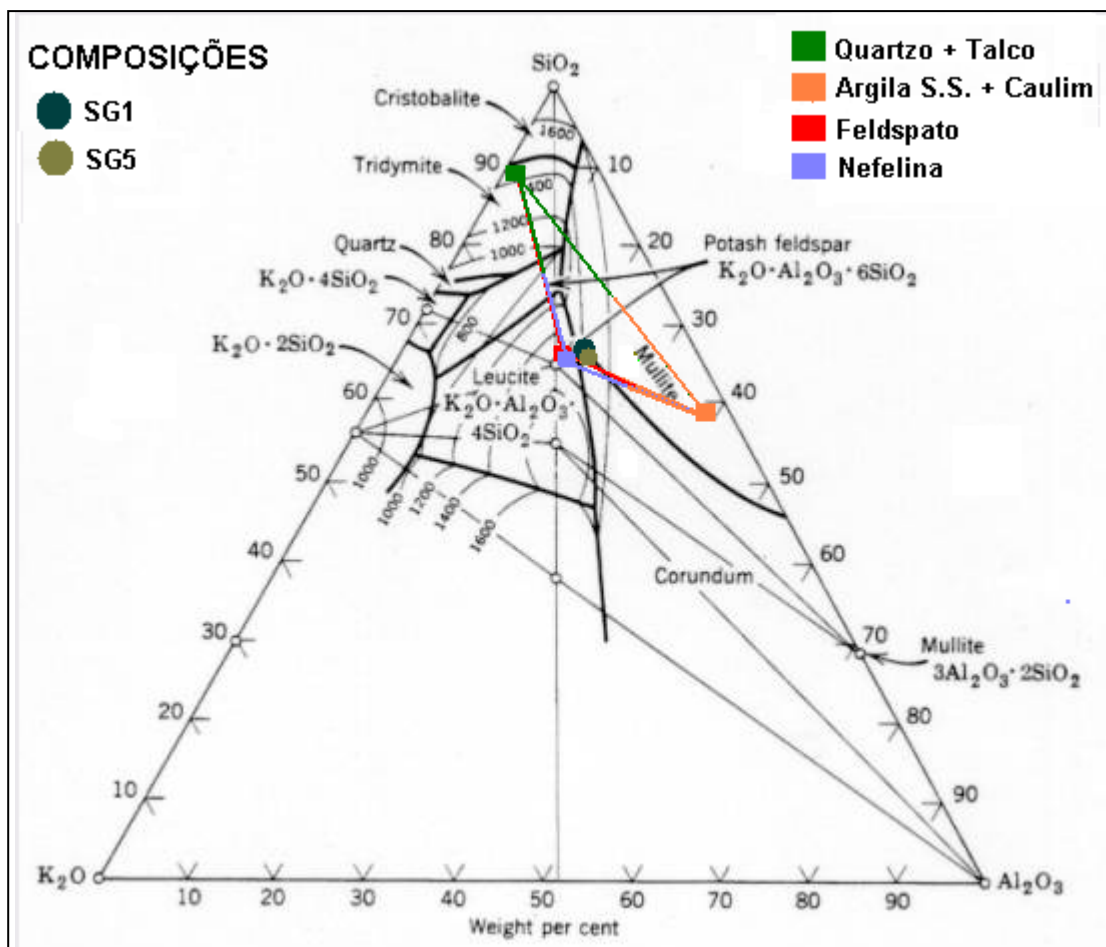


Figura 4.22 Localização no diagrama ternário $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$ das composições de porcelanato constituídas por 30% de argila Santa Gertrudes, 45% de feldspato (SG1) e 45% de nefelina (SG5).

Para as formulações contendo argila de Santa Gertrudes, estas se encontram no campo de formação da mullita, e pertencem ao mesmo triângulo de compatibilidade dado pelas fases $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Assim como para as formulações contendo argila São Simão, as

microestruturas das formulações SG1 e SG5 deverão ser compostas por mulita, sílica e feldspato, se o equilíbrio for alcançado durante a sinterização.

Da mesma maneira, embora a previsão de aparecimento de fase líquida seja a temperatura de 985°C, os resultados de dilatométrica mostraram que o início de retração dos corpos-de-prova está na faixa de 850°C para formulação SG1 e 830°C para formulação SG3, evidenciando os efeitos adversos dos óxidos presentes nas formulações.

No geral, a análise de previsão de formação de fases pode ser considerada interessante, ainda que esta tenha sido realizada após a elaboração das formulações. Uma análise teórica antecipada poderá ser um bom instrumento de formulação, evitando a preparação de formulações que possam apresentar fases indesejáveis.

4.4 Análise de custos

Como parte inicial fez-se uma análise quanto à redução do consumo de gás natural, reduzindo-se o patamar de queima de 1200°C para 1150°C.

Gasta-se em média 2,451 m³ de gás natural para produzir 1 m² de porcelanato, com ciclo de 60 minutos e patamar de 1200°C. Reduzindo-se o patamar para 1150°C, com ciclo de mesma duração, e alteração da relação gás/ar de entrada, é possível reduzir o consumo de gás para 2,439 m³/m² de porcelanato. Isto representa uma redução em torno de 0,5% do consumo do gás natural. Para a indústria cerâmica, que produziu cerca de 48 milhões de metros quadrados de porcelanato em 2009, representaria uma redução de custo, grosso modo, de R\$ 595.000,00 ao ano (considerando o custo do gás natural R\$ 1,033004/m³).

Com relação ao custo das matérias-primas, obteve-se uma cotação com o fornecedor Minasolo S.A. no início de janeiro de 2011. Os valores estão contidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Custo das matérias-primas (malha 200 *mesh*) utilizadas para obtenção das formulações de porcelanato.

Matéria-prima	Custo (R\$/ton)
Feldspato	650
Nefelina	580
Argila São Simão	350
Argilito Santa Gertrudes	22
Caulim	600
Quartzo	600
Talco	750

É claro que o preço das matérias-primas depende do grau de pureza das amostras, tamanho médio de partículas, umidade, volume de compra, custo do frete (o qual eventualmente é mais caro que o próprio produto), impostos, etc. Porém, como os preços foram obtidos do mesmo fornecedor (exceto argilito Santa Gertrudes), pode-se fazer uma análise qualitativa quanto a redução obtida.

Levando-se em consideração as composições inicialmente propostas (SS1, SS2, SS3, SG1, SG2, SG3, SG4 e SG5), os custos das matérias-primas utilizadas para cada formulação e uma perda ao fogo de 4% (valor médio para porcelanatos) chega-se aos resultados dispostos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Custo teórico das formulações propostas para obtenção de 1 m² de porcelanato.

Massas	Custo/m² (R\$)	Redução de custo (%)	Massas	Custo/m² (R\$)	Redução de custo (%)
SS1	11,48	0	SG1	9,43	17,82
SS2	11,15	2,85	SG2	9,27	19,25
SS3	10,82	5,70	SG3	9,10	20,68
			SG4	8,94	22,11
			SG5	8,78	23,53

Verifica-se que a introdução do argilito na composição reduz de forma significativa o custo do produto final (em torno de 17,82%). Aliando-se a substituição da argila São Simão pelo taguá e substituição do feldspato por nefelina chega-se a uma redução de até 23,53%.

É claro que as características técnicas e estéticas do produto final deverão obedecer à norma vigente, papel este desenvolvido pelos engenheiros atuando na indústria.

Além disso, o estigma de que produtos cerâmicos para revestimento que se utilizam de argila de cor de queima vermelha são produtos inferiores vem sendo aos poucos quebrado. As indústrias cerâmicas, principalmente os produtores do pólo de Santa Gertrudes, vêm exercendo seu papel, por meio da realização de palestras para construtores, disponibilização de informações em sites, feiras e serviço de atendimento ao consumidor, afim de acabar com o preconceito existente.

5. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos e em função das características das matérias-primas utilizadas e as condições experimentais adotadas, chega-se a algumas conclusões, enumeradas a seguir.

A introdução de nefelina no sistema feldspato-argila-caulim-quartzo-talco não afeta de forma significativa a distribuição do tamanho de partículas da massa, porém apresenta certo efeito com relação aos valores obtidos para absorção de água e retração linear de queima. Com relação à absorção de água, sua redução, todavia, não atinge o valor estabelecido pela norma técnica NBR 15.463 (limite superior máximo de 0,5%).

Devido ao fato das características físico-químicas da nefelina serem semelhantes às do feldspato, estas não causam alterações significativas nas curvas de gresificação (Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3), densidade e porosidade aparente (Figura 4.9 e Figura 4.10) em função da temperatura de queima e, por conseqüência, em sua resistência mecânica final (Figura 4.11).

A nefelina não modifica drasticamente a temperatura de início de sinterização, apesar de apresentar maior fundência quando comparada ao feldspato em questão. Composições contendo nefelina ou misturas de nefelina e feldspato apresentam coeficientes de dilatação térmica ($\alpha \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) muito próximos: 5,41 para composição contendo somente feldspato e 7,50 para composição contendo somente nefelina. Outro ponto seria a deformação pirolástica (δ) das amostras contendo nefelina ($\sim 2,5^\circ$), sendo esta comparável à deformação da amostra da composição padrão ($\sim 1^\circ$). Porém, a introdução de nefelina na composição pode reduzir o custo do produto final em aproximadamente 5,7%, redução esta substancial.

A introdução de argilito de Santa Gertrudes nas composições traz alterações mais pronunciadas com relação à etapa da moagem e, para as mesmas condições de processo, resulta em massas com diâmetros médios de partículas superiores aos diâmetros das massas contendo argila São Simão.

Além disso, o argilito Santa Gertrudes é responsável pelas modificações nas curvas de gresificação, densidade e porosidade aparente, o que leva a

valores superiores de resistência mecânica, em observância à norma técnica (módulos de ruptura superiores a 45 MPa, para composições sinterizadas com patamar de queima superior à 1150°C). Assim como a absorção de água, que para tais composições, quando queimadas a temperaturas superiores a 1150°C, também se encontra dentro dos valores pré-estabelecidos pela norma técnica vigente (< 0,5%).

Quando se faz uso do argilito Santa Gertrudes e da nefelina substituindo parcial ou totalmente o feldspato e patamares de queima superiores a 1150°C, obtêm-se produtos com reduzida absorção de água (< 0,5%), alta retração linear, baixa porosidade aparente (< 2,5%), alta densidade aparente (> 2,35 g/cm³) e elevado módulo de ruptura (> 48 MPa). Em contrapartida, apresentam deformação pirolástica consideráveis (> 13,5°), o que pode vir a se tornar um inconveniente na fase de sinterização. Estudos mais detalhados devem ser realizados para melhor caracterização quanto a este efeito.

A grande vantagem seria a redução de custo das matérias-primas (até 23,5% para a composição SG5, por exemplo), aliada à redução do consumo de gás natural (0,5%).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento do trabalho pode-se notar alguns pontos importantes, os quais podem ser sugeridos para trabalhos futuros:

- Estudo da influência de adição de pequenos teores de nefelina em substituição ao feldspato (menores que 25%) numa composição de porcelanato;
- Estudo da substituição parcial da Argila São Simão por argilito de Santa Gertrudes numa composição de porcelanato;
- Estudos detalhados da deformação pirolástica em função da adição de argilito de Santa Gertrudes e/ou nefelina;
- Estudo da interação entre a nefelina e/ou argilito Santa Gertrudes com as demais matérias-primas da composição de porcelanato, com ênfase na reatividade entre os componentes;
- Estudo sobre a resistência à abrasão profunda dos produtos das melhores composições estudadas (absorção inferior a 0,5%);
- Estudo da viabilidade de polimento dos produtos das melhores composições estudadas (absorção inferior a 0,5%);
- Estudo da resistência ao manchamento e ataque químico dos produtos das melhores composições estudadas (absorção inferior a 0,5%);
- Estudo da utilização de vidrados (esmaltes cerâmicos) na superfície dos materiais estudados que apresentaram absorção de água inferior a 0,5%;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

[2] BIFFI, G. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. Rio Claro, Faenza Editrice do Brasil, 2002.

[3] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.818: Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, 1997.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

[7] OLIVEIRA, A.P.N. **Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos**. Revista Cerâmica Industrial, n.3, 1998.

[8] 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.

[9] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICAS. **Catálogo**

informativo sobre o panorama da indústria cerâmica. São Paulo, ANFACER, 2009.

[10] HECK, C. **Grês Porcelanato.** Revista Cerâmica Industrial, n.4/5, 1997.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 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.

[14] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15.463: Placas cerâmicas para revestimento – porcelanato.** Rio de Janeiro, 2007.

[15] 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.

[16] GIBERTONI, C., PAULIN, P., MORELLI, M.R. **Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso.** Revista Cerâmica, v.51, n.320, p.331-335, 2005.

[17] 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.

[18] VIEIRA, C.M.F.; SOARES, J.B.; MONTEIRA, S.N. **Desenvolvimento de massas de revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienito**. Revista Cerâmica, v.54, n.330, p.184-192, 2008.

[19] REED, J.S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

[20] 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.

[21] MARTÍN-MARQUEZ, 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.

[22] SACMI IMOLA. **Gres fine porcellanato**. Imola, 1996.

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

[24] GERMAN, R.M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

[25] GERMAN, R.M. **Liquid phase sintering**. Plenum Press, New York, 1985.

[26] BARBA, A., et all. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón, ITC: Instituto de Tecnología Cerámica, p. 291, 1997.

[27] MELCHIADES, F.C.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.O. **A curva de gresificação: parte I**. Ceramica Industrial, v.1, n.4/5, p.30-31, 1996.

[28] RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R. **Controle da deformação piropiástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatrométrica**. Revista Cerâmica Industrial, n.8(4), p.37-47, 2003.

[29] RODRIGUES, J.A. Apostila: **Noções básicas de raios X e suas aplicações.** – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1978.

ANEXO A

O objetivo deste anexo 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 diversos ciclos e patamares.

As amostras apresentam suas respectivas abreviações, e cada imagem representa um diferente patamar de queima.

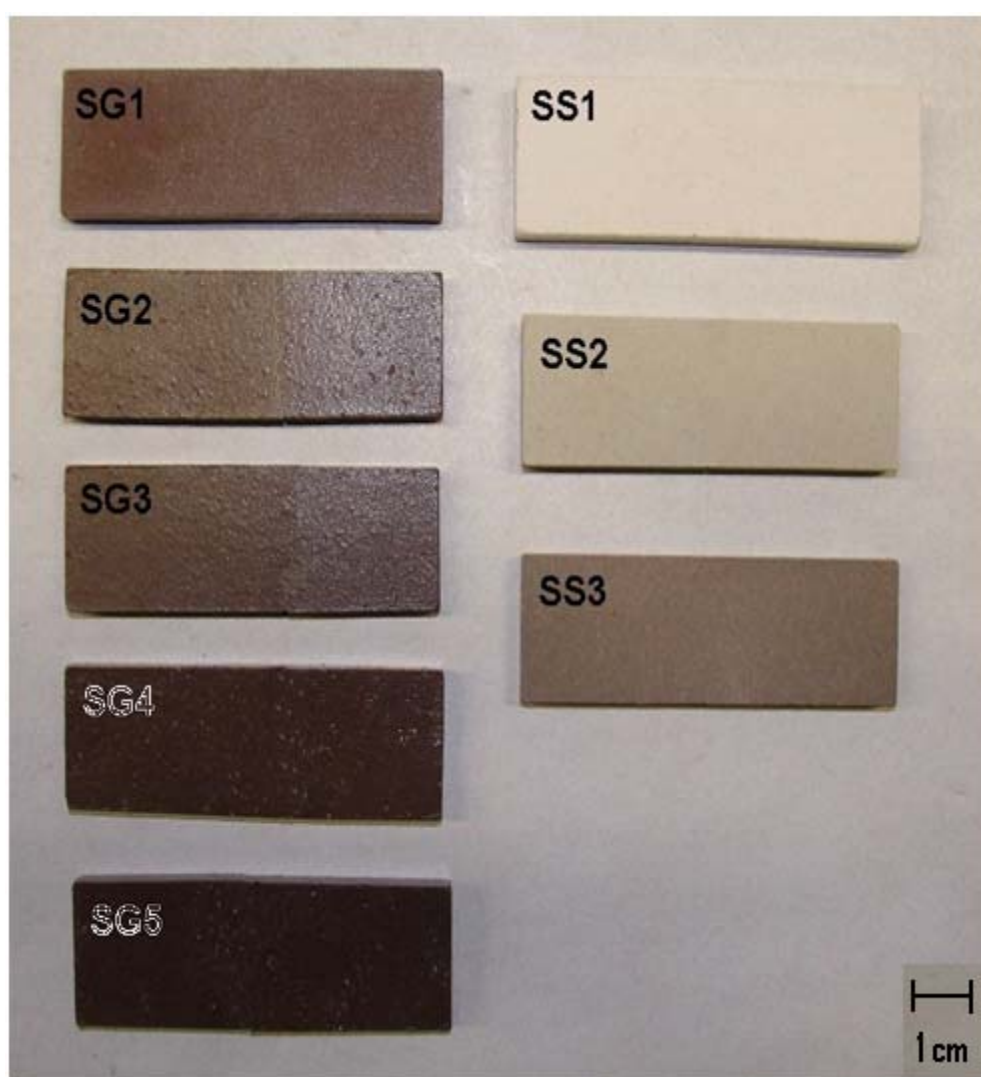


Figura A.1 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1175°C.

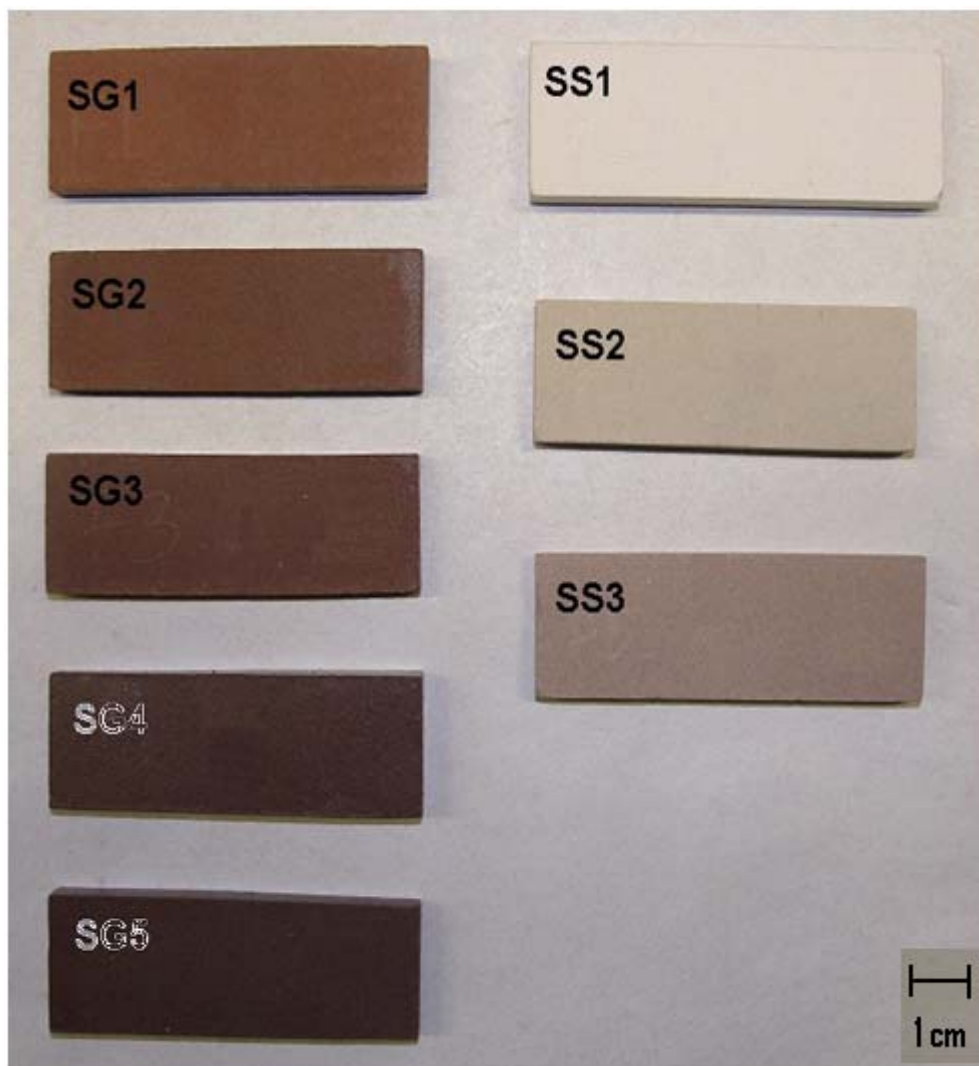


Figura A.2 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1150°C.

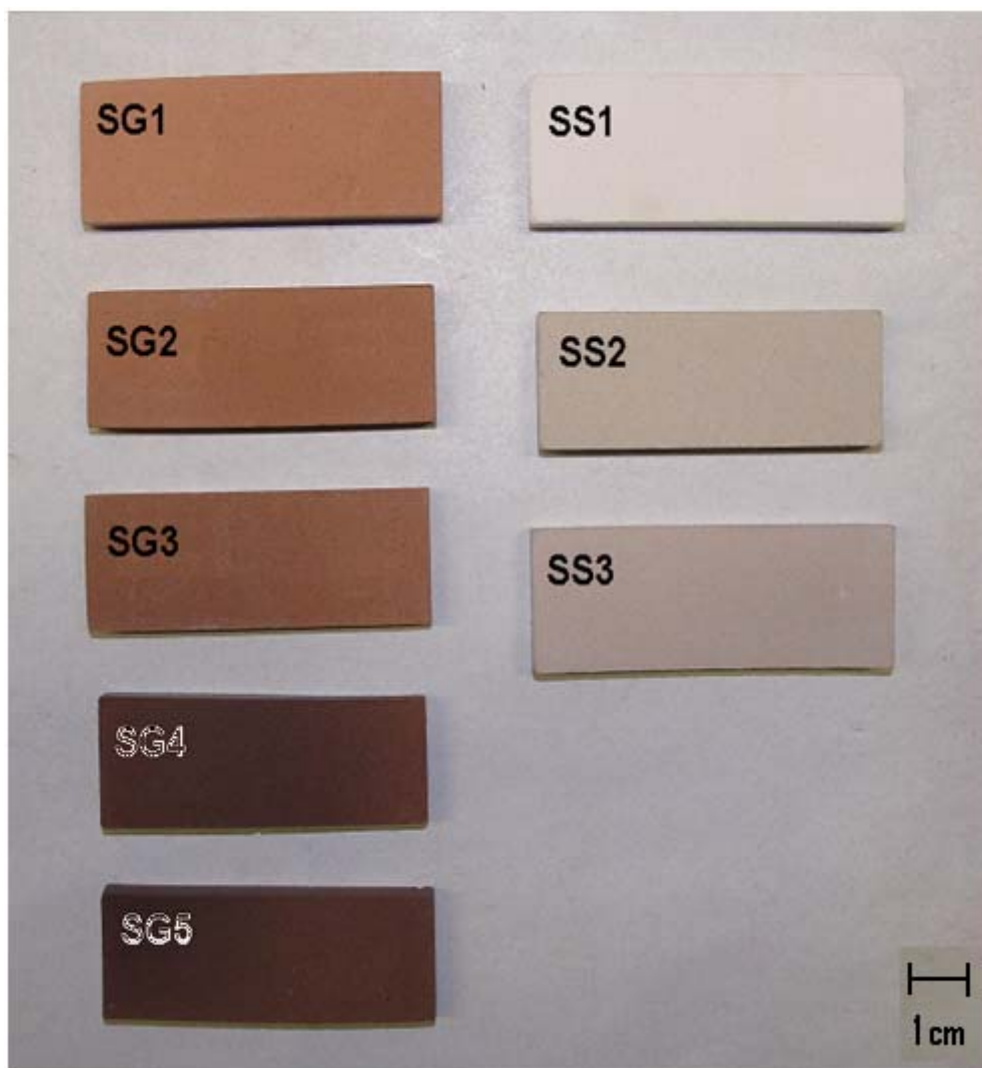


Figura A.3 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1100°C.

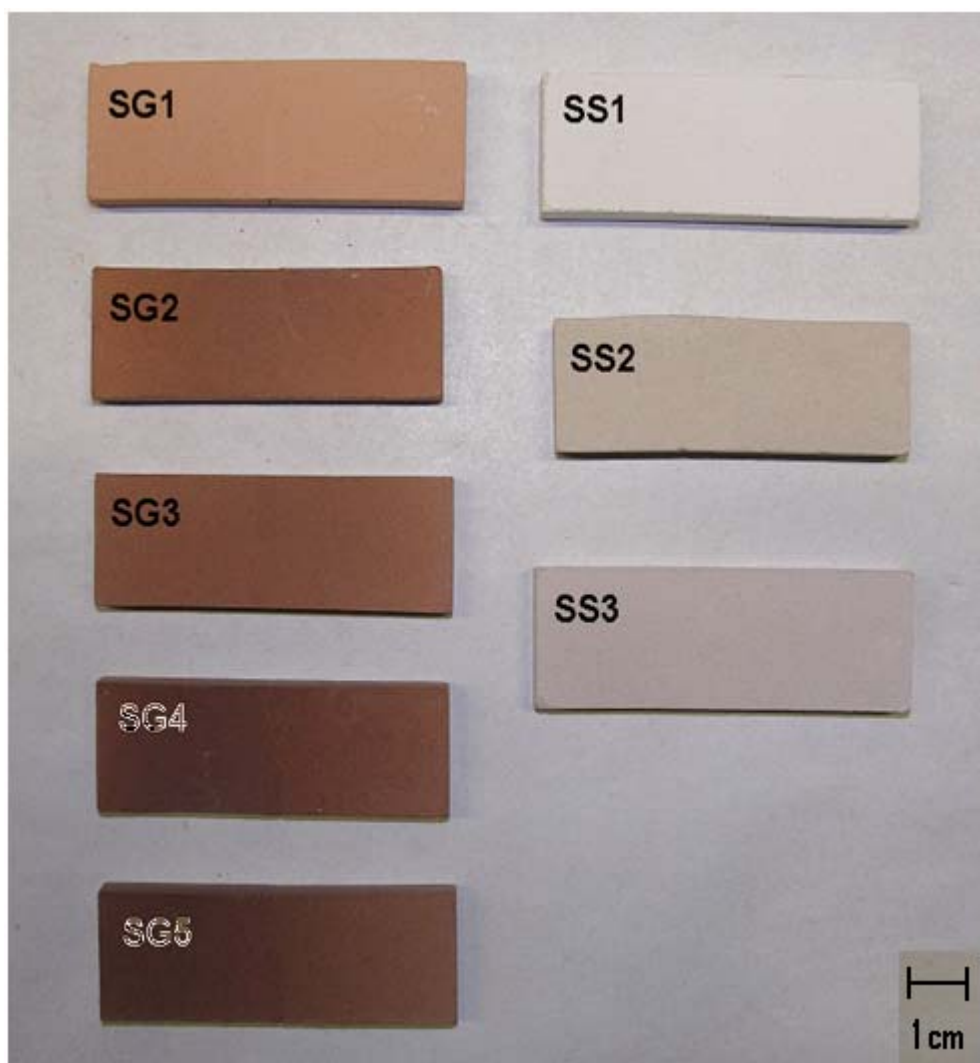


Figura A.4 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1050°C.

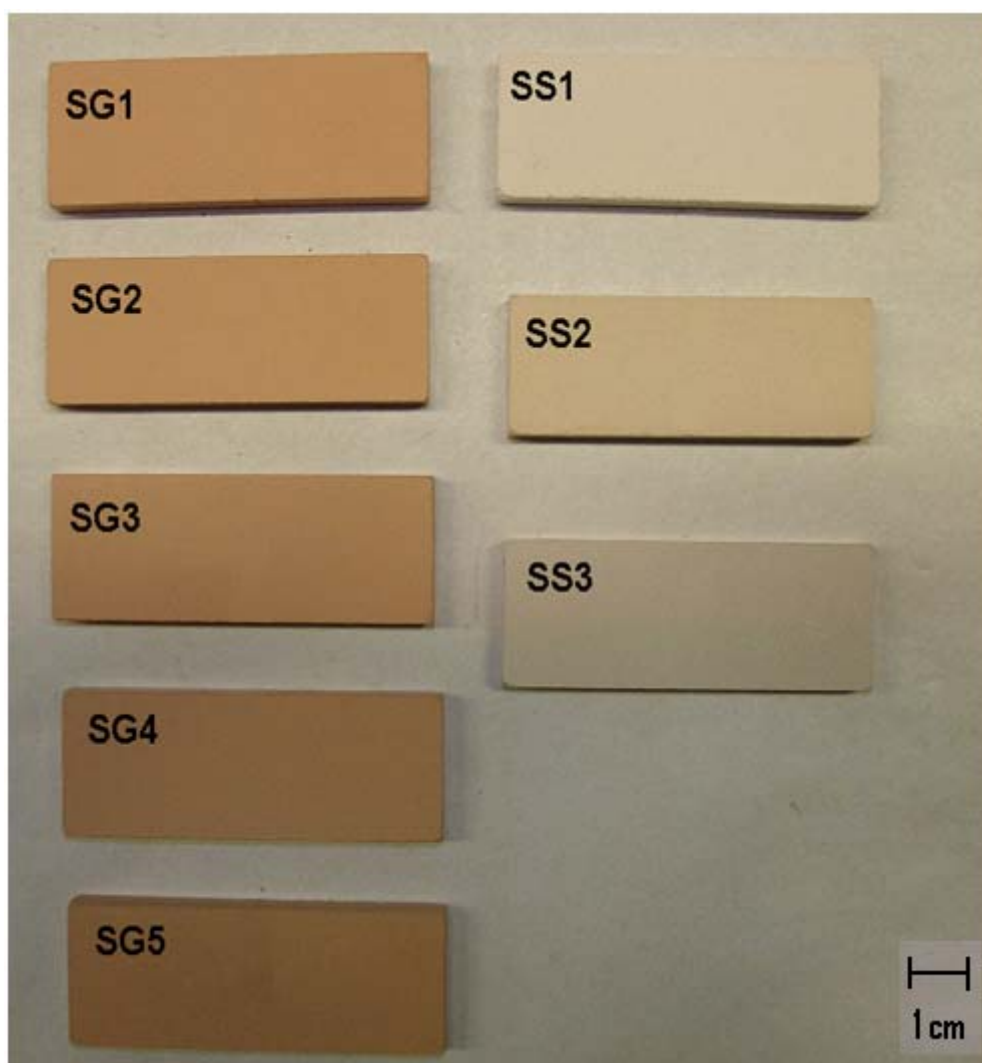


Figura A.5 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 1000°C.

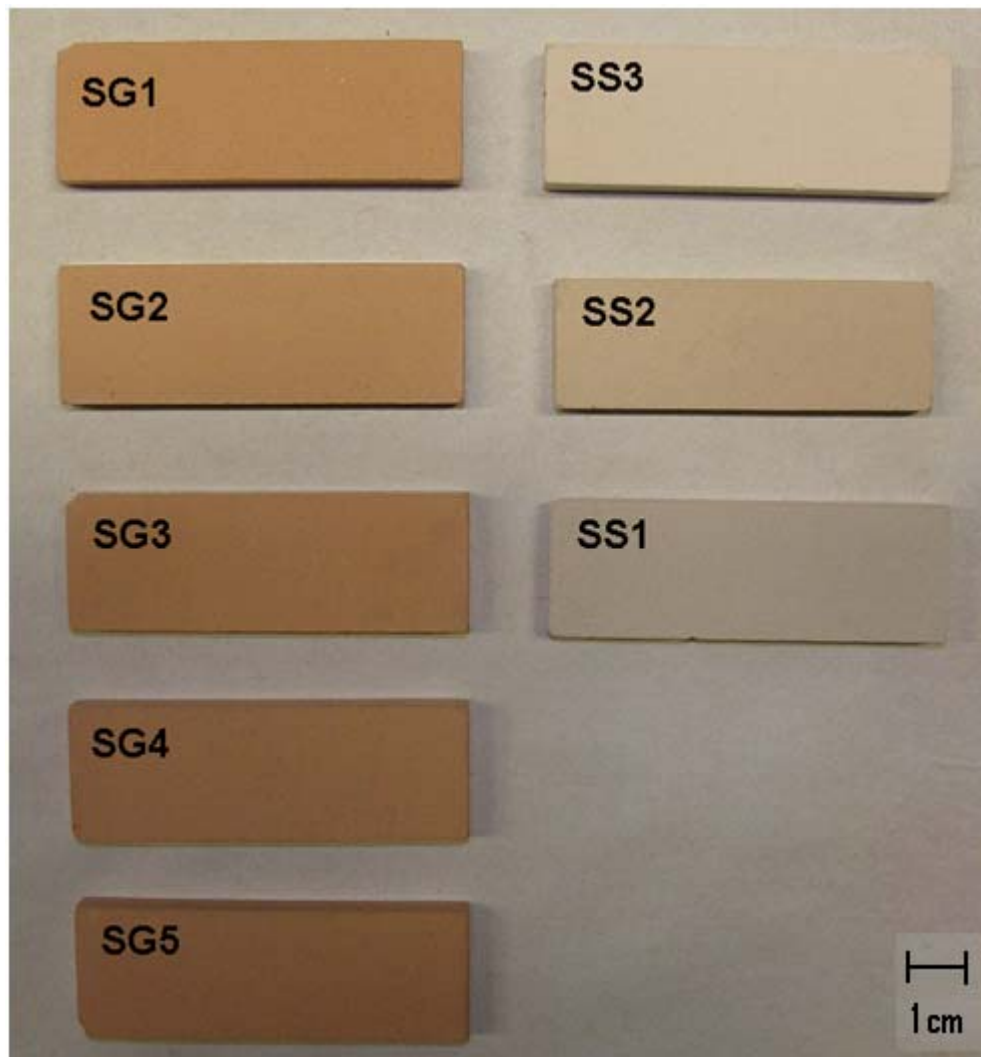


Figura A.6 Imagem digital das amostras das composições de porcelanato sinterizadas com patamar de queima de 950°C.