

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

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO FUNDENTE PARA SUBSTITUIR O
FELDSPATO EM COMPOSIÇÕES DE GRÊS PORCELANATO**

Claudia Gibertoni

**SÃO CARLOS – SP
2004**

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

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO FUNDENTE PARA SUBSTITUIR O
FELDSPATO EM COMPOSIÇÕES DE GRÊS PORCELANATO**

Claudia Gibertoni

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Íris Paulin Filho

Agência Financiadora: FAPESP.

SÃO CARLOS – SP

2004

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

G445dn

Gibertoni, Claudia.

Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato / Claudia Gibertoni. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
148 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Revestimentos cerâmicos. 2. Fluxo viscoso. 3. Grês porcelanato. 4. Fundente. I. Título.

CDD: 620.142 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Claudio e Ruth, pelo apoio e paciência nas horas difíceis.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos - SP (1998)

*MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE*

CLAUDIA GIBERTONI

*APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 27 DE AGOSTO DE 2004.*

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
Orientador
PPG-CEM

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
PPG-CEM

Dr. Eduardo Quinteiro
CITEC / CCB

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pelo apoio, paciência, incentivo e confiança depositada na orientação deste trabalho.

À Prof^a Dr^a Ana Maria Segadães pela valiosa colaboração.

Ao meu irmão Renato e minha cunhada Milena pelo apoio moral.

Ao Zuba, Mateus e Keydson pela ajuda valiosíssima e fundamental e pelo companheirismo.

Aos amigos Helder, Gabi, Arturo, Glauber, Charles, Gustavo, Dezena, Cesinha, Mauro, Ronaldo, Thiago, Christian e Honda pelo apoio.

À grande contribuição dada pela Viviane (LIEC).e pelo Rogério (CCDM).

A todos os amigos do Centro Cerâmico do Brasil, principalmente – Quinteiro, Ana Paula, Paschoal, Thiago, Natalia, Ramon, Serafim e Mayra - pela ajuda na realização de ensaios, informações e sugestões.

A todos os outros amigos que, de alguma forma, me apoiaram nessa etapa de minha vida.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica: Walter, Zezinho, Lula, Binoto, pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

E, sobretudo, a Deus, pela força nos momentos mais difíceis.

RESUMO

Dentre os vários tipos de placas para revestimentos cerâmicos, o grês porcelanato se destaca devido às suas propriedades técnicas (baixa absorção de água, alta resistência mecânica e à abrasão, elevada resistência química e ao gelo). Neste trabalho, foram preparadas cinco composições a partir da mistura de argila plástica, caulim, feldspato, quartzo e talco (uma composição típica de grês porcelanato, encontrada em literatura, uma composição obtida a partir da análise química de um produto comercial e três novas composições) com a finalidade de se estudar o efeito na formação de fases e características finais, da substituição parcial e total do feldspato por uma fase vítrea previamente obtida (fluxo). A caracterização das amostras foi realizada por análises físicas (retração linear de queima, absorção de água, resistência mecânica à flexão e à abrasão profunda). Os resultados obtidos mostram que um grês porcelanato típico pode ser produzido a partir da substituição do feldspato por um fundente alternativo: a substituição parcial permite a obtenção de resultados satisfatórios em termos da porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica; a substituição total resulta em uma baixa porosidade e baixa absorção de água e alta resistência mecânica à flexão. Os resultados foram muito promissores, pois se referem a uma diminuição de 50 °C na temperatura de queima (relativamente a 1200 °C, a temperatura genérica utilizada industrialmente), com a conseqüente redução no consumo de energia. Além disso, a matéria-prima de maior custo – o feldspato – pode assim ser substituída por uma fase vítrea aparentemente inerte, sem comprometimento do processamento nem das propriedades físicas e estéticas do produto final.

REPLACEMENT OF FELDSPAR IN PORCELAINIZED STONEWARE TILES

ABSTRACT

Amongst the various types of ceramic tiles, the porcelainized stoneware tile stands out due to its technical properties (low water absorption, high mechanical strength and high abrasion, chemical attack and frost resistance). In this work, five compositions prepared by mixing ball clay, kaolin, feldspar, quartz and talc (a typical porcelainized stoneware tile composition, as found in the literature, and three new compositions) were studied, to observe the effect on the phase formation and final characteristics, of partial and total replacement of the feldspar by a lab-made vitreous phase former (flux agent). Samples were characterized in terms of physical properties (firing shrinkage, water absorption and flexural strength). The results obtained show that a typical porcelainized stoneware product can be made by replacing the feldspar by the alternative flux agent: partial replacement led to rather satisfying results in terms of apparent porosity, water absorption and mechanical strength; total replacement led to low apparent porosity and water absorption, and high flexural strength. These are very promising results, as they mean a 50 °C reduction in the firing temperature (relative to the average 1200 °C, commonly used in industrial practice), which translates into reduced energy consumption. Furthermore, a costly raw material – the feldspar – could be replaced by a lab-made inert vitreous phase former, with no sacrifice to the processing or the physical and aesthetical properties of the final product.

PUBLICAÇÕES

- GIBERTONI, C.; PAULIN Fº, P.I.; MORELLI, M.R. Formación de Fases em Piezas Cerâmicas Sinterizadas em Presencia de Fluxo Viscoso – **Qualicer 2004**, Tomo III, 7 a 10 de março de 2004 – Castellón – Espana, Editora Logui Impression - Organização Cerâmica Castellón.
- GIBERTONI, C.; PAULIN Fº, P.I.; MORELLI, M.R. Caracterização de Cerâmicas Sinterizadas por Fluxo Viscoso in CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba. Anais... São Paulo: Sociedade Brasileira de Cerâmica, 2004. CD-ROM.
- GIBERTONI, C.; PAULIN Fº, P.I.; MORELLI, M.R. “Caracterização de Cerâmicas Sinterizadas por Fluxo Viscoso”, submetido para ser publicado na revista *Cerâmica*, 2004
- GIBERTONI, C.; PAULIN Fº, P.I.; MORELLI, M.R. Caracterização de Cerâmicas Sinterizadas por Fluxo Viscoso. Trabalho aceito para ser publicado nos anais XVI CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), de 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004, Porto Alegre-RS.
- GIBERTONI, C.; PAULIN Fº, P.I.; SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R. “Replacement of Feldspar in Porcelainized Stoneware Tiles” – no XLIV Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, de 10 a 13 de novembro de 2004 – Vigo – Espanha – trabalho aceito.

- GIBERTONI, C.; ZAUBERAS, R.T.; GOMES, K.Q.; SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R. “Efeito da substituição do feldspato por um formador de fluxo a altas temperaturas em uma composição de grês porcelanato”, submetido para ser publicado na revista *Cerâmica Informação*, 2004.
- GIBERTONI, C.; QUINTEIRO, E.; MORELLI, M.R. “Estudo das propriedades de uma composição reformulada de grês porcelanato”, submetido para ser publicado na revista revista *Cerâmica Industrial*, 2004.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| BANCA EXAMINADORA | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| PUBLICAÇÕES | ix |
| SUMÁRIO | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xv |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xvii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xxv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA..... | 5 |
| 2.1 Histórico | 5 |
| 2.2 Grês Porcelanato | 5 |
| 2.3 Características Físico-Químicas das Matérias-Primas | 12 |
| 2.3.1 Argilas..... | 14 |
| 2.3.2 Caulim..... | 15 |
| 2.3.3 Quartzo | 15 |
| 2.3.4 Talco | 15 |
| 2.3.5 Feldspato | 16 |
| 2.4 Ciclo Tecnológico | 17 |
| 2.4.1 Massa e Preparação do Pó | 18 |
| 2.4.2 Prensagem | 20 |
| 2.4.3 Secagem e Queima | 21 |
| 2.4.4 Retífica e Polimento..... | 24 |
| 2.5 Sinterização do Grês Porcelanato..... | 26 |
| 2.5.1 Sinterização via Fase Líquida..... | 26 |
| 2.5.2 Molhamento, Espalhamento, Penetração e Segregação..... | 32 |
| 2.5.3 Ângulos de Contato | 34 |
| 2.5.4 Capilaridade..... | 36 |
| 2.5.5 Formação de contatos | 37 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.5.6 | Aquecimento e Estágio de Fusão | 38 |
| 2.5.7 | Rearranjo | 38 |
| 2.5.8 | Estágio de Solução-Reprecipitação | 40 |
| 2.5.8.1 | Acomodação dos Grãos | 41 |
| 2.5.8.2 | Densificação | 42 |
| 2.5.8.3 | Coalescência | 44 |
| 2.5.8.4 | Preenchimento dos Poros | 45 |
| 2.5.8.5 | Microestrutura..... | 46 |
| 2.6 | Deformação Piroplástica..... | 47 |
| 2.6.1 | Reações de queima | 48 |
| 2.6.1.1 | Formação de Mulita..... | 48 |
| 2.6.1.2 | A fase vítrea..... | 49 |
| 2.7 | Difração de raios X | 50 |
| 2.8 | Método de Rietveld | 52 |
| 2.8.1 | Método dos Mínimos Quadrados | 53 |
| 2.8.2 | Análise Quantitativa de Fases..... | 55 |
| 2.9 | Reformulação | 56 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 59 |
| 3.1 | Caracterização das Matérias-primas | 59 |
| 3.1.1 | Difração de Raios X (DRX) | 60 |
| 3.1.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 60 |
| 3.1.3 | Distribuição do Tamanho de Partículas..... | 61 |
| 3.1.4 | Área Superficial Específica (BET) | 61 |
| 3.1.5 | Picnometria de Hélio | 62 |
| 3.1.6 | Análise Química por “Fluorescência” de Raios X..... | 62 |
| 3.2 | Preparação dos Corpos de Prova das Matérias-primas Utilizadas | 63 |
| 3.3 | Composições | 64 |
| 3.3.1 | Mistura | 65 |
| 3.3.2 | Conformação..... | 66 |
| 3.3.3 | Queima..... | 66 |
| 3.4 | Caracterização das Amostras Após Queima | 66 |
| 3.4.1 | Resistência Mecânica à Flexão (RMF)..... | 66 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.4.2 | Densidade e Porosidade Aparentes e Absorção de Água | 67 |
| 3.4.3 | Retração Linear de Queima (RLQ) | 68 |
| 3.4.4 | Resistência à Abrasão Profunda | 68 |
| 3.4.5 | Determinação da Deformação Piroplástica..... | 69 |
| 3.4.6 | Análise Térmica Diferencial | 70 |
| 3.4.7 | Análise Dilatométrica | 70 |
| 3.4.8 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 71 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 73 |
| 4.1 | Caulim | 73 |
| 4.2 | Feldspato..... | 77 |
| 4.3 | Argila São Simão..... | 81 |
| 4.4 | Fluxo..... | 86 |
| 4.5 | Quartzo..... | 91 |
| 4.6 | Talco..... | 95 |
| 4.7 | Análises Químicas e Dilatação Térmica das Matérias-primas..... | 99 |
| 4.8 | Composição teórica..... | 101 |
| 4.9 | Composição PCR..... | 105 |
| 4.10 | Composição 50% fluxo – 50% feldspato | 108 |
| 4.11 | Composição 100% fluxo..... | 112 |
| 4.12 | Composição NF..... | 115 |
| 4.13 | Resultados Comparativos para as Diferentes Composições..... | 119 |
| 4.14 | Equilíbrio de Fases..... | 127 |
| 4.14.1 | Indicação das Composições | 128 |
| 4.14.2 | Formulação de Misturas: Substituição do Feldspato pelo Fluxo | 130 |
| 4.14.3 | Comportamento dos fundentes..... | 131 |
| 4.14.4 | Comportamento das misturas com fundentes | 132 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 137 |
| 6 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 139 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 141 |
| | APÊNDICE A | 147 |
| | Resistência Mecânica a Seco das Composições Estudadas | 147 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura | 6 |
| Tabela 2.2 – Especificações para o grês porcelanato segundo a norma internacional ISO 13006. | 10 |
| Tabela 2.3 – Principais países produtores de grês porcelanato | 11 |
| Tabela 2.4 – Análise química de massas de grês porcelanato italiano (valores médios em porcentagem em peso). | 13 |
| Tabela 2.5 – Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima | 22 |
| Tabela 2.6 - Comparação entre os atributos envolvidos nos mecanismos do estágio intermediário..... | 44 |
| Tabela 3.1 – Origem das matérias-primas utilizadas na realização do trabalho | 59 |
| Tabela 3.2 – Composições estudadas e matérias-primas empregadas..... | 65 |
| Tabela 4.1 – Características físicas do caulim..... | 73 |
| Tabela 4.2 – Características físicas do feldspato..... | 77 |
| Tabela 4.3 – Características físicas da argila São Simão..... | 82 |
| Tabela 4. 4 – Características físicas do fluxo..... | 86 |
| Tabela 4.5 – Características físicas do quartzo. | 91 |
| Tabela 4.6 – Características físicas do talco..... | 95 |
| Tabela 4.7 – Análise química das matérias-primas utilizadas (% em peso). ... | 99 |
| Tabela 4.8 – Resultados corrigidos (para 100% em peso) dos principais óxidos constituintes das matérias-primas utilizadas e do produto comercial referência..... | 100 |
| Tabela 4.9 - Coeficientes de dilatação térmica de todas as matérias-primas empregadas..... | 101 |
| Tabela 4.10 – Características físicas da composição teórica..... | 101 |
| Tabela 4.11 – Características físicas da composição PCR..... | 105 |
| Tabela 4.12 – Características físicas da composição 50% fluxo-50% feldspato. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.13 – Características físicas da composição 100% fluxo..... | 112 |
| Tabela 4.14 – Características físicas da composição NF..... | 116 |
| Tabela 4.15 – Valores exigidos pela norma ISO 13006 / NBR 13818 para placas cerâmicas para revestimento pertencentes ao grupo B1a (prensado) | 123 |
| Tabela 4.16 – Coeficientes de dilatação térmica das composições estudadas e de produto industrializado. | 124 |
| Tabela 4.17 - Valores do ângulo de deformação pirop lástica e respectivos valores de absorção de água para amostras das composições estudadas..... | 125 |
| Tabela 4.18 - Volume de material removido após ensaio da determinação da abrasão profunda (produtos não esmaltados) para as composições estudadas..... | 126 |
| Tabela 4.19 - Quantidades aproximadas de fase líquida no início da fusão. . | 134 |
| Tabela 4.20 - Resultado obtido pelo método de Rietveld para a composição NF. | 135 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1– Fluxograma do processo produtivo do grês porcelanato | 17 |
| Figura 2.2 – Curva de queima típica de fabricação de grês porcelanato | 24 |
| Figura 2.3 – Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros | 27 |
| Figura 2.4 – Diagrama esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida envolvendo mistura de pós, os quais formam um líquido não-reativo no aquecimento, permitindo rearranjo das partículas e densificação por solução-reprecipitação e sinterização do esqueleto sólido | 29 |
| Figura 2.5 – Formação de pescoço entre partículas densamente empacotadas durante a sinterização | 33 |
| Figura 2.6 – Representação geométrica das condições de equilíbrio sólido- líquido-vapor para situações de bom molhamento e pobre molhamento | 34 |
| Figura 2.7 – Micrografia eletrônica de varredura de uma ponte de líquido entre partículas sólidas associadas com um líquido molhante durante o estágio inicial da sinterização por fluxo viscoso. | 35 |
| Figura 2.8 – Efeito dos dois extremos de ângulo de contato, onde (a) corresponde ao bom molhamento e a um baixo ângulo de contato, que provoca atração entre as partículas; (b) corresponde ao pobre molhamento a partir de um elevado ângulo de contato, que leva à separação | 36 |
| Figura 2.9 – Diagrama esquemático da eliminação de poros via acomodação de grãos por meio de solução-reprecipitação. Densificação ocorre pela eliminação dos menores grãos e sua precipitação preferencial nos grãos maiores, que permite o preenchimento dos poros remanescentes pelo líquido | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.10 – Esquemas dos possíveis mecanismos de acomodação de grãos e simultâneo crescimento de grão, durante o estágio intermediário: (a) achatamento dos contatos; (b) dissolução dos grãos finos; (c) difusão via estado sólido | 43 |
| Figura 2.11 – Etapas que levam ao crescimento de grãos por coalescência de grãos pequenos e grandes com um contorno de grão curvo [29]. | 44 |
| Figura 2.12 – Preenchimento do poro durante crescimento de grão. Um grande poro é estável até que o crescimento de grão aumentar o raio do menisco | 45 |
| Figura 3.1 – Ilustração do método utilizado para a determinação do ângulo de deformação pirop lástica para as composições estudadas. | 69 |
| Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de obtenção, mistura e caracterização das matérias-primas e das composições utilizadas no projeto de pesquisa. | 72 |
| Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da matéria-prima caulim. | 74 |
| Figura 4.2 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de caulim. | 74 |
| Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima caulim utilizada: (A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X). | 75 |
| Figura 4.4 – Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima caulim. | 75 |
| Figura 4.5 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para a matéria-prima caulim. | 76 |
| Figura 4.6 – Curvas de: (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima caulim. .. | 76 |
| Figura 4.7 – Difratoograma de raios X da matéria-prima feldspato. | 78 |
| Figura 4.8 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de feldspato. | 78 |
| Figura 4.9 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima feldspato utilizada: (A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X). | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.10- Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima feldspato. | 79 |
| Figura 4.11 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o feldspato. | 80 |
| Figura 4.12 – Curvas de (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima feldspato. | 80 |
| Figura 4.13 – Difratoograma de raios X da matéria-prima argila São Simão. | 82 |
| Figura 4.14 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó de argila São Simão. | 83 |
| Figura 4.15 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima argila São Simão utilizada: | 83 |
| Figura 4.16 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima argila São Simão. | 84 |
| Figura 4.17 - Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para a argila São Simão. | 85 |
| Figura 4.18 – Curvas de: (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima argila São Simão. | 85 |
| Figura 4.19 – Difratoograma de raios X mostrando o aspecto vítreo do espectro do pó da matéria-prima fluxo. | 87 |
| Figura 4.20 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da matéria-prima fluxo. | 87 |
| Figura 4.21 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima fluxo utilizada. (A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X). | 88 |
| Figura 4.22 - Curva obtida por meio do ensaio de análise térmica diferencial para a matéria-prima fluxo. | 88 |
| Figura 4.23 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura da matéria-prima fluxo. | 89 |
| Figura 4.24 – Curvas de (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima fluxo. | 89 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima fluxo sinterizada: | 90 |
| Figura 4.26 – Difratoograma de raios X da matéria-prima quartzo..... | 92 |
| Figura 4.27 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da matéria-prima quartzo. | 92 |
| Figura 4.28 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima quartzo utilizada: (A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X)..... | 93 |
| Figura 4.29 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para o quartzo. | 93 |
| Figura 4.30 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o quartzo. | 94 |
| Figura 4.31 – Curvas de: (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima quartzo.. | 94 |
| Figura 4.32 – Difratoograma de raios X da matéria-prima talco. | 96 |
| Figura 4.33 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da matéria-prima talco..... | 96 |
| Figura 4.34 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima talco utilizada: (A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X)..... | 97 |
| Figura 4.35 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima talco..... | 97 |
| Figura 4.36 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o talco. | 98 |
| Figura 4.37 – Curvas de: (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o talco. | 98 |
| Figura 4.38 - Curvas de dilatação térmica de todas as matérias-primas utilizadas nas composições de porcelanato estudadas..... | 100 |
| Figura 4.39 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da composição teórica. | 102 |
| Figura 4.40 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição teórica. | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.41 – Difratoograma de raios X para a composição teórica. | 103 |
| Figura 4.42 – Curva de gresificação da composição teórica..... | 104 |
| Figura 4.43 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) das amostras da composição teórica. | 104 |
| Figura 4.44 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da composição PCR. | 106 |
| Figura 4.45 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição PCR. | 106 |
| Figura 4.46 – Difratoograma de raios X para a composição PCR..... | 107 |
| Figura 4.47 – Curva de gresificação da composição PCR..... | 107 |
| Figura 4.48 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) da composição PCR. | 108 |
| Figura 4.49 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da composição 50% fluxo – 50% feldspato. | 109 |
| Figura 4.50 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição 50% fluxo – 50% feldspato. | 110 |
| Figura 4.51 – Difratoograma de raios X para a composição 50% fluxo–50% feldspato. | 110 |
| Figura 4.52 – Curva de gresificação da composição 50% fluxo – 50% feldspato. | 111 |
| Figura 4.53 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (5000x) da composição 50% fluxo – 50% feldspato. | 111 |
| Figura 4.54 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para o pó da composição 100% fluxo. | 113 |
| Figura 4.55 - Curva obtida por análise térmica diferencial para a composição 100% fluxo | 113 |
| Figura 4.56 – Difratoograma de raios X para a composição 100% fluxo. | 114 |
| Figura 4.57 – Curva de gresificação da composição 100% fluxo..... | 114 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.58 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (2000x) das amostras da composição 100% fluxo. | 115 |
| Figura 4.59 – Curva de distribuição de tamanho de partículas da composição NF. | 116 |
| Figura 4.60 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição NF | 117 |
| Figura 4.61 – Difratoograma de raios X para a composição NF..... | 117 |
| Figura 4.62 – Curva de gresificação da composição NF. | 118 |
| Figura 4.63 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) das amostras da composição NF. | 118 |
| Figura 4.64 – Difratoograma de raios X para a amostra comercial. | 119 |
| Figura 4.65 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (16000x) de produto industrializado. | 119 |
| Figura 4.66 – Curvas de variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas. | 120 |
| Figura 4.67 – Curvas de variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas. | 121 |
| Figura 4.68 – Curvas de variação da carga de ruptura em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas. | 122 |
| Figura 4.69 – Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas..... | 122 |
| Figura 4.70 – Curvas de dilatação térmicas das composições estudadas e de produto industrializado. | 124 |
| Figura 4.71 – Amostras das composições estudadas, após a realização do ensaio de deformação pirolástica..... | 125 |
| Figura 4.72 - Amostras das composições estudadas, após realização do ensaio de determinação da resistência à abrasão profunda..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.73 - Localização das composições de matérias-primas e misturas no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, considerando ou ignorando a contribuição dos óxidos alcalino-terrosos para o teor de fundentes. | 129 |
| Figura 4.74 - Localização no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, das composições das misturas (teórica e produto industrial) no interior dos triângulos definidos pelas matérias-primas (feldspato, argila São Simão+caulim e talco+quartzo e fluxo, argila São Simão+caulim e talco+quartzo). | 130 |
| Figura 4.75 – Mudança de localização, no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, da composição teórica à medida que o feldspato vai sendo substituído pelo fluxo (NF=composição sem feldspato e com teor de fluxo ajustado)..... | 131 |
| Figura 4.76 - Localização, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, do feldspato e do fluxo..... | 132 |
| Figura 4.77 - Localização, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, das composições estudadas. | 133 |
| Figura 4.78 - Localização, no triângulo de compatibilidade $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$. $\text{Al}_2\text{O}_3.6 \text{SiO}_2$, das composições em estudo, mostrando as alavancas que permitem calcular a quantidade de fase líquida no início da fusão..... | 134 |
| Figura A.1 - Carga de ruptura determinada para amostras secas das composições estudadas | 147 |
| Figura A.2 – Módulo de resistência à flexão para as amostras secas das composições estudadas..... | 148 |

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------|---|
| A | distância entre plano e extremidade da amostra |
| AA | absorção de água |
| ATD | análise térmica diferencial |
| B | largura do corpo de prova |
| BET | método de medida de área superficial específica (Brunauer, Elmmet e Teller) |
| C | distância deformada |
| C_{cav} | comprimento da cavidade |
| Cdt | coeficiente de dilatação térmica |
| D | distância interplanar |
| D | diâmetro do disco rotativo |
| DA | densidade aparente |
| DRX | difratometria de raios X |
| E | espessura do disco rotativo |
| EDS | espectroscopia dispersiva de energia por raios X |
| H | largura (espessura) do corpo de prova |
| I/I_0 | intensidade relativa da luz transmitida |
| L | distância entre os apoios |
| L_0 | comprimento do corpo seco |
| L_1 | comprimento final do corpo queimado |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| M_I | massa da amostra imersa |
| M_S | massa da amostra seca |
| UM | massa da amostra úmida |
| N | número inteiro correspondendo à ordem de difração |
| P | carga de ruptura |
| PA | porosidade aparente |
| PCR | produto comercial reproduzido |
| PF | perda ao fogo |
| RLQ | retração linear de queima |

| | |
|------------|---|
| RMF | resistência mecânica à flexão |
| V | volume de material removido |
| α | ângulo de deformação pirolástica |
| AI/L_0 | retração linear |
| ΔT | variação de temperatura |
| λ | comprimento de onda do feixe raios X |
| θ | ângulo de contato (molhamento) |
| φ | ângulo correspondente ao centro do disco até a cavidade |
| ϕ | ângulo de incidência |
| γ | energia superficial |
| π | 3,1416 |

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos tipos de placas cerâmicas para revestimento produzidas mundialmente, a tipologia grês porcelanato tem se destacado, devido às suas propriedades técnicas e sua semelhança com pedras naturais.

De maneira geral, as massas para grês são elaboradas com altos conteúdos de argilas (normalmente misturas de argilas fundentes e argilas refratárias) e baixos conteúdos de feldspatos. A queima é realizada em fornos a rolos convencionais, com temperaturas máximas ao redor de 1150 °C, em ciclos de cerca de 25-45 minutos, resultando em materiais cerâmicos formados por mulita (formada a partir da caulinita das argilas), quartzo (que atua como inerte), feldspatos residuais e vidro (procedente da fusão e posterior vitrificação de parte do componente argiloso e de parte do feldspato).

Com o objetivo de diminuir a porosidade do produto acabado, a indústria cerâmica desenvolveu os revestimentos de grês porcelanato, cuja baixa porosidade aberta permite o uso em exteriores, além das conseqüentes melhorias nas propriedades de resistência mecânica. De forma simplificada, as massas para grês porcelanato são elaboradas com menores proporções de material argiloso, mas com um aumento considerável dos conteúdos em feldspatos e, freqüentemente, com a incorporação de caulim. Com essa nova formulação, baixa porosidade é obtida ao redor de 1200 °C, em ciclos de queima de 45-60 minutos.

Em função da porosidade aberta podem-se distinguir dois tipos de materiais cerâmicos de revestimento: grês (com absorção de água superior a 0,5%) e grês porcelanato (com absorção de água inferior a 0,5%). As matérias-primas utilizadas nas respectivas formulações de massas são semelhantes, mas em proporções notadamente diferentes e, principalmente, diferentes ciclos de queima.

Os requisitos referentes ao grês porcelanato são: alto grau de brancura, bom desenvolvimento da cor, alta resistência mecânica e alta resistência a manchas e ao congelamento.

A obtenção desses objetivos está basicamente relacionada à produção da microestrutura apropriada no revestimento queimado. Essa microestrutura deve ser caracterizada por ser livre ou praticamente livre de porosidade aparente, com a mínima porosidade fechada e com pequenos poros perfeitamente isolados. A fração sólida, que consiste de uma matriz vítrea (que assegura a redução da porosidade, em um ciclo de queima rápido com temperaturas relativamente baixas), deve conter material para reforço suficiente (fase cristalina) para aumentar as propriedades da matriz.

Durante a queima, entre outras transformações, ocorre a densificação do revestimento, que neste caso ocorre por um mecanismo de sinterização por meio de uma fase líquida viscosa. Nesse mecanismo, a viscosidade da fase líquida tem um papel decisivo na determinação da taxa de densificação do processo, da dissolução da fase cristalina e da devitrificação de novas fases. Ao aumentar a temperatura de queima, a porosidade diminui e ocorre o crescimento do tamanho dos poros como resultado da eliminação progressiva dos poros menores. Em temperaturas mais altas, a proporção da fase líquida aumenta enquanto a viscosidade diminui, impossibilitando a remoção dos poros com tamanhos maiores. Com o avanço da sinterização, o sistema de poros inicialmente comunicantes perde a conexão, e a porosidade fechada começa a se formar. Em temperaturas mais altas, a porosidade aparente desaparece.

Considerando a escassez de material na literatura técnico-científica sobre estudos de metodologias para definição de formulações em revestimentos cerâmicos, e pelo fato de trabalhos recentes sobre formulações para grês porcelanato apontarem a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a influência das características dos constituintes das massas nas características finais, elaborou-se este projeto.

Diversos estudos apontam para uma provável insuficiência do setor mineiro em atender a demanda futura por fundentes, sendo quase certo um aumento no volume de importação desta matéria-prima em curto prazo. Este quadro tende a se agravar com a instalação de novas fábricas de grês porcelanato.

Um ponto de importância neste trabalho foi o estudo do mecanismo de sinterização por fluxo viscoso. O feldspato propicia uma sinterização por meio da formação de um líquido reativo. Na substituição dessa matéria prima por uma fase vítrea pré-obtida, há o surgimento de fluxo viscoso, observado durante a queima de vidrados e partículas vítreas.

Desse modo, o conhecimento do desenvolvimento microestrutural com o acompanhamento da formação de fases (a partir da transformação de cada matéria prima) durante a etapa de queima do grês porcelanato, aliado à observação da influência da fase vítrea (sinterização por fluxo viscoso), poderão contribuir para a possibilidade de substituição de matérias primas fundentes do tipo feldspato por outras fontes de álcalis.

Neste âmbito, o presente projeto buscou estudar as matérias-primas que compõem o produto grês porcelanato e a substituição do feldspato por uma fase vítrea previamente obtida.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico

A indústria de revestimentos cerâmicos, cuja produção mundial segue uma tendência crescente e já ultrapassou cerca de 3,0 bilhões de metros quadrados por ano, vem sofrendo uma evolução tecnológica, o que tem permitido uma expansão cada vez maior no emprego desses materiais em vários tipos de edificações [1].

A produção mundial de revestimentos cerâmicos apresenta uma concentração acentuada em cinco países: Itália, China, Espanha, Brasil e Turquia, os quais respondem por cerca de 60% desta produção [2].

No ano de 2000, a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos registrou um aumento na capacidade instalada de 9,1%, atingindo 536,7 milhões de m², dos quais foram produzidos 452,7 milhões de m², volume superior em 5,6 % sobre o ano anterior.

O Brasil desponta como o 3^o maior produtor e 4^o exportador mundial. O volume de exportação brasileiro é baixo, ou seja, o Brasil exporta pouco mais de 10% de sua produção, enquanto a Itália e Espanha exportam 64 e 49%, respectivamente.

Aliadas ao aumento de produção, novas tecnologias vêm sendo constantemente empregadas na fabricação de revestimentos cerâmicos.

2.2 Grês Porcelanato

As inovações tecnológicas que ocorreram nos últimos anos, especialmente em relação aos ciclos rápidos de queima, bem como o desenvolvimento de técnicas mais aprimoradas de decoração, permitiram uma redução no preço de fabricação dos revestimentos cerâmicos, fazendo com que chegassem a mercados consumidores inacessíveis e agregassem novos efeitos estéticos aos produtos, ampliando seu leque de aplicações [3].

Este aumento na competitividade do produto fez com que, ao longo dos últimos anos, a produção de revestimentos cerâmicos aumentasse em um ritmo bastante acelerado entre os principais produtores mundiais, superando em muito o ritmo de crescimento da economia mundial [4].

Com o contínuo desenvolvimento da tecnologia aplicada na indústria cerâmica, como a possibilidade da implantação da queima rápida e da utilização de fornos a rolo, surgiu um produto que representa a tendência dos anos 2000: o grês porcelanato [5].

Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados segundo sua absorção de água, como grês porcelanato, grês, semi-grês, semi-poroso e poroso (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo as características de absorção de água e resistência à ruptura [6].

| Produto | ISO 13006 | Absorção de água (%) | Módulo de resistência (N/mm²) | Carga de ruptura (N) |
|---------------------|----------------------|-------------------------------------|---|---------------------------------|
| Grês Porcelanato | Bla | 0 a 0.5 | ≥ 35 | ≥ 1300 |
| Grês | Blb | 0.5 a 3 | ≥ 30 | ≥ 1100 |
| Semi-grês | BIIa | 3 a 6 | ≥ 22 | ≥ 1000 |
| Semi-poroso | BIIb | 6 a 10 | ≥ 18 | ≥ 800 |
| Poroso | BIII | >10 | ≥ 15 | ≥ 600 |

Como os revestimentos cerâmicos são de fácil limpeza e apresentam alta durabilidade da superfície, estes geralmente possuem uma maior vida útil, o que representa uma grande vantagem, quando comparado aos demais tipos de revestimentos concorrentes (revestimentos de madeira, de rochas ornamentais, de concreto, dentre outros). Uma outra característica dos revestimentos cerâmicos, que resulta em mais uma vantagem em relação aos seus concorrentes, é a possibilidade de se produzir peças com maior tamanho, o que favorece a rapidez de colocação e obtenção de um melhor efeito estético.

Grês porcelanato é a denominação dada para as placas do tipo Bla (absorção de água menor que 0,5%) e é reconhecidamente obtido a partir de uma mistura de matérias-primas (caulim, quartzo, feldspato, argila plástica e, em alguns casos, talco) de queima branca.

Porcelanatos, muitas vezes, são referidos na literatura como grês porcelânico. Essa denominação derivou das seguintes terminologias:

“Grês”, que indica um material com estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea; “Porcelânico”, que se refere à similaridade existente entre algumas características técnicas do produto como a porcelana [7].

O grês porcelanato é um produto muito empregado como revestimento, pois une características de cores claras, baixa absorção de água, resistência mecânica e à abrasão elevadas, resistência ao gelo, aos ácidos e aos álcalis.

Esse tipo de produto possui uma inovação, quando comparado com os revestimentos tradicionais: o processo de polimento e as avançadas técnicas de decoração [5].

O grês porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra de São Tomé, e outras [5]. Suas principais características são:

- maior resistência química: adequado ao uso em laboratórios e indústrias;
- impermeabilidade: maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e, em casos de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas;
- maior resistência à abrasão: recomendável para áreas de tráfego intenso;
- uniformidade de cores na peça e entre peças: efeito estético;
- mais leves, de menor espessura e maior resistência mecânica do que as pedras naturais: resultando em transporte e manuseio mais fáceis.

Devido ao alto nível de qualidade das matérias-primas que compõem o grês porcelanato, elevado grau de moagem, alto teor de fundentes e alta força de compactação, o processo de fabricação resulta em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico (resistências mecânica, química e ao gelo) [1].

Existem três tipologias de grês porcelanato: natural, que corresponde à versão mais rústica do produto; o esmaltado, onde é aplicada uma camada de vidro sobre a peça, de modo semelhante aos revestimentos cerâmicos tradicionais; e o grês porcelanato polido, que corresponde ao produto de superfície lisa e brilhante, em decorrência da realização de operações de polimento superficial. O tipo não esmaltado (grês porcelanato técnico) geralmente apresenta uma absorção de água inferior a 0,1%. Os produtos esmaltados apresentam valores inferiores a 0,5%.

Geralmente, na fabricação desses produtos são empregadas argilas de queima branca (presença mínima de óxido de ferro - Fe_2O_3 - em sua composição) [3]. Além desses tipos de grês porcelanato, existem ainda as tipologias grês porcelanato vermelho, para indicar que a peça do produto foi feita com argila com grande teor de óxido de ferro e que, por isso, possui uma cor vermelho fogo e, mais recentemente, revestimento cerâmico semi-técnico para definir, embora de forma não precisa, o produto que, por várias razões, não alcança os níveis de desempenho do revestimento porcelanato técnico [8].

O produto de base (proposto em vários formatos) apresenta características mecânicas elevadas e peculiares, tais como resistência à abrasão superficial (ou abrasão profunda para os produtos não esmaltados), dureza, resistência a choques, entre outros. Além disso, a mistura de determinados componentes (óxidos) à massa base como pós e grânulos coloridos permitiu a obtenção de produtos acabados de notável aspecto estético.

Assim, o grês porcelanato conquistou um espaço de mercado adicional em alternativa aos materiais naturais, oferecendo conjuntamente as características já evidenciadas, além de melhores aspectos de praticidade de assentamento [9].

Entre as características técnicas do grês porcelanato, a mais importante é, seguramente, a resistência ao desgaste. Também merecem destaque os baixos valores de absorção de água, alta resistência mecânica, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento, a resistência à compressão, o isolamento de descargas elétricas estáticas (o que faz deste material um componente insubstituível na pavimentação de centros de cálculos, salas de operação, entre outros), se obtido pela adição de óxidos semicondutores, e o ótimo grau de higiene dos pavimentos [9].

Por outro lado, o grês porcelanato apresenta também importante características estéticas e, portanto, ocupando espaço de emprego como, por exemplo, no setor comercial de tráfego intenso, sem perder as características técnicas.

O grês porcelanato pode ainda ser convenientemente sujeito a um processo de polimento superficial (remoção de alguns décimos de milímetros de material da superfície da peça cerâmica) que realça notavelmente o aspecto estético, sem modificar em modo considerável as características mecânicas e aumentando as possibilidades de utilização [9]. O processo de polimento pode diminuir a resistência ao manchamento e aumentar a susceptibilidade ao risco das placas cerâmicas.

De acordo com a norma ISO 13006 [10], o grês porcelanato é classificado como revestimento cerâmico para piso e parede produzido por prensagem a seco ou extrusão com valor de absorção de água inferior a 0,5% (medido de acordo com o procedimento de ensaio descrito na norma ISO 10545 [11]).

Conforme esta descrição, o grês porcelanato é classificado como grupo de absorção Bla (absorção de água inferior a 0,5%).

Além disso, a Norma salienta que, dentre suas características técnicas, o grês porcelanato possui alta resistência mecânica e alta resistência ao gelo. Sendo assim, a terminologia de grês porcelanato engloba produtos não esmaltados e esmaltados [1].

Na Tabela 2.2 são apresentadas as especificações para o grês porcelanato (grupo Bla, ou seja, absorção de água inferior a 0,5%), segundo a norma ISO 13006.

Tabela 2.2 – Especificações para o grês porcelanato segundo a norma internacional ISO 13006.

| Características Técnicas | Especificações da Norma ISO 13006 | |
|---|-----------------------------------|----------------|
| | Esmaltado | Não esmaltado |
| Largura e comprimento (%) | ±0,5 | ±0,5 |
| Espessura (%) | ±5,0 | ±5,0 |
| Retitude de lados (%) | ±0,5 | ±0,5 |
| Ortogonalidade (%) | ±0,6 | ±0,6 |
| Planaridade (%) | ±0,5 | ±0,5 |
| Curvatura central | ±0,5 | ±0,5 |
| Curvatura lateral | ±0,5 | ±0,5 |
| Empeno | ±0,5 | ±0,5 |
| Absorção de água (%) | ≤0,5 | ≤0,5 |
| Resistência à flexão (N/mm ²) | ≥35 | ≥35 |
| Carga de ruptura (N) para e ≥ 7,5 mm * | ≥1300 | ≥1300 |
| Carga de ruptura (N) para e < 7,5 mm * | ≥700 | ≥700 |
| Resistência à abrasão profunda (mm ³) | - | Máx 175 |
| Resistência à abrasão superficial (PEI) | A declarar | - |
| Resistência ao gelo | Exigida | Exigida |
| 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 | Máx. Classe GB | Máx. Classe UB |
| Resistência ao manchamento | ≥ Classe 3 | A declarar |

* Onde e é a espessura

O panorama atual das indústrias nacionais que produzem grês porcelanato está baseado na transferência da tecnologia européia, tanto em equipamentos como em formulações. A “nacionalização” destas formulações nem sempre é bem sucedida com nossas matérias-primas.

Além disso, os métodos empregados para as adaptações destas formulações são, com freqüência, baseados na tentativa e erro, com pouco investimento no planejamento e tratamento estatístico dos ensaios e, conseqüentes perdas de tempo, energia e material [12].

A capacidade instalada no Brasil para a produção de grês porcelanato é de 1,29 milhões de m²/mês, mas a produção nacional atual de grês porcelanato é de apenas 765 mil m²/mês (dados de setembro de 2001) [13].

Na Tabela 2.3 são mostrados os principais produtores de grês porcelanato no mundo.

Tabela 2.3 – Principais países produtores de grês porcelanato [9,14].

| Países Produtores | Número de Empresas em 1998 | Número de Empresas em 2000 |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Itália | > 30 | 105 |
| China | > 30 | 83 |
| Taiwan | > 20 | 22 |
| Espanha | > 04 | 17 |
| Malásia | > 05 | 08 |
| França e Alemanha | > 07 | 07 |
| Indonésia | > 04 | 06 |
| Tailândia e Índia | > 04 | 05 |
| Brasil | < 04 | 04 |

O grês porcelanato apresenta uma vasta gama de aplicações em ambientes externos, internos, rústicos ou sofisticados. A variedade de produtos leva a várias possibilidades de decorações, que podem ser classificadas de acordo com a etapa do processo em que se origina, em:

a) Associados à fase de preparação do pó atomizado, geralmente por meio da adição de pigmentos corantes à massa;

b) Associados à fase de prensagem, onde se destacam a mistura de pós coloridos durante a alimentação da prensa e o duplo carregamento;

c) Associados à linha de esmaltação, onde se destacam a aplicação de sais solúveis de íons cromóforos (Fe, Cr, Co, Mn, entre outros), que pode ser feita por várias técnicas, sendo as de decoração serigráfica, aerográfica, pulverização e esmaltação as mais comuns.

Evidentemente, existem produtos em que o efeito final é obtido por meio da utilização combinada de duas ou mais técnicas [15].

2.3 Características Físico-Químicas das Matérias-Primas

Não existe uma matéria-prima natural para a produção de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato que, sozinha, apresente todas as características necessárias para uma boa formulação (boa fundência, estabilidade dimensional, cor de queima, entre outras características). Por isso, é sempre necessário preparar uma mistura de vários componentes. Após a seleção das matérias-primas a serem utilizadas, é fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações para se manter a qualidade do produto, a fim de se evitar variações de tonalidade e na fundência da composição resultantes da variação das propriedades das argilas utilizadas [5].

Na Tabela 2.4 é apresentada a análise química de três composições italianas de grês porcelanato.

Tabela 2.4 – Análise química de massas de grês porcelanato italiano
(valores médios em porcentagem em peso) [5].

| Óxido | Composição 1 | Composição 2 | Composição 3 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO ₂ | 65,30 | 66,95 | 64,71 |
| Al ₂ O ₃ | 23,10 | 23,51 | 24,23 |
| TiO ₂ | 0,40 | 0,15 | 0,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,50 | 0,49 | 0,47 |
| CaO | 0,29 | 0,55 | 0,16 |
| MgO | 0,59 | 0,29 | 0,02 |
| K ₂ O | 1,14 | 0,55 | 1,57 |
| Na ₂ O | 3,43 | 3,35 | 3,03 |
| PF | 4,88 | 4,16 | 5,58 |
| Total | 99,63 | 100,00 | 99,92 |

As misturas de matérias-primas utilizadas em sua fabricação caracterizam-se por serem compostas, geralmente, por uma porcentagem variável (30-50% em peso) de caulim e/ou argilas íltico-cauliníticas, e uma proporção similar à anterior de feldspatos sódico-potássicos. Ambas matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro (Fe₂O₃), já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colori-las depende diretamente da brancura do produto queimado [16].

Além dessas matérias-primas, existem outros componentes minoritários que nem sempre são utilizados e que são introduzidos na massa para modificar suas características. Dentro deste grupo, encontram-se as matérias-primas que aumentam a fusibilidade da massa, aquelas que dão cor, entre outras características [17].

As matérias-primas argilosas conferem plasticidade à massa, enquanto que aquelas complementares, não plásticas, caracterizadas por minerais fundentes e aqueles predominantemente refratários, são responsáveis, em linhas gerais, pela densificação e resistência mecânica do material, respectivamente [9].

À primeira família pertencem os minerais argilosos de natureza ílítico-caulinítica ou montmorilonítica, os quais apresentam características plástica com relação à própria estrutura mineralógica e à distribuição de tamanho das partículas. Os minerais fundentes são representados por feldspatos e feldspatóides, talco e outros. As matérias-primas mais refratárias, com função estrutural, são o quartzo e quartzitos em geral [9].

De todos os componentes é necessária uma baixa concentração de óxidos corantes como Fe_2O_3 e TiO_2 , para evitar contaminações cromáticas na massa.

2.3.1 Argilas

As matérias-primas argilosas, cuja característica comum é a plasticidade característica, que se expressa em um consistente aumento da resistência mecânica nas amostras, na passagem da amostra do estado verde para o estado seco [18].

Nas massas cerâmicas para grês porcelanato desenvolvem uma série de funções que podem ser assim resumidas:

- conferir uma coloração clara na queima, para dar um efeito estético que agrade ao mercado consumidor;
- conferir características ligantes e plasticidade à massa cerâmica;
- apresentar propriedades reológicas facilitando a fluidez;
- conferir, com as próprias características fundentes, uma boa densidade na queima;
- apresentar características mecânicas satisfatórias nos queimados.

Para o grês porcelanato são utilizadas, freqüentemente misturadas entre si, argilas relativamente pouco plásticas, ricas em caulinita, ou argilas particularmente plásticas, mais ricas em minerais argilosos como illita, montmorilonita [18].

2.3.2 Caulim

Além de conferir brancura à massa, a caulinita é um portador fundamental do óxido de alumínio (Al_2O_3) que, durante a fase de vitrificação da massa cerâmica, torna-se um regulador do equilíbrio das reações. De fato, a alumina pode tomar parte na formação de uma fase vítrea do tipo sílico-aluminosa em associação com elementos alcalinos fundentes, ou também a encontrarmos predominantemente, no final da queima, como mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que, pela sua estrutura funciona como um “esqueleto” aos produtos obtidos, contribuindo para o aumento da resistência mecânica [17].

2.3.3 Quartzo

Nas massas cerâmicas gresificadas (baixa absorção de água), a adição de quartzo tem a função de equilibrar as relações entre SiO_2 e alumina para favorecer a formação de mulita durante a queima, que aumenta a resistência mecânica das peças e mantém um esqueleto silicoso na massa quando, por efeito do aumento da temperatura, os outros componentes: argilas, caulins e feldspatos, amolecem [18].

Além disso, é um importante regulador da retração e das deformações na queima quando forma uma estrutura de grãos que são pouco atacados pela massa circundante.

2.3.4 Talco

O talco é empregado em massas cerâmicas em quantidades variáveis até 4% para aumentar a fusibilidade, graças à formação de um eutético entre o talco e o feldspato.

A introdução do talco nas massas cerâmicas conduz aos seguintes melhoramentos [18]: *i)* na resistência às manchas; *ii)* melhora o módulo de ruptura à flexão; *iii)* favorece as operações de polimento quando a microporosidade é mínima; *iv)* baixa o coeficiente de dilatação térmica; *v)* favorece o aumento da brancura quando em presença de zircônio (ZrO_2).

2.3.5 Feldspato

Para a formação de uma massa básica de grês porcelanato é necessário um alto teor de álcalis – óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos – que proporcionam à fase líquida formada durante a etapa de queima as propriedades adequadas à obtenção do produto. Os minerais mais utilizados pela indústria cerâmica como fonte de álcalis são [3]: feldspato, feldspatóides, mica muscovita, agalmatolito.

Os feldspatos representam o grupo mineralógico mais abundante na crosta terrestre, participando da composição de diversas rochas. São aluminossilicatos de potássio (ortoclásio) – $(K_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$; de sódio (albita) – $(Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2)$; de cálcio (anortita) – $(CaO.Al_2O_3.2SiO_2)$ e bário (celsiana)– $(BaO.Al_2O_3.2SiO_2)$, sendo os dois últimos com ocorrência menos freqüente.

Entretanto, são raros os depósitos onde se podem encontrar estes minerais com alto grau de pureza, sendo mais comum sua ocorrência na forma de soluções sólidas contendo frações de ortoclásio, albita e ainda anortita [19].

Apesar de sua abundância, a exploração comercial do feldspato se dá a partir de um número bastante reduzido de formações rochosas, dentre as quais se destacam formações de pegmatito e rochas sedimentares dendríticas [3].

Os feldspatos, como dito anteriormente, desempenham o papel de fundentes já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças de grês porcelanato, conferindo-lhes as propriedades desejadas [20].

Os feldspatos desenvolvem um papel fundamental nas massas cerâmicas de grês porcelanato. De fato, deve-se a estes minerais a elevada gresificação e a alta resistência mecânica, quando comparadas com um revestimento cerâmico de composição tradicional, que registram os produtos no final da queima. O comportamento cerâmico mais característico dos minerais feldspáticos é a notável fusibilidade e a formação, com os outros elementos presentes, de eutéticos que possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente baixas. A redução da porosidade é atribuída a autovitrificação dos feldspatos e das argilas [7].

2.4 Ciclo Tecnológico

A seguir, é apresentado um fluxograma ilustrativo do processo de fabricação do grês porcelanato (Figura 2.1):

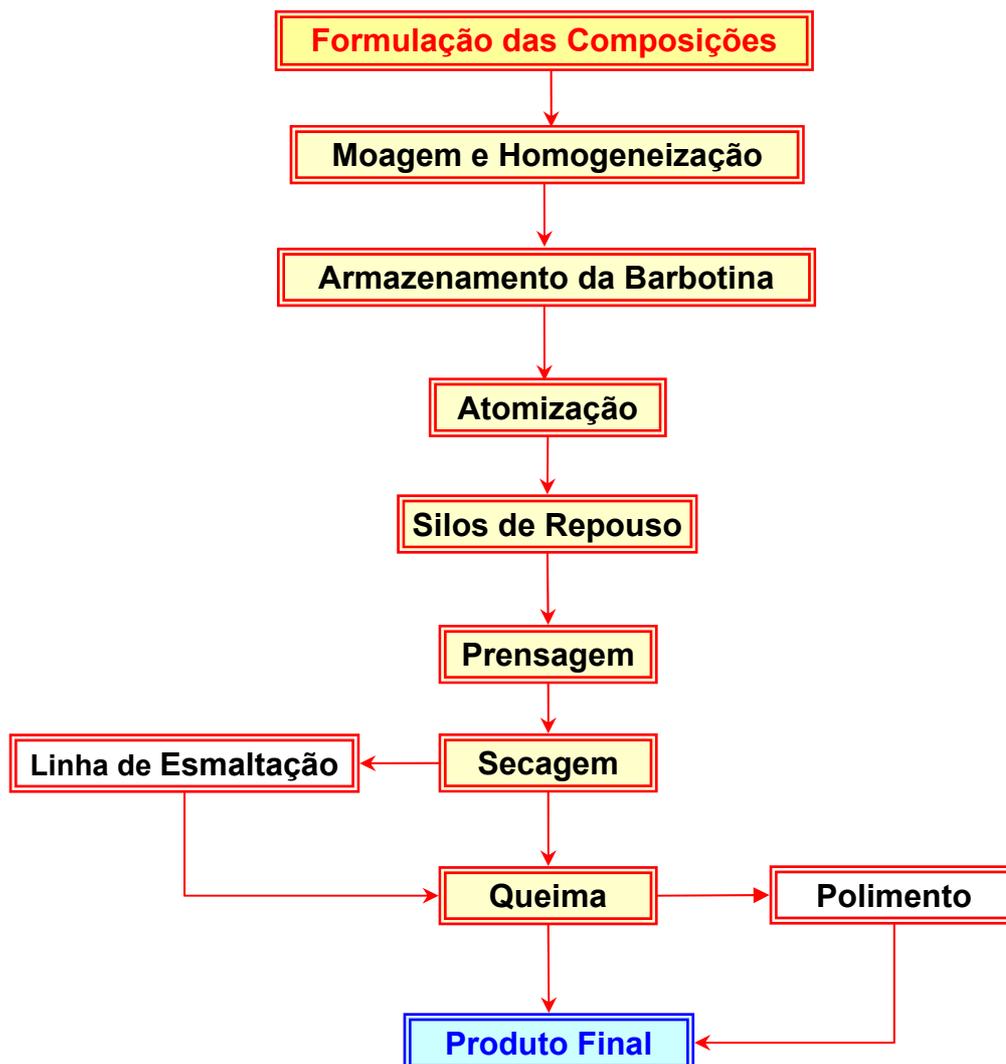


Figura 2.1– Fluxograma do processo produtivo do grês porcelanato [4].

2.4.1 Massa e Preparação do Pó

Normalmente, uma massa de grês porcelanato apresenta, como fator predominante da sua fundência, cálcio (CaO) e magnésio (MgO). A composição necessita de uma alta temperatura de queima, a fim de fornecer ao produto final uma porosidade reduzida. É requerida uma cor de queima clara, determinada pela ausência (ou quantidade muito reduzida) de óxidos corantes (ferro – Fe_2O_3 e titânio – TiO_2) [7].

O número elevado de componentes e a necessidade de uma mistura íntima entre eles fazem necessário o uso de moagem via úmida [7].

A moagem das matérias-primas para a fabricação de grês porcelanato é muito mais enérgica e de maior custo com relação àquela utilizada na fabricação de revestimentos cerâmicos esmaltados [21].

A moagem é uma etapa de grande importância, onde o controle sobre o resíduo (em peneira de malha 325 mesh) deve ser mantido, a fim de se garantir as condições de compactação (distribuição do tamanho de partículas mais larga, utilizando a técnica de sedimentometria) e as características do produto pós-queima, pois um pó mais fino apresenta maior reatividade [7].

No processo de fabricação de grês porcelanato é necessária uma perfeita reatividade de todos os componentes para alcançar um valor de absorção de água baixo e uma elevada gresificação e, portanto, as matérias-primas deverão apresentar tamanho médio de partículas pequeno antes da moagem.

Se a moagem não é suficientemente enérgica, aparecem problemas após o polimento das peças, devido ao arrancamento de partículas grosseiras, pela ação dos abrasivos. A superfície das peças apresentará problemas de manchamento e acúmulo de resíduos [21].

Além disso, a resistência mecânica após a queima e a capacidade de acumular detritos na superfície polida dependem do tamanho de microporos gerados no interior da peça, e este depende diretamente do tamanho primário das partículas antes do processo de queima. Isto significa que a resistência mecânica após a queima, efetuando a comparação em idêntico estado de gresificação (mesma densidade ou porosidade aparentes após queima), será maior empregando distribuições de partículas de tamanho médio menor (maior área específica, moagem mais efetiva) [21].

Caso a moagem da barbotina seja excessiva, pode haver o comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e resistência mecânica a seco (antes da queima), além da excessiva retração linear das placas durante a queima [21].

Após a moagem, a barbotina é seca por atomização. Ao final, obtém-se um pó granulado com uma umidade residual necessária para a posterior prensagem.

Os grânulos obtidos serão responsáveis pelo fluxo correto do pó e, portanto, um preenchimento uniforme do molde da prensa [21].

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grânulo significam variações na tonalidade do produto acabado [7].

A umidade do pó atomizado está diretamente relacionada com a densidade aparente à verde e, portanto, com a resistência mecânica a verde. Na produção do grês porcelanato do tipo “sal e pimenta” (onde são misturados pós atomizados de diferentes cores), para se evitar o aparecimento de microtrincas e problemas dimensionais, os diferentes pós atomizados contendo pigmentos devem ter o teor de umidade o mais próximo possível [21].

O tempo de repouso nos silos é necessário para a massa recém atomizada e não deve ser inferior a 36 horas, de forma a garantir a homogeneização da umidade.

2.4.2 Prensagem

Quanto ao método de conformação, o grês porcelanato pertence à classe das placas cerâmicas obtidas por prensagem. Em relação à conformação por extrusão, a prensagem permite um controle mais acurado das dimensões, além de um melhor acabamento da superfície [18].

Os objetivos da operação de prensagem são [22]:

- a) Moldar as peças com geometrias e dimensões pré-estabelecidas de modo que não surjam defeitos como consequência da realização incorreta desta operação. Dentre os defeitos, devem ser destacados:
 - Aqueles devido à realização inadequada de alguma das fases de prensagem (preenchimento do molde, desaeração e extração da peça) tais como laminações, fissuras ou deformações que aparecem na peça quando ela está recém moldada ou em outras fases do processo;
 - Aqueles que se devem a uma falta de uniformidade do compacto cru - antes da queima - (dentro de cada peça e entre as peças) devido, geralmente, a uma distribuição não uniforme dos pós nas cavidades dos moldes e/ou a uma falta de reprodutividade no desenvolvimento da operação de prensagem.
- b) Contribuir para a formação de uma microestrutura adequada para a peça crua (antes da queima), pois uma microestrutura não se caracteriza apenas pela natureza, proporção, tamanho e morfologia das fases cristalinas, mas também pela orientação e as disposições relativas de cada uma delas (inclusive da fase gasosa oclusa).

As variáveis da operação de prensagem devem satisfazer os seguintes requisitos:

- proporcionar à peça crua (antes e após secagem) resistência mecânica adequada para seu processamento posterior;
- conferir à peça a permeabilidade necessária para que os processos de oxidação interna do produto se completem durante a etapa de pré-aquecimento;

- permitir que o produto queimado adquira propriedades e características desejadas, como porosidade interna reduzida, por exemplo, durante os ciclos de queima rápida, que atualmente se empregam.

Se por um lado, consegue-se uma porosidade muito baixa, do outro, obtém-se uma retração entre 7-8% durante a queima.

A pressão específica aplicada varia de 340 a 380 Kg/cm², necessitando-se, para isto, de prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 toneladas [6].

A variação da densidade aparente em diferentes regiões da peça deve ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade.

O programa de compactação (ou ciclo de prensagem) na fabricação de pisos e azulejos geralmente compreende as seguintes etapas [22]:

- preenchimento do molde;
- primeiro ciclo de prensagem;
- período de desaeração (alívio da pressão);
- segundo ciclo de prensagem;
- extração da peça.

A velocidade de prensagem é função das características do granulado. O controle cuidadoso desta variável é importante, pois exerce influência nas etapas subseqüentes do processo e sobre a qualidade do produto acabado.

2.4.3 Secagem e Queima

A secagem das peças compactadas é relativamente fácil, devido à grande quantidade de material não-argiloso inerte presente. A secagem pode ser realizada em secadores horizontais ou verticais. Valores normais de umidade após secagem são, normalmente, inferiores a 8%.

Com o objetivo de se obter uma adequada gresificação na totalidade da peça de grês porcelanato, são necessários ciclos de queima mais longos que aqueles empregados para revestimentos esmaltados e curvas de queima com temperaturas máximas também sensivelmente superiores [21].

A queima é feita em fornos a rolo, com temperatura variando de 1200 a 1250 °C.

Uma condição de queima padrão para uma peça de grês porcelanato com formato de 30 x 30 cm poderia ser 1200 °C e 60 minutos da entrada até a saída da peça, sendo os ciclos mais longos reservados para os formatos maiores.

Como visto anteriormente, a massa de grês porcelanato é muito rica em fundentes. Este fato, somado à alta temperatura empregada, provoca a formação de uma grande quantidade de fase líquida viscosa, o que favorece a eliminação da maioria dos poros presentes e, conseqüentemente, a densificação do produto final e uma microestrutura mais fechada. Como resultado, uma maior retração linear é obtida, devido principalmente à ação da força de capilaridade nos poros da peça sobre a fase líquida.

Durante o ciclo térmico, o gás existente no interior do compacto, disperso ao longo de todo o seu volume, bem como os gases eventualmente formados em razão das reações (Tabela 2.5) que vão ocorrendo entre os componentes da massa (oxidação de material orgânico, decomposição de minerais) devem ser eliminados, ou seja, transportados ao meio externo, à medida que avança o processo de sinterização [3].

Tabela 2.5 – Principais transformações que ocorrem durante o ciclo de queima [23].

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

Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é necessário que ela possua as seguintes características durante a queima [24]:

- desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada;
- no intervalo de queima, a variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade deve ser gradual com a temperatura, para que as alterações de retração linear, absorção de água e deformação pirolástica também o sejam.

Sendo o objetivo da queima a vitrificação da massa (valores de absorção de água próximos a zero) e a estabilidade dimensional no intervalo de temperatura de queima, alguns fatores de extrema importância devem ser considerados:

- reatividade dos componentes do corpo;
- grau de moagem da barbotina;
- pressão de compactação;
- temperatura e ciclo de queima.

O melhor grau de sinterização para placas completamente vitrificadas ocorre de acordo com a reatividade dos componentes e com a ação da vitrificação gradual desenvolvida pelo feldspato e fase vítrea no processo [25].

A complexa reação começa a partir do surgimento do fluxo de vidro até uma estrutura compacta ser formada, que é controlada pela energia térmica fornecida durante a fase de queima. Outros fatores, tais como o grau de moagem da barbotina e a densidade do corpo prensado, afetam a cinética da reação, determinando a sua velocidade.

A energia térmica, responsável pelas reações entre os componentes, é definida por uma curva de queima, semelhante à apresentada na Figura 2.2.

Os ciclos de queima geralmente utilizados para louças porcelanizadas variam de 45 a 90 minutos, dependendo do tamanho e espessura da peça [26].

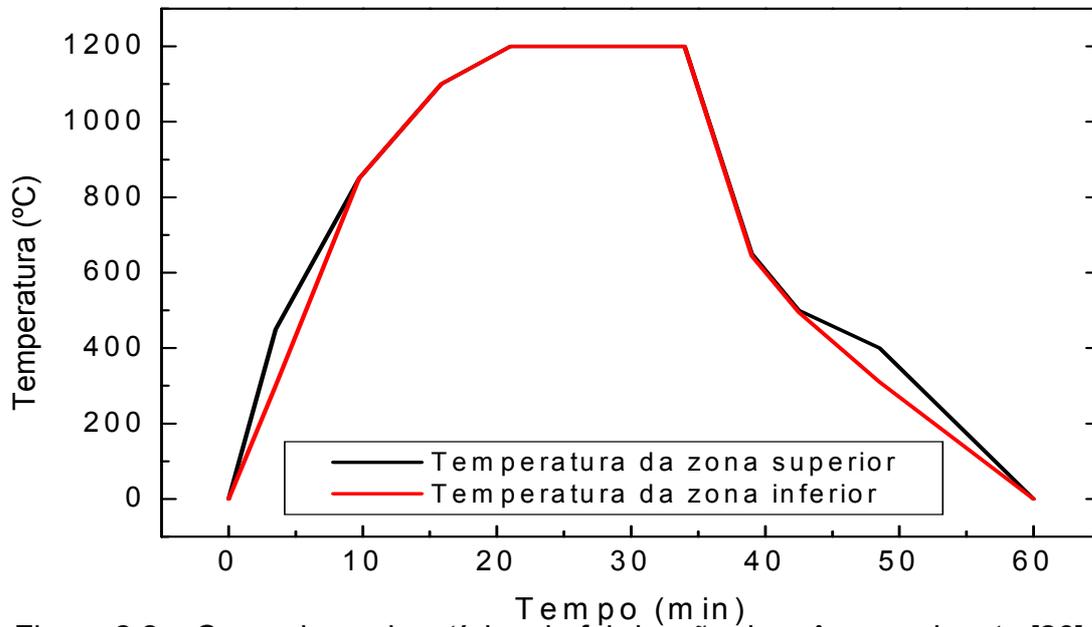


Figura 2.2 – Curva de queima típica de fabricação de grês porcelanato [26].

A máxima temperatura de queima está na faixa de 1190 a 1220 °C, de acordo com as especificações da composição, bem como do grau de moagem da barbotina, da compactação do pó prensado, entre outros.

2.4.4 Retífica e Polimento

Após o processo de queima, as peças são retificadas, a fim de garantir que todas as placas possuam exatamente o mesmo tamanho.

Posteriormente, as peças podem ser polidas, a fim de conferir brilho [7].

Atualmente, o percentual de peças de grês porcelanato que são polidas está aumentando com relação ao natural (grês porcelanato técnico).

Esta parte do processo de fabricação incrementa o valor agregado da peça final e permite maiores benefícios com estes tipos de produto.

Entretanto, a etapa de polimento é um dos processos mais caros na produção do grês porcelanato. É absolutamente necessário trabalhar com a etapa de polimento totalmente sob controle. Além disso, as condições de queima influenciam fortemente os resultados finais. Obter uma perfeita gresificação e sinterização da massa cerâmica e uma menor curvatura que a do pavimento e revestimento esmaltado é necessário para realizar um perfeito polimento e, posteriormente, evitar problemas de acúmulo de sujeira e de ataque por ácidos e/ou álcalis [25].

No polimento, alguns poros fechados no interior da peça são abertos para a superfície, fato que pode levar a uma diminuição da resistência à manchas. Portanto, o controle do tamanho, formato e interligação dos poros é fundamental. O produto ideal é aquele que apresenta uma microestrutura composta de poros isolados e de tamanho inferior a 15 μm [27].

Uma abordagem é feita sob sinterização via fase líquida devido ao uso do fundente feldspato que, tipicamente, é utilizado como formador de fase líquida em massas de grês porcelanato, a altas temperaturas.

Porém, quando ocorre a substituição do feldspato por uma fase previamente obtida em laboratório, é esperado que o principal mecanismo de sinterização deva ser o fluxo viscoso, dado o fato dessa fase substituinte ser constituída principalmente de partículas vítreas. Neste caso, a força motriz para a sinterização está fortemente atrelada à redução da energia superficial pela deformação plástica das partículas e não envolve todos os estágios da sinterização via fase líquida.

Vale a pena ressaltar que, devido ao curto ciclo de queima normalmente utilizado na produção do grês porcelanato, o equilíbrio termodinâmico nem sempre é alcançado e, assim, os fundamentos que regem a sinterização via fase líquida e/ou fluxo viscoso podem não ser aplicáveis.

2.5 Sinterização do Grês Porcelanato

O mecanismo de sinterização que ocorre durante a queima de grês porcelanato é o fluxo viscoso, fase líquida viscosa ou vitrificação. Em temperaturas elevadas ocorre a formação de fase líquida viscosa, que abaixa as forças de tensão superficial criadas por poros finos da peça que cercam as partículas, aumentam a retração e diminuem a porosidade aberta. A velocidade de vitrificação é acelerada conforme a viscosidade do sistema diminui, o que depende da quantidade de fase líquida e da viscosidade [28].

Dessa forma, a seleção da fase fundente é muito importante para que o mecanismo de fluxo viscoso possa ocorrer e levar à densificação da peça.

Com a formação do líquido, existe um aumento na densificação devido à força de capilaridade exercida pelo líquido nas partículas sólidas. Os grãos retraem conforme o sólido se dissolve no líquido. Rapidamente, os grãos sólidos se empacotam em uma configuração de maior densidade, liberando o líquido para que este possa preencher os poros entre os grãos.

2.5.1 Sinterização via Fase Líquida

Na sinterização via fase líquida, os três principais conceitos envolvidos são: solubilidade sólida no líquido, molhamento do líquido nos grãos sólidos e difusão da fase sólida no líquido [29].

A sinterização via fluxo viscoso envolve solubilidade do líquido no sólido e solubilidade do sólido no líquido. Uma elevada solubilidade do líquido no sólido conduz a uma fase líquida transiente, considerável sensibilidade ao processamento e expansão do compacto durante o aquecimento. Por outro lado, a solubilidade do sólido no líquido favorece a densificação [29]. Essa densificação ocorre devido à força de capilaridade, a partir do líquido que atua nas partículas sólidas, que elimina a porosidade e reduz a área interfacial. Na Figura 2.3 é mostrado o contraste do que pode ocorrer com pequeno agrupamento de partículas.

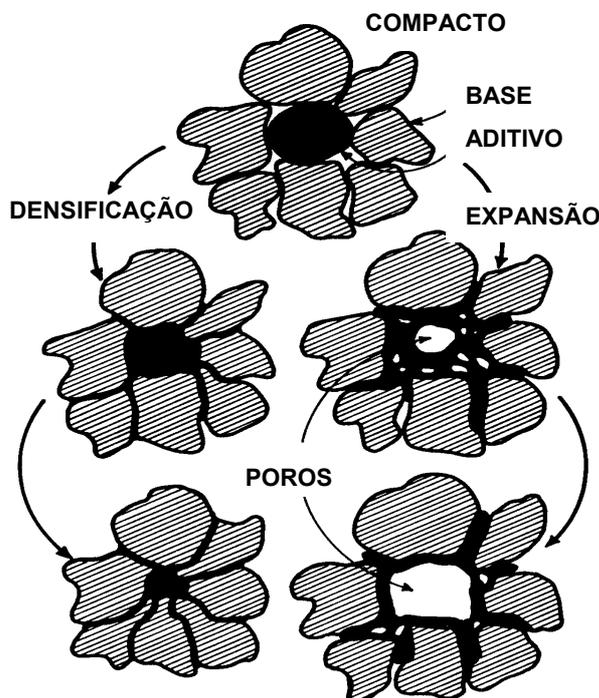


Figura 2.3 – Contraste entre expansão e formação de poros versus densificação e preenchimento de poros [29].

A força que leva à densificação é derivada da pressão de capilaridade da fase líquida localizada entre as finas partículas de sólido. Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, cada espaço interpartículas torna-se um capilar no qual pressões de capilaridade são desenvolvidas [30].

A pressão de capilaridade resulta em densificação por diferentes processos que ocorrem coincidentemente:

i) Na formação de uma fase líquida existem rearranjos de partículas, que resultam em um empacotamento mais efetivo. Este processo pode levar a uma completa densificação se o volume de líquido presente é suficiente para preencher completamente os interstícios;

ii) Os pontos de contato onde existem pontes entre partículas com elevada tensão local levam à deformação plástica e fluência, os quais permitem um rearranjo;

iii) Existe, durante o processo de sinterização, uma dissolução de partículas menores e um crescimento das partículas maiores por transferência de material através da fase líquida;

iv) Nos casos onde o líquido penetra entre as partículas e aumenta a pressão nos pontos de contato, ocorre um aumento na solubilidade, resultando na transferência de material a partir das áreas de contato, o que aproxima os centros das partículas e provoca a retração;

v) Finalmente, a menos que exista um completo molhamento, ocorrem recristalização e suficiente crescimento de grão para formar um sólido esqueleto, e o processo de densificação é desacelerado e cessa.

Para o desenvolvimento da pressão de capilaridade, o processo necessita de uma fase sólida com partículas finas e de uma concentração de líquido relativa ao empacotamento das partículas sólidas em uma faixa adequada.

Se e quando o esqueleto sólido se desenvolver, o processo termina. A solubilidade do sólido no líquido é fundamental para a densificação [30].

Vale lembrar que um material vítreo (fase vítrea) exibe uma viscosidade decrescente (aumento do fluxo) conforme se aumenta a temperatura. Quanto menor a viscosidade, mais rápido é o processo de sinterização, ou seja, a formação de uma fase líquida geralmente aumenta a taxa de sinterização [29].

Quando energias de superfície são dominantes, densificação devido à sinterização com presença de fase líquida ocorre segundo os estágios descritos na Figura 2.4.

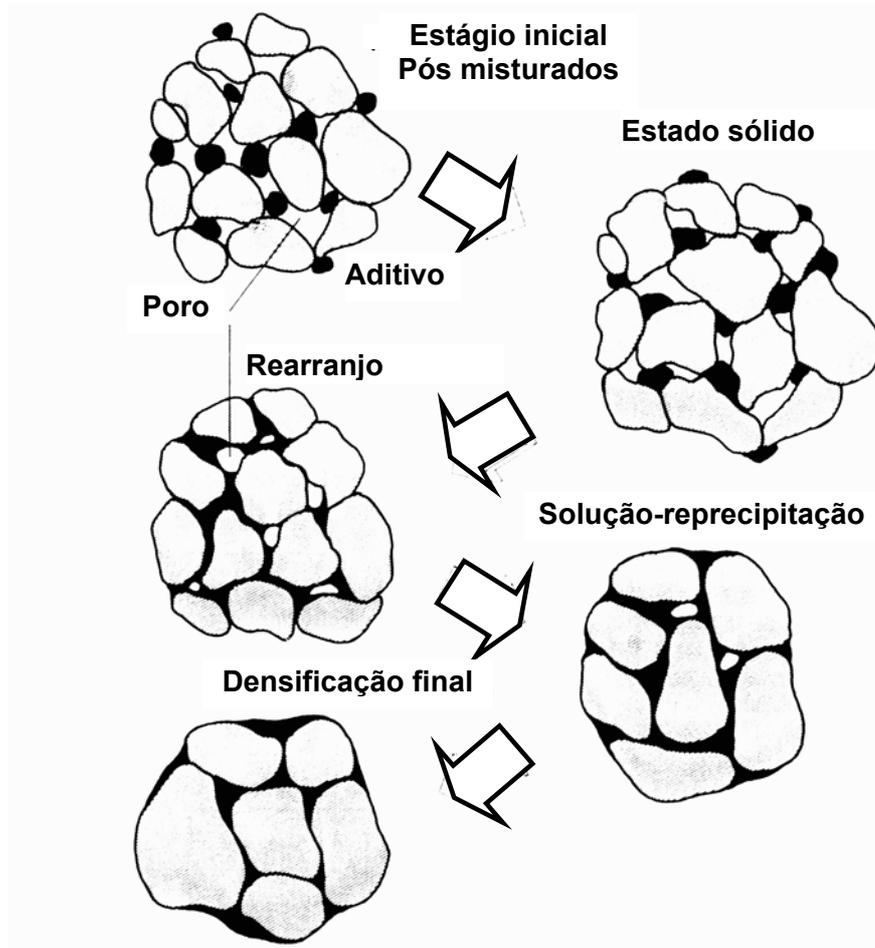


Figura 2.4 – Diagrama esquemático dos estágios de sinterização via fase líquida envolvendo mistura de pós, os quais formam um líquido não-reativo no aquecimento, permitindo rearranjo das partículas e densificação por solução-reprecipitação e sinterização do esqueleto sólido [29].

Inicialmente, a mistura de pós é aquecida a uma temperatura onde ocorre a formação do líquido. Durante o aquecimento, existe sinterização via estado sólido, em parte conduzida devido ao gradiente de concentração química na microestrutura.

A sinterização no estado sólido envolve dois fenômenos principais que ocorrem simultaneamente: retração dos poros acompanhada pelo crescimento dos grãos. Um compacto cerâmico consiste de uma rede complexa de poros interconectados que são ligados pela superfície das partículas [31].

Durante a sinterização, concorrentemente com o crescimento de grãos, a estrutura do poro sofre grandes mudanças com uma redução na porosidade total. Baseado na geometria dos poros e sua distribuição na matriz cerâmica, o fenômeno de sinterização via estado sólido é tradicionalmente dividido em estágios seqüenciais. O estágio inicial é aquele onde as partículas mantêm sua identidade individual enquanto ocorre o crescimento do pescoço entre elas, com retração do compacto relativamente limitada.

O estágio intermediário, onde as partículas perdem sua identidade individual, a porosidade é modelada como uma rede de canais interconectados ao longo das arestas dos grãos, e a maior densificação e crescimento de grão ocorrem. A cinética do crescimento de grão, durante o estágio intermediário da sinterização, depende da taxa de retração dos poros. O estágio final, onde os poros são comprimidos e ficam isolados nos contornos ou dentro dos grãos, e o crescimento de grãos normal, é seguido possivelmente por um crescimento anormal [31].

Em muitos sistemas, a densificação via estado sólido fornece considerável densificação anterior à formação do primeiro líquido. Densificação subsequente depende da quantidade de fase líquida [29].

Os estágios de densificação são [28]:

1. Primeiramente, na formação da fase líquida, há um rearranjo das partículas gerando um empacotamento mais efetivo. Este processo pode conduzir a uma completa densificação se o volume do líquido presente for suficiente para preencher completamente os interstícios;
2. Nos pontos de contato, onde há concentração de tensão entre as partículas, pode ocorrer deformação plástica e fluência, o que pode permitir um novo rearranjo das partículas;
3. Durante o processo de sinterização há a dissolução de pequenas partículas e o crescimento de partículas maiores por transferência de material via fase líquida. Devido à existência de uma pressão capilar constante, rearranjos de partículas adicionais poderão ocorrer resultando em crescimento do grão ou mudança do formato do grão;

4. Quando ocorre a transferência de material da área de contato sólido/líquido há uma aproximação entre os centros das partículas, resultando em contração das peças;
5. Finalmente há um completo molhamento, recristalização e crescimento de grãos suficientes para originar um esqueleto sólido.

O compacto densifica a partir da densidade a verde durante aquecimento por difusão no estado sólido. Na formação do líquido, ocorre a densificação pelo rearranjo, seguida pela solução-reprecipitação com concomitante crescimento de grão e acomodação da forma de grão. Se existir um elevado nível de fase líquida, a densidade máxima pode ser alcançada via rearranjo após formação do líquido.

Por outro lado, a baixas concentrações de líquido, o esqueleto sólido inibe a densificação necessitando da participação dos eventos de solução-reprecipitação, onde o transporte de massa por meio do líquido controla a densificação. A porosidade final residual é eliminada pela sinterização via estado sólido do esqueleto sólido rígido.

Com a formação da fase líquida, existe um aumento na densificação devido à força de capilaridade exercida pelo líquido nas partículas sólidas. Os grãos retraem conforme o sólido se dissolve no líquido e se empacotam em uma configuração de maior densidade, liberando o líquido para que este preencha os poros entre os grãos.

Durante o rearranjo, o compacto exhibe resposta viscosa à ação de capilaridade. A eliminação da porosidade aumenta a viscosidade do compacto. Como isso, a taxa de densificação diminui continuamente. Densidade total é possível, devido ao rearranjo, se líquido suficiente é formado. Contudo, o rearranjo é inibido pelo contato entre partículas formado por meio de compactação ou sinterização via estado sólido [29].

Quando a densificação por rearranjo se torna lenta, efeitos de solubilidade e difusividade dominam. Este segundo estágio é chamado de solução-reprecipitação. A solubilidade do grão em seu líquido vizinho varia inversamente com o tamanho de grão; pequenos grãos terão energia e solubilidade maiores que os grãos maiores.

A diferença na solubilidade estabelece um gradiente de concentração no líquido. Material é transportado dos grãos pequenos para os grãos grandes por difusão. O crescimento progressivo dos grãos maiores à custa dos grãos menores resulta em poucos grãos com um tamanho médio maior. Solução-reprecipitação contribui não somente com o crescimento de grãos, mas também com a densificação via acomodação dos grãos, o que permite um melhor preenchimento do espaço [29].

O estágio final da sinterização via fase líquida é controlada pela densificação da estrutura sólida. Densificação é lenta devido ao esqueleto rígido formado pelos grãos sólidos em contato. O crescimento microestrutural continua e os poros residuais aumentam se existir gás retido, o que pode provocar expansão no compacto. Em geral, as propriedades da maioria dos materiais sinterizados via presença de fase líquida são degradadas por um prolongado estágio final de sinterização. Portanto, reduzidos tempos de sinterização são preferíveis, na prática [29].

2.5.2 Molhamento, Espalhamento, Penetração e Segregação

A localização do fundido inicial influencia na densificação inicial. O líquido segrega para a superfície a fim de reduzir a energia. Uma menor energia superficial permitirá que o líquido penetre nos contornos de grãos, levando a uma fina camada segregada responsável por uma sinterização rápida. Impurezas são encontradas preferencialmente nos contornos de grãos e provocam a formação descuidada de um filme líquido.

O molhamento depende de uma baixa energia superficial entre sólido e líquido em comparação às energias superficiais entre sólido e vapor e entre líquido e vapor. Molhamento é auxiliado por uma reação química na interface sólido-líquido. A ausência de interação química é um indicador de molhamento pobre [29].

Espalhamento é o processo cinético associado ao molhamento. O líquido se espalha e penetra nos contornos de grãos.

A solubilidade entre o líquido e as fases sólidas auxilia o espalhamento. Espalhamento depende da redução da energia livre, resultando em um aumento da área superficial entre líquido-vapor e sólido-líquido e uma diminuição na área superficial entre sólido-vapor. Isto requer que:

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (2.1)$$

onde γ é a energia superficial e os subscritos denotam as interfaces: SL = sólido-líquido, LV = líquido-vapor, e SV = sólido-vapor. Assim, um líquido espalhando sobre um sólido está associado a uma menor energia para as interfaces combinadas sólido-líquido e líquido-vapor quando comparadas com a interface sólido-vapor.

Após o líquido se espalhar entre os grãos, o filme freqüentemente se decompõe em regiões em forma de lente formando uma microestrutura empescoçada (Figura 2.5). Isto ocorre devido ao aumento da energia superficial que acompanha o término de uma reação ao longo da interface sólido-líquido.

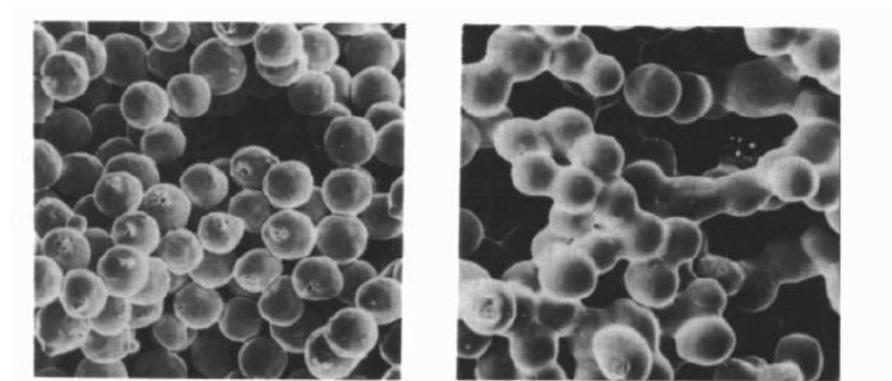


Figura 2.5 – Formação de pescoço entre partículas densamente empacotadas durante a sinterização [29].

2.5.3 Ângulos de Contato

Quando um líquido começa a se formar, a microestrutura consiste das fases sólida, líquida e gasosa. O ângulo de contato θ representa um balanço metaestável entre as energias interfaciais. Para um líquido que molha um sólido, a energia livre total deve diminuir. O contraste entre bom molhamento e mau molhamento está esquematizado na Figura 2.6.

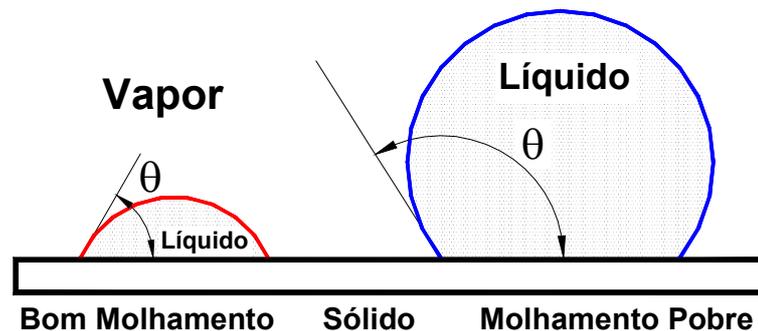


Figura 2.6 – Representação geométrica das condições de equilíbrio sólido-líquido-vapor para situações de bom molhamento e pobre molhamento [29].

O grau de molhamento é caracterizado pelo ângulo de contato θ , o qual é o ângulo incluído no líquido; sua magnitude depende do balanço das três energias superficiais. Para o ponto de contato sólido-líquido-vapor, o balanço dos três vetores, na horizontal é:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2.2)$$

Os subscritos S, L, V representam sólido, líquido e vapor, respectivamente. O ângulo de contato depende da diferença na energia interfacial e não dos valores absolutos. Impurezas superficiais alteram drasticamente o comportamento de molhamento. Similarmente, temperaturas mais elevadas reduzem o ângulo de contato devido ao aumento da solubilidade.

Uma configuração típica de partícula-líquido-poro pode ser vista na Figura 2.7 como uma ponte de líquido de molhamento entre partículas.

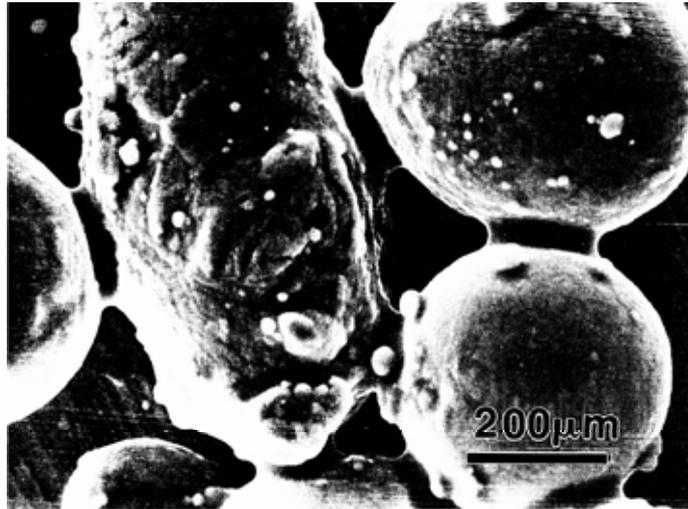


Figura 2.7 – Micrografia eletrônica de varredura de uma ponte de líquido entre partículas sólidas associadas com um líquido molhante durante o estágio inicial da sinterização por fluxo viscoso [29].

Este líquido de molhamento fornece uma força de ligação entre as partículas. Tipicamente existe uma faixa de tamanhos de partículas, tamanho de poros, forma de poros e forma de partículas, que resulta em uma faixa de condições de capilaridade.

Um líquido de molhamento ocupa a posição de mais baixa energia; então, ele flui preferencialmente para os capilares menores, os quais têm a mais alta energia por unidade de volume, deixando os poros maiores vazios. Quando existe uma quantidade insuficiente de líquido para preencher todos os poros, o líquido de molhamento puxa as partículas para uma posição mais próxima para minimizar a energia. Esse rearranjo promove uma densificação.

Em contraste, molhamento pobre significa que a presença de líquido na superfície sólida é desfavorável. Na sinterização via fase líquida, um molhamento pobre pelo líquido provoca uma expansão no compacto e pode possibilitar uma saída de líquido a partir dos poros superficiais.

2.5.4 Capilaridade

Um tubo capilar fino e um líquido de molhamento levam a um fenômeno conhecido como capilaridade, que é favorecido por um menor tamanho de capilar. Na sinterização via fase líquida isto significa que um líquido de molhamento preferencialmente flui para os poros menores. Se a formação do líquido é a partir das partículas maiores, então, na fusão, o líquido fluirá para os poros pequenos vizinhos, deixando para trás um poro grande. Desde que os poros menores sejam mais facilmente preenchidos durante a sinterização, é benéfico o uso de pequenas partículas aditivas.

Capilaridade resulta em forte força de densificação superficial no sólido quando o líquido é formado, causando rearranjo, densificação e nivelamento do contato [29].

Para um líquido de molhamento ($\theta = 0^\circ$), a força de capilaridade é atrativa. A força atrativa tende a conduzir a uma aproximação total entre as partículas. Alternativamente, para um líquido não-molhante, o líquido provoca o afastamento das partículas. Estas duas condições são contrastadas na Figura 2.8.

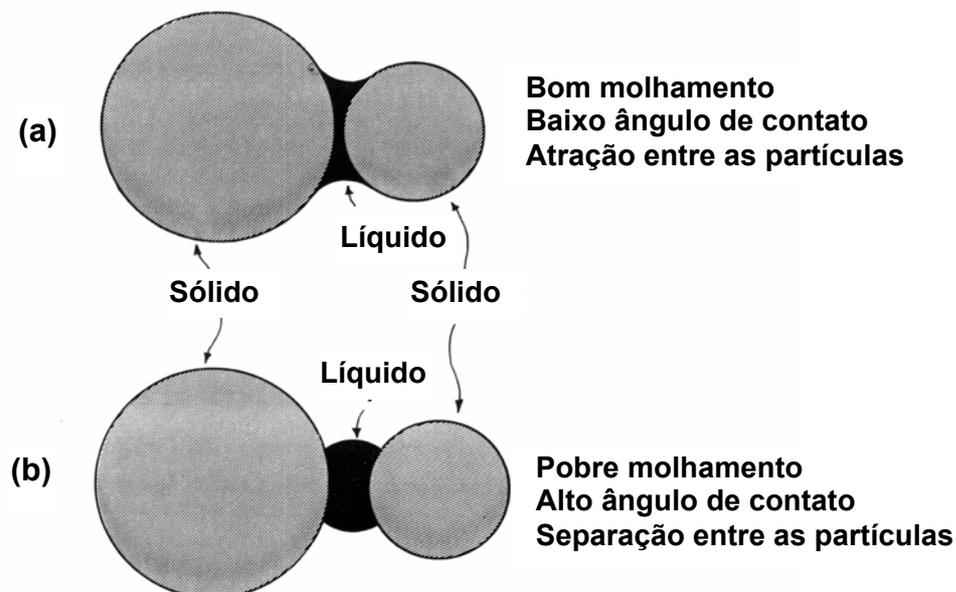


Figura 2.8 – Efeito dos dois extremos de ângulo de contato, onde (a) corresponde ao bom molhamento e a um baixo ângulo de contato, que provoca atração entre as partículas; (b) corresponde ao pobre molhamento a partir de um elevado ângulo de contato, que leva à separação [29].

O baixo ângulo de contato resulta em uma força de atração, enquanto que um alto ângulo de contato provoca repulsão. A força atrativa é sensível à quantidade de líquido.

Para líquidos que não molham completamente um sólido, existe uma separação de equilíbrio entre partículas conectadas por uma ponte de líquido. Partículas com uma separação maior que este valor se aproximam, enquanto partículas com separação menor se repulsam.

A magnitude da separação de equilíbrio aumenta com o ângulo de contato e com a fração volumétrica de líquido, e diminui com a diferença nos tamanhos de partícula. Obviamente, existe uma condição de transição onde a força é zero. Para baixos ângulos de contato (abaixo de aproximadamente 60°) existirá sempre a atração entre as partículas. A força é relativamente grande e tem um papel importante na sinterização via fase líquida.

Para um líquido de molhamento, o ângulo de contato é aproximadamente 0° e o líquido ocupa os poros menores. Para um líquido que não molha, o ângulo de contato é grande e a força de capilaridade leva o líquido a ocupar os poros maiores.

2.5.5 Formação de contatos

Rearranjo leva à formação de novos contatos entre os grãos sólidos. Formação de contato é o precursor da coalescência e acomodação dos grãos. A probabilidade de um contato aleatório formar um contorno de grão de baixo ângulo é de cerca de 0,5 a 5%. Para tais contatos, coalescência rápida é antecipada [2].

Para elevadas frações volumétricas de sólidos ou altas densidades a verde, pequeno movimento de grãos no líquido é possível, uma vez que uma estrutura de esqueleto se forma. Nestes casos, coalescência é mais importante nos primeiros minutos após a formação do líquido. Por outro lado, baixo conteúdo de sólidos são susceptíveis à separação sólido-líquido.

2.5.6 Aquecimento e Estágio de Fusão

O estágio inicial da sinterização via fase líquida está focado nos eventos transientes que ocorrem durante o aquecimento até a temperatura final. Sinterização no estado sólido é um importante aspecto do aquecimento.

Devido ao fato do aquecimento se dar a partir do exterior do compacto, fusão inicial ocorre na superfície e tensões de retração circulares podem levar à formação de trincas caso o aquecimento seja muito rápido.

Uma vez que o líquido se forma na superfície do corpo, ele flui para os poros interpartículas e, subseqüentemente, pode penetrar nos contornos de grãos das partículas. Isto inclui as ligações de sinterização via estado sólido previamente formadas entre as partículas. O líquido provoca o rearranjo das partículas via forças capilares que auxilia a densificação.

A solubilidade do sólido no líquido auxilia a densificação. A dissolução do sólido nessa fase líquida resulta em uma retração inicial do grão, a qual favorece o rearranjo pela separação dos grãos sólidos. Uma baixa solubilidade do sólido no líquido acompanhada por uma alta solubilidade do líquido no sólido resulta em expansão, uma vez que o volume do líquido diminui com o tempo [29].

2.5.7 Rearranjo

O líquido de molhamento cria uma força atrativa entre as partículas, colocando-as em compressão. Posteriormente, irregularidades de empacotamento produzem cisalhamento nas partículas em contato, o que auxilia o rearranjo. Conseqüentemente, as partículas instantaneamente se reagrupam em uma maior coordenação, com o fundido se esparramando entre as partículas.

Por exemplo, em arranjos ordenados, o tempo de retração total é aproximadamente 0,01 segundo após a formação do líquido. Densificação por rearranjo é auxiliada por um pequeno tamanho e por uma superfície mais regular das partículas.

O rearranjo é freqüentemente composto por dois estágios. Primeiramente, o rearranjo envolve as partículas individuais.

O empacotamento aleatório da mistura de pós e a distribuição irregular do líquido resultam num processo de sucessivos agrupamentos. O líquido se forma na posição das partículas aditivas. Ele, então, se espalha para criar um grupo de partículas molhadas com empacotamento mais próximo. Esses grupos continuam a se comprimir conforme o líquido se espalha [29].

Após essa etapa, o rearranjo envolve a desintegração das partículas em fragmentos e conseqüente reagrupamento. Isto ocorre após poucos minutos da formação do líquido, pois depende da penetração do líquido nos contornos de grãos.

O rearranjo dos fragmentos ou grupos libera o líquido para regiões entre esses grupos. Conseqüentemente, a região da microestrutura submetida ao rearranjo aumenta com o tempo, enquanto que o tamanho desses agrupamentos aumenta continuamente.

A fração volumétrica do líquido é importante para o estágio de rearranjo. A uma alta quantidade de líquido, densificação completa é possível por meio de rearranjo. Conforme a fração de líquido diminui, o processo se torna mais lento, fazendo com que a solução-reprecipitação seja ativada para se obter a densificação completa.

A viscosidade do compacto e a força capilar interpartícula diminuem com o aumento do volume do líquido. Dependendo de qual fator domina a densificação, um valor ótimo pode ocorrer a partir de 10 a 50% em volume de líquido. Em muitos sistemas que sinterizam via fase líquida, a quantidade de líquido é mantida abaixo de 20% em volume para evitar deformação. Um pequeno tamanho de partículas é benéfico ao rearranjo devido ao fato da força capilar ser maior.

Com um baixo ângulo diedral, ocorre uma maior penetração do líquido entre as partículas na formação do fundido; então, existe uma maior oportunidade para ocorrer rearranjo secundário. Contudo, com uma maior densidade de empacotamento, este mesmo processo de penetração do líquido produz expansão devido à separação das partículas.

Conforme a densidade a verde aumenta, existe uma maior união mecânica e menor quantidade de poros. Conseqüentemente, o líquido não pode fluir para os poros vizinhos e a força de capilaridade responsável pelo rearranjo é reduzida. Densificação por rearranjo é maior com partículas menores e densidades a verde mais baixas. Em geral, a taxa de densificação é reduzida por uma alta densidade a verde; contudo, a densidade final é melhorada devido à menor porosidade inicial.

2.5.8 Estágio de Solução-Reprecipitação

Durante o período onde o líquido é formado e se espalha, eventos de rearranjo e de solução-reprecipitação são dominantes. Solução refere-se à dissolução do sólido no líquido, enquanto reprecipitação refere-se ao sólido que deixa o líquido por precipitação nos grãos existentes. Ambos processos ocorrem simultaneamente durante a sinterização via fase líquida. Esses eventos requerem solubilidade do sólido no líquido e são caracterizados pela dissolução dos grãos pequenos, arredondamento dos grãos, densificação, crescimento de grãos, acomodação do formato dos grãos e desenvolvimento de um esqueleto rígido do sólido.

Densificação e uma microestrutura mais grosseira dependem das mesmas etapas cinéticas.

Densificação no estágio intermediário dependem da transferência de massa por meio do líquido. As mudanças microestruturais diminuem a energia do sistema pela eliminação da área interfacial. Acomodação dos grãos torna-se evidente conforme a quantidade e tamanho dos poros diminuem e o tamanho dos grãos aumenta. Ao final do estágio intermediário, poros foram eliminados ou estabilizados pelo gás aprisionado. Adicionalmente, o sólido forma um esqueleto rígido que torna mais lenta a densificação final. O estágio final da sinterização via fase líquida corresponde ao período onde o crescimento de grãos continua com densificação lenta controlada pela difusão via estado sólido.

2.5.8.1 Acomodação dos Grãos

Na maioria dos sistemas de sinterização via fase líquida, a quantidade de líquido é insuficiente para preencher todos os espaços dos poros na formação do fundido e rearranjo. Como indicado na Figura 2.9, a etapa de solução-reprecipitação permite o crescimento dos grãos para desviar do formato esférico (mínima energia), para melhor preencher os espaços. O líquido é liberado nos poros remanescentes. Os grãos obtêm melhor empacotamento por dissolução seletiva do sólido com reprecipitação nos pontos da microestrutura onde ocorrem os contatos entre os grãos. Para a solução-reprecipitação ser ativada, solubilidade sólida no líquido é necessária. Além da solução-reprecipitação, coalescência de pequenos grãos em contato com grãos grandes também contribui para o aumento do tamanho dos grãos e acomodação.

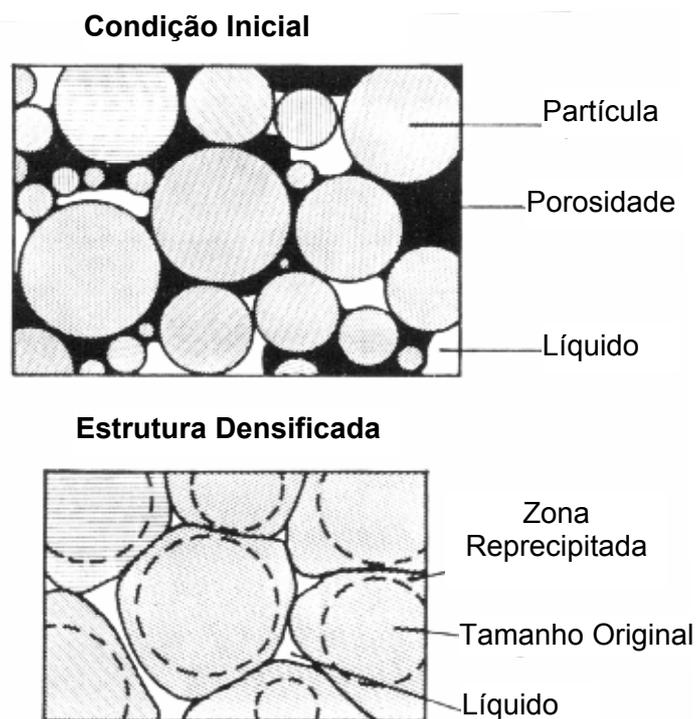


Figura 2.9 – Diagrama esquemático da eliminação de poros via acomodação de grãos por meio de solução-reprecipitação. Densificação ocorre pela eliminação dos menores grãos e sua precipitação preferencial nos grãos maiores, que permite o preenchimento dos poros remanescentes pelo líquido [29].

2.5.8.2 Densificação

Após o rearranjo, poros permanecem no contato se a fração volumétrica do líquido é baixa. Adicionalmente, rearranjo pode ser reduzido pelas ligações sólido-sólido formadas durante aquecimento. Acomodação dos grãos é esperada nos casos de baixo conteúdo de líquido, levando ao preenchimento do poro e à densificação [32].

Na

Figura 2.10 são mostradas três formas nas quais a acomodação dos grãos pode ser acompanhada pela densificação ou dissolução por meio da solução-reprecipitação, liberando o líquido para preencher os poros remanescentes. A primeira é o achatamento dos contatos. Existe uma tensão nos pontos de contato intergranulares devido à força de capilaridade do líquido molhante.

A tensão provoca dissolução preferencial do sólido nos pontos de contato com reprecipitação nas regiões removidas a partir dos contatos entre os grãos. A densificação resulta do movimento centro-a-centro dos grãos vizinhos (Figura 2.10a). Este processo continua até o tamanho do pescoço alcançar um tamanho de equilíbrio.

O segundo mecanismo envolve dissolução de grãos pequenos e reprecipitação nos grãos grandes (Figura 2.10b). Os grãos grandes crescem e sofrem acomodação às custas dos grãos vizinhos menores. Este segundo mecanismo não necessariamente envolve aproximação centro-a-centro dos grãos, mas reempacotamento permite um preenchimento dos espaços mais eficiente e libera o líquido para preencher os poros remanescentes.

Um terceiro mecanismo possível envolve o crescimento dos pescoços intergrãos pela difusão através do sólido (Figura 2.10c). O crescimento do pescoço resulta em mudanças na forma e aproximação centro-a-centro dos grãos.

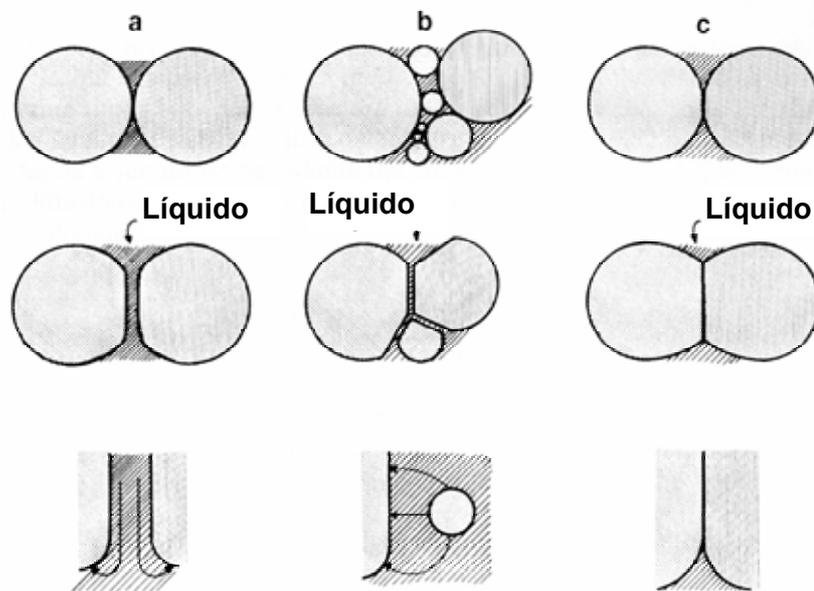


Figura 2.10 – Esquemas dos possíveis mecanismos de acomodação de grãos e simultâneo crescimento de grão, durante o estágio intermediário:

- (a)** achatamento dos contatos; **(b)** dissolução dos grãos finos;
(c) difusão via estado sólido [29].

As principais diferenças entre esses três mecanismos de densificação estão na fonte de material e no modo pelo qual a densificação ocorre, como pode ser visto na Tabela 2.6. Todos os três mecanismos contribuem para um melhor empacotamento e uma maior densidade. Crescimento de grão é uma consequência inerente da dissolução de pequenos grãos, mas não do achatamento dos contatos.

Tabela 2.6 - Comparação entre os atributos envolvidos nos mecanismos do estágio intermediário [29].

| Mecanismo | 1. Achatamento dos contatos | 2. Dissolução das partículas pequenas | 3. Crescimento do pescoço intergranular |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| Fonte de material | Zona de contato | Pequenos grãos | Contornos de grãos |
| Caminho de transporte | Líquido | Líquido | Sólido |
| Taxa de transporte | Rápida | Rápida | Lenta |
| Aumento do tamanho de grãos | Não | Sim | Não |
| Acomodação | Sim | Sim | Sim |
| Solubilidade no líquido | Necessária | Necessária | Requerida |

2.5.8.3 Coalescência

Grãos são colocados em contato pelo líquido molhante, permitindo coalescência nos pontos de contato. Um esboço de um possível mecanismo é mostrado na Figura 2.11.

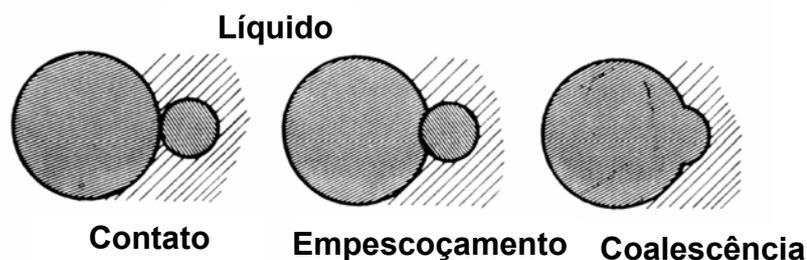


Figura 2.11 – Etapas que levam ao crescimento de grãos por coalescência dos pequenos e dos grandes com um contorno curvo [29].

O contato de grãos de tamanhos diferentes os une em um único grão, por um processo contínuo de crescimento direcional, reformando e rotacionando-os. O tamanho aumenta por coalescência, enquanto o número de grãos diminui continuamente.

Contatos são formados após o surgimento de líquido e existe uma pequena probabilidade de que o contato tenha um contorno de grão de baixo ângulo que favorece a coalescência. Para grãos de diferentes tamanhos, a força motriz para a coalescência é a migração do contorno devido à curvatura, que sugere que a coalescência é favorecida pelos contatos de grãos grandes-pequenos.

2.5.8.4 Preenchimento dos Poros

A acomodação dos grãos contribui para o preenchimento dos poros pelo líquido, no estágio intermediário da sinterização via fase líquida viscosa. Contudo, poros grandes têm uma baixa pressão de capilaridade e são estáveis dentro de uma considerável porção do ciclo de sinterização.

Os poros grandes remanescentes são difíceis de serem preenchidos. Uma fonte de grandes poros é uma partícula que se funde e flui para os espaços interpartículas vizinhos.

O preenchimento dos poros grandes requer crescimento e acomodação dos grãos. Quanto maior o ângulo de contato, maior a dificuldade em remover os poros residuais. Como ilustrado na Figura 2.12, o fluxo do líquido para os poros grandes depende do crescimento de grãos.

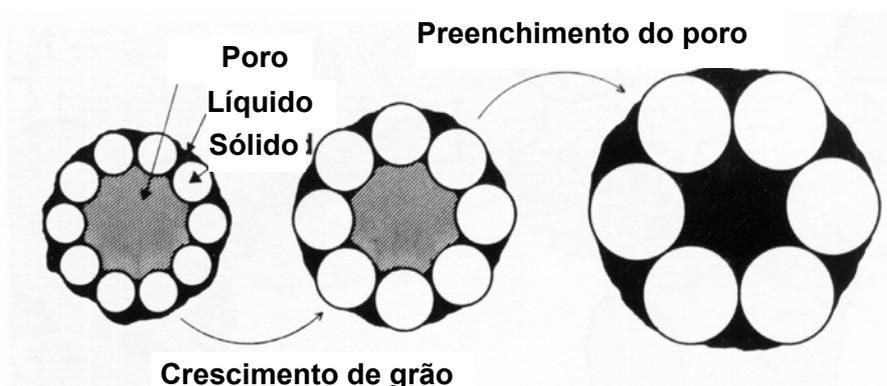


Figura 2.12 – Preenchimento do poro durante crescimento de grão. Um grande poro é estável até que o crescimento de grão aumente o raio do menisco [29].

2.5.8.5 Microestrutura

Durante sinterização via fase líquida viscosa, existe crescimento de grão, até que a densificação torne mais lento o estágio final. A máxima densidade obtida depende das características dos poros e dos gases presos internamente nos poros.

Posteriormente, o esqueleto microestrutural, que é formado após o rearranjo, fornece rigidez ao contato e inibe a eliminação dos poros. Prosseguindo a sinterização, o tamanho de grão aumenta por solução-reprecipitação.

Com o aumento dos grãos, existem mudanças simultâneas no tamanho dos poros, tamanho do pescoço intergranular, área interfacial grão-líquido e separação média entre os grãos. Acompanhados dos eventos de transporte através da fase líquida viscosa, existem eventos simultâneos de sinterização via fase sólida, mas tipicamente, a difusividade do líquido é muitas vezes mais rápida e predomina sobre a sinterização via estado sólido e os eventos de aumento da microestrutura.

No estágio final, a microestrutura se aproxima de uma configuração de mínima energia sólido-líquido. Formatos de grãos de mínima energia surgem conforme os poros são eliminados e a solução-reprecipitação continua até dado tamanho e acomodação dos grãos.

Particularmente, as placas cerâmicas de grês porcelanato são caracterizadas por uma microestrutura densa, com uma baixa porosidade e, em grande parte, fechada. As fases cristalinas estão representadas fundamentalmente por grânulos residuais de quartzo e por pequenos cristais de mulita inclusos em uma fase vítrea [33].

Nestes produtos completamente vitrificados, a porosidade é muito baixa (0,1% como absorção de água, 0,5% como intrusão de mercúrio) e caracterizada por poros com tamanhos variando em torno de 1 a 10 μm . A porosidade fechada está em torno de 6% com dimensões dos poros tendencialmente maiores do que aqueles dos poros abertos.

Nas massas cerâmicas mais ricas em alumina, durante a sinterização a 1200 °C, tem-se uma maior presença de mulita e uma quantidade de fase vítrea mais baixa, que se reflete em uma resistência mecânica mais baixa em relação às massas cerâmicas mais ricas em sílica.

Cabe ressaltar que massas cerâmicas com maior conteúdo de fase vítrea e menor teor em mulita apresentam um módulo de Young mais elevado [33].

2.6 Deformação Piroplástica

Após a queima, as massas cerâmicas triaxiais podem conter de 50 a 80% em volume de fase vítrea contínua. A fase vítrea liga as partículas cristalinas, residuais ou formadas durante a queima. Um importante problema decorrente do desenvolvimento desta fase vítrea durante a queima é a sua baixa viscosidade em temperaturas elevadas, a qual pode causar deformação piropilástica das peças [34].

A deformação piropilástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento é provocado pela retração diferencial durante a secagem ou queima, como uma consequência das operações de conformação.

O empenamento pode ocorrer em qualquer direção. A deformação piropilástica sempre resulta no arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma grande influência sobre este problema, uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão de a peça se deformar.

Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para estudar o comportamento das porcelanas triaxiais durante a queima, a deformação piropilástica ainda é um problema em muitas indústrias.

2.6.1 Reações de queima

Em composições triaxiais, as reações tipicamente predominantes são formação de mulita e de fase vítrea. Vale ressaltar que, em ciclos de queima rápida, nem sempre o estado de equilíbrio é atingido.

2.6.1.1 Formação de Mulita

Quando a caulinita é aquecida a 980 °C, ela se decompõe em uma fase minoritária conhecida como espinélio de Si-Al, uma fase minoritária de mulita primária fracamente cristalina e uma fase de silicatos de alumínio vítreos, devido à presença de álcalis e SiO₂ vítrea.

Ao se continuar aquecendo, o espinélio Si-Al e os silicatos de alumínio vítreos produzem dois tipos de mulita.

O espinélio se transforma rapidamente em mulita primária entre 1150 °C e 1250 °C e a mulita secundária nucleia e cresce lentamente a partir da fase de silicato de alumínio. A mulita secundária somente se cristaliza a partir do material fundido.

Como a mulita primária é desenvolvida a partir do espinélio Si-Al, seus precursores são principalmente os argilominerais. Por outro lado, os cristais aciculares de mulita secundária somente se formam pela cristalização a partir do material fundido. O silicato de alumínio, formado pelas reações entre o feldspato e os argilominerais, fornece o líquido necessário.

O feldspato potássico é o líquido mais efetivo para o crescimento de agulhas de mulita. Aparentemente, isto se deve às viscosidades mais elevadas da fase vítrea rica em potássio, em comparação à formada a partir do feldspato sódico.

As fases líquidas de viscosidades mais altas são conhecidas por aumentarem as taxas de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária acicular.

Como a distribuição dos componentes da massa é aleatória, a orientação preferencial das agulhas de mulita deveria ocorrer durante a formação das mesmas nas massas de porcelanas triaxiais.

Assim sendo, os cristais na forma de agulha crescem em todas as direções, se entrelaçando em uma rede tridimensional. Esta rede de agulhas entrelaçadas reforça a matriz vítrea, aumenta a resistência do produto e reduz a deformação piropoplástica [34].

2.6.1.2 A fase vítrea

O volume e a viscosidade da fase líquida são dois fatores que afetam fortemente a nucleação e o crescimento da mulita, assim como a deformação piropoplástica. A fase líquida deve permitir que a densificação ocorra em um tempo razoável, sem que a peça se deforme em função da força da gravidade.

Um volume mínimo de líquido deve estar presente para molhar completamente os contornos de grãos, para favorecer o processo de difusão e para garantir a vitrificação. A quantidade de líquido também varia com as propriedades do líquido e a porosidade entre as partículas.

Quanto maior a porosidade inicial do compacto antes da queima, maior a retração, a quantidade de líquido necessária e o tempo requerido para a vitrificação e densificação. Tempos de queima mais longos, porém, são indesejados quando se tenta controlar a deformação piropoplástica. Por isso é importante trabalhar com massas capazes de atingir um empacotamento eficiente.

Uma fase líquida de alta viscosidade também pode ajudar a prevenir o sistema de se deformar piropoplásticamente.

As fases líquidas de alta viscosidade aumentam a nucleação e as taxas de crescimento dos cristais aciculares de mulita secundária, que reforçam o sistema.

A viscosidade não depende somente da temperatura, mas também da composição. A maior parte da densificação resulta do fluxo viscoso sob a pressão capilar dos poros pequenos.

Embora a taxa de densificação possa ser elevada mudando a composição para reduzir a viscosidade da fase vítrea, a viscosidade não deve ser tão baixa a ponto de causar deformação apreciável durante o tempo necessário para a densificação [34].

A técnica de difração de raios X, muito utilizada na caracterização de materiais cerâmicos para determinação das fases cristalinas e análise das reações de formação de fases, não permite uma observação precisa de materiais como o porcelanato, devido à grande quantidade de fase vítrea presente. O método de Rietveld, associado à difração de raios X, pode ser um instrumento para a determinação experimental do teor dessa fase vítrea remanescente.

2.7 Difração de raios X

Existem dois fenômenos, de naturezas bem distintas, que são responsáveis pela emissão de onda eletromagnética:

- um efeito chamado de “espalhamento” do elétron, que se resume no encurvamento da trajetória de um elétron incidente sobre um núcleo atômico provocando a emissão de onda eletromagnética;
- o outro efeito, que é o salto para outros níveis de um dado elétron, pode provocar ou a absorção ou a emissão de onda eletromagnética.

Na técnica de difração de raios X, estes fenômenos são usados quando o comprimento de onda emitida for da ordem de $2,0 \text{ \AA}$, ou seja, aqueles cuja faixa de espectro das ondas eletromagnéticas é denominada de raios X (de $0,01$ a 100 \AA) [35].

Os elétrons emitidos termoionicamente a partir de um filamento são acelerados por uma forte diferença de potencial elétrico em direção a um alvo metálico. Estes elétrons, ao atingirem o alvo, vão interagir com os átomos deste alvo, conforme descrito anteriormente. Pela janela do tubo é possível observar a emissão de raios X provocada simultaneamente pelos dois fenômenos.

Os elétrons acelerados que vêm de encontro ao alvo metálico, podem se chocar com o átomo constituinte do alvo, arrancando um elétron de qualquer uma das camadas K, L, M, N. Com isto tal camada torna-se incompleta, podendo assim receber um elétron de uma camada superior a esta.

Porém um elétron de uma camada qualquer que salte para esta camada incompleta o fará as custas da emissão de um fóton de raios X. Esta radiação emitida recebe o nome de fluorescência. Sendo assim, como a radiação fluorescente é consequência do salto de elétrons dos átomos constituintes do alvo, esta radiação terá comprimentos de onda dependentes do número atômico destes constituintes.

Lei de Bragg

Os materiais são constituídos por átomos, que por sua vez compõem-se de núcleo carregado positivamente e elétrons, negativamente.

Uma onda eletromagnética compõe-se de campo elétrico e campo magnético. Portanto, qualquer carga pode perceber uma onda eletromagnética por meio de interação com esse campo elétrico [36].

No caso, como os raios X têm comprimento de onda relativamente pequeno, ou seja, alta frequência, somente os elétrons percebem tal excitação. O núcleo é pesado demais para responder a tão alta frequência.

Assim, cada elétron do material receberá sobre si o feixe incidente de raios X, vibrará correspondentemente e re-emitirá raios X na mesma frequência recebida, só que agora cada átomo será uma fonte de emissão esférica.

Quando se incide um feixe de raios X sobre um material cristalino, ou seja, que apresenta uma distribuição ordenada e periódica de átomos no espaço e que tenha uma distância interatômica da ordem do comprimento de onda desses raios X, ocorrerá o fenômeno de difração de raios X [36].

Supondo-se uma família de planos cujos índices de Miller seja h, k, l de um material cristalino. A distância interplanar desta família de planos é representada por d . Se para um feixe de raios X de comprimento de onda λ incidente, fazendo com esta família de planos um ângulo ϕ , for verificada a Lei de Bragg, ou seja [36]:

$$n\lambda = 2d\sin\phi \quad (2.3)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$, então pode-se observar um feixe de raios X difratado, fazendo também um ângulo ϕ com tal família de planos.

A Lei de Bragg é uma condição geométrica que o arranjo experimental deve satisfazer em primeiro lugar para que se tenha a difração dos raios X incidente. Esta lei leva em consideração a interferência entre ondas emitidas por cada plano da família descrita pela expressão $n\lambda$, ou seja, um número inteiro de comprimentos de onda. Este n recebe o nome de ordem de reflexão.

Neste trabalho a técnica de difração de raios X foi utilizada para determinação das fases cristalinas presentes nas amostras de grês porcelanato em estudo, visando o uso da ferramenta Método de Rietveld, para a determinação quantitativa dessas fases.

2.8 Método de Rietveld

Rietveld desenvolveu um método de análise de padrões de difração complexos por um procedimento de ajuste em que os parâmetros estruturais dos materiais são usados para gerar um padrão de difração calculado. Por meio de um processo de refinamento por mínimos quadrados, minimiza-se a diferença entre o padrão calculado e aquele obtido experimentalmente.

O método de Rietveld foi desenvolvido para difração de nêutrons e, posteriormente, adaptado para a difração de raios X. A sua principal característica é refinar as estruturas cristalinas e não o perfil.

No refinamento por mínimos quadrados são refinados, simultaneamente, os parâmetros que caracterizam o modelo estrutural cristalino (como posições atômicas, parâmetros térmicos, ocupação de sítios, entre outros), efeitos da ótica de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra [37].

Na análise quantitativa de fases usando o Método de Rietveld, frações relativas em peso das fases cristalinas, em uma amostra composta de várias fases, podem ser calculadas diretamente a partir de fatores de escala das respectivas intensidades calculadas.

Quantidades absolutas e teor total de fases vítreas e secundárias também podem ser determinados simultaneamente pela adição de padrões internos em proporções conhecidas [38].

Usando o método de Rietveld, o tempo gasto para medidas de calibração pode ser evitado, e a abundância de fases pode ser determinada se todas as fases forem identificadas e se seus parâmetros de estrutura cristalina e composições químicas forem conhecidos [38].

Contudo, existem muito fatores que podem influenciar a precisão dos resultados. Várias correções foram introduzidas no método de Rietveld, tais como textura, contraste de absorção e transparência da amostra. Menos atenção foi gasta nos efeitos de microabsorção na análise de Rietveld, especialmente na análise quantitativa [38].

2.8.1 Método dos Mínimos Quadrados

Os métodos analíticos de refinamento, em geral, são baseados no princípio de mínimos quadrados. O objetivo é encontrar melhores valores para os parâmetros térmicos e posicionais de maneira que a estrutura corresponda a um modelo ideal.

O termo “ideal” neste caso é representado pelo conjunto de amplitudes de fatores de estrutura observados. Os fatores de estrutura observados e calculados devem obter valores aproximadamente iguais [37]. A teoria básica para o método dos mínimos quadrados descreve-se da seguinte forma: considere uma função com n variáveis desconhecidas x_1, x_2, \dots, x_n e por parâmetros independentes p_1, p_2, \dots, p_n que definem a função. Assim tem-se:

$$Y_r = p_1x_1 + p_2x_2 + p_3x_3 + \dots + p_nx_n \quad (2.4)$$

Se os valores da função $Y_{r \rightarrow m}$ são medidos para m pontos diferentes.

Se $m < n$, não existe solução única para o sistema. Se $m = n$ o sistema será resolvido exatamente (uma única solução). Se $m > n$ a situação é determinada com muitas soluções. Nesse caso, devemos definir a solução que melhor satisfaz o sistema em questão [39].

Na condição onde se obtém várias soluções, o princípio dos mínimos quadrados determina que os melhores valores para os parâmetros p_1, p_2, \dots, p_n são aqueles que minimizam a soma dos quadrados das diferenças entre os valores observados e calculados da função para todos os pontos observáveis.

Nesta condição, a derivada desta soma em relação a qualquer parâmetro do sistema será igual a zero (condição de máximo e de mínimo). Se as equações obtidas podem ser resolvidas por métodos matriciais, são chamadas de equações normais.

No método desenvolvido por Rietveld, a função a ser minimizada é:

$$\xi = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (2.5)$$

onde w_i é a fração em massa atribuída a uma intensidade individual observada, $w_i = \frac{1}{y_{io}}$, e y_{io} e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas do i -ésimo passo [10].

O procedimento de minimização pelo método dos mínimos quadrados necessita de um conjunto de equações normais envolvendo derivadas de todas as intensidades calculadas, com relação a cada um dos parâmetros ajustáveis. Assim, chega-se às equações normais que são da forma

$$M_{jk} = -\sum_{i=1} 2w_i \left[(y_{io} - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (2.6)$$

onde x_j, x_k são os parâmetros ajustáveis. Para uma aproximação dos elementos da matriz M_{jk} , por meio de algoritmos, é comum a eliminação do primeiro termo em $(y_{io} - y_{ic})$ [10].

O valor calculado deste incremento é aplicado ao parâmetro inicial e o procedimento é repetido. Devido às relações entre os parâmetros ajustáveis e a não linearidade das intensidades, o modelo pode divergir, ou ainda ser levado a um falso mínimo.

2.8.2 Análise Quantitativa de Fases

Existem muitas maneiras de obtenção das medidas de difração para a abundância de fase, porém em todos os métodos os resultados são conseguidos pela comparação da intensidade de um pico particular (ou conjunto de picos) de uma fase da amostra com a intensidade do(s) pico(s) correspondente(s) ao modelo padrão.

A teoria que relaciona a análise quantitativa de Rietveld é idêntica à análise quantitativa normalmente utilizada. Por meio da análise de refinamento de Rietveld, obtêm-se o ajuste de todos os parâmetros possíveis, disponíveis para o cálculo da fração em massa da fase α presente na amostra. Esta fração em massa é proporcional ao produto do fator de escala (deduzido numa análise de multicomponentes do padrão de difração do pó), com a massa e o volume da célula unitária.

A expressão que deduz a fração em massa para a fase α é dada por [37]:

$$w_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad (2.7)$$

onde S, Z, M e V são o fator de escala de Rietveld, o número de unidades de fórmula por célula unitária, a massa da unidade de fórmula e o volume da célula unitária, respectivamente.

Na equação 2.8 é mostrada a estimativa da quantidade de fase vítrea ou não cristalina na amostra. Nesta, análoga à equação 2.7 é considerado um padrão interno, p, na mistura para uma fração de massa w_p . O cálculo para a fração em massa absoluta para as fases identificadas é obtido da expressão [37]

$$w_{\alpha} = \frac{w_p S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{S_p(ZMV)_p} \quad (2.8)$$

Neste método a soma das frações em massa não está vinculada a um percentual de 100%. A quantidade do componente vítreo ou não cristalino pode ser deduzido fazendo a diferença entre a soma de todas as frações de massa dos componentes cristalinos e a fração inteira 1,0.

Os valores encontrados nas análises tiveram erros em torno de 6 a 8%, que são considerados altos, quando um resultado correto de análise de Rietveld sem o padrão interno apresenta erros menores que 1%.

Um procedimento previsto nos programas de refinamento DBWS e Fullprof 2000, utilizados neste projeto, modifica a equação 2.9, inserindo-se um novo fator de escala, S_e , esperado pela estequiometria da reação:

$$w_{\tau} = \frac{S_{e\tau} (ZMV)_{\tau}}{\sum_x S_{ex} (ZMV)_x} \quad (2.9)$$

onde S_e é aplicado somente às fases que apresentam frações vítreas [37].

O objetivo de se utilizar tal método, neste projeto, é o de analisar quantitativamente as fases presentes em composições de grês porcelanato padrão ou teórica (sugerida na literatura), comercial e desenvolvida em laboratório, e permitir, a partir das quantidades das fases, que reformulações possam ser feitas de modo a atender as principais características exigidas para o porcelanato (absorção de água e resistência mecânica).

2.9 Reformulação

Não existe uma ciência suficientemente evoluída que capacite o ceramista a desenvolver resultados seguros e previstos, com vistas a criar novos corpos cerâmicos e melhorar os já existentes. As variações dos materiais naturais forçam os ceramistas à opção do uso de misturas de duas ou mais argilas ou, então, de uma ou mais rochas fundentes, visando dominar o controle das propriedades de formação e queima. Uma fórmula combinando várias argilas, cada uma contribuindo com características especiais e o uso de feldspato como fluxo, o quartzo como esqueleto refratário, representam uma melhoria nítida com relação à instabilidade de corpos naturais.

O desenvolvimento de um corpo cerâmico específico costuma exigir processo moroso, envolvendo experimentações cuidadosas e por tentativas. Quando existe interesse na substituição de um ou outro dos muitos componentes da formulação original, há necessidade de repetições. É costumeiro caracterizar as matérias-primas cerâmicas por uma variedade de ensaios físicos e químicos capazes de predizer, a partir de tais dados, o possível efeito de um determinado ingrediente sobre as propriedades de um corpo [40].

Neste projeto, foi realizada a reformulação de uma composição padrão de grês porcelanato, facilmente encontrada em literatura específica. Tal reformulação consistiu da substituição, total ou parcial, do feldspato por uma matéria-prima obtida em laboratório, a qual é formadora de fluxo a altas temperaturas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento experimental desse trabalho, foram utilizadas as matérias-primas apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Origem das matérias-primas utilizadas na realização do trabalho.

| Material | Característica |
|----------------------|--|
| Caulim* | Contendo essencialmente a fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Feldspato potássico* | Contendo essencialmente a fase $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ |
| Argila São Simão* | Contendo essencialmente as fases: SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Fluxo** | Contendo essencialmente os óxidos: SiO_2 e CaO |
| Quartzo* | Contendo essencialmente a fase SiO_2 |
| Talco*** | Contendo essencialmente $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

Origens:

* MINASOLO Comércio e Representação Ltda.

** Universidade Federal de São Carlos

*** TALMAG PP-325 - Magnesita S.A.

As matérias-primas escolhidas, típicas de cada categoria, são encontradas comercialmente e abrangem um leque de análise química reproduzível, de forma que, as composições escolhidas (com formulações específicas) para serem sinterizadas possam ser reproduzidas.

3.1 Caracterização das Matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX), analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com espectroscopia dispersiva de energia por raios X (EDS), por meio da distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria, área superficial específica segundo a teoria BET, densidade real por picnometria de hélio e, por fim, análise química por meio da técnica de fluorescência de raios X.

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A identificação por raios X das fases cristalinas dos materiais baseou-se na incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produziram reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg ($n.\lambda = 2.d.\text{sen}\phi$, onde n é um número inteiro correspondendo à ordem de difração, d é a distância interplanar e ϕ o ângulo de incidência), fornecendo com isso informações referentes às distâncias interplanares e à intensidade de reflexão, o que possibilita a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente [41].

A caracterização dos pós por difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro *Siemens*, modelo *D5000*, com tubo de alvo de cobre a 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2ϕ de 10° a 80° , modo contínuo a $2^\circ/\text{min}$.

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do *software* DIFFRACplus - EVA, com a base de dados centrada no sistema JCPDS.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura, o feixe eletrônico emitido por um canhão de elétrons dirigido à amostra por meio de lentes magnéticas, percorreu a sua superfície, gerando a emissão de novos elétrons de modo semelhante à formação de imagem em um cinescópio convencional. A imagem da amostra possuiu um efeito tridimensional, uma vez que os elétrons que são gerados a partir da interação feixe-matéria, são função da profundidade em que ocorreu sua geração. Tal projeção permitiu a avaliação da geometria e dimensões dos aglomerados e partículas primárias do material [41].

Todas as amostras em pó foram recobertas pela vaporização de uma fina camada de ouro ou carbono a fim de se obter uma superfície condutora de elétrons, sendo posteriormente analisadas em microscópios eletrônicos de varredura dos tipos: *Leica Cambridge* modelo *Stereoscan 440*, com feixe de elétrons incidentes de 20 kV, *DMS 940A - ZEISS* com feixe de elétrons incidentes de 20kV, *XL 30 TMP - Philips* com feixe de elétrons incidentes de 30 kV e *XL 30 FEG - Philips* com feixe de elétrons incidentes de 30 kV.

3.1.3 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pós foi obtida por meio da técnica baseada na sedimentação de partículas. Essa técnica consiste na determinação da fração de partículas em um plano de determinada profundidade em uma suspensão homogênea diluída (< 4% vol).

Partículas de todos os tamanhos podem se depositar através do plano, mas somente aquelas menores que um determinado tamanho, de acordo com a Lei de Stokes, permanecerão nesse plano ou acima dele após um certo tempo. A concentração em suspensão é normalmente determinada a partir da intensidade relativa //o da luz transmitida ou de raios X [42].

Foram, primeiramente, preparadas soluções com os pós, utilizando como meio líquido a água e adicionando-se a seguir o defloculante poliacrilato de amônia (*DREW*). Essas soluções foram dispersas em ultra-som com uma amplitude de 15 μm (pico-a-pico), por 2 minutos, e posteriormente analisadas em equipamento *Sedigraph 5000 D (Micromeritics)*. Os resultados foram obtidos em termos de massa acumulada (em porcentagem) versus diâmetro esférico equivalente das partículas, fornecendo as curvas de distribuição de tamanho de partículas.

3.1.4 Área Superficial Específica (BET)

A área superficial específica das partículas das matérias-primas foi definida e determinada como a área acessível ou detectável da superfície de um sólido por unidade de massa de material, utilizando-se equipamento *Micromeritics Gemini II 2370*.

A técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N_2) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão, na temperatura do N_2 líquido. Equações matemáticas baseadas nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) permitem relacionar a área específica do material, a partir da adsorção física de moléculas de N_2 , sendo que cada molécula deste gás ocupa uma área de $16,2 \text{ \AA}^2$.

Técnicas automatizadas envolvem a admissão gradual do gás e proporciona uma medida da adsorção em condições de quase-equilíbrio, fornecendo dados das isotermas de fisiosorção [42].

Antes da determinação das isotermas, foi realizado uma desgaseificação das amostras (remoção de eventuais materiais inicialmente adsorvidos, a fim de garantir uma superfície mais limpa) por meio do aquecimento a uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa (*Quimis*) por 24 horas.

3.1.5 Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio consiste na determinação da densidade real de materiais sólidos e particulados. O valor de densidade é considerado real se a amostra não apresentar poros fechados oclusos, caso contrário o valor obtido é da densidade aparente. Para o cálculo da densidade real das matérias-primas, foi utilizada a técnica de Picnometria de Hélio (equipamento *Accupyc 1330 – Micromeritics*).

3.1.6 Análise Química por “Fluorescência” de Raios X

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

A análise química por fluorescência pode ser qualitativa e/ou quantitativa. A análise qualitativa resume-se na obtenção do espectrograma da amostra, identificação da posição angular de cada linha, e comparação com tabelas padronizadas, identificando, assim, os elementos químicos que compõem a amostra.

A análise química quantitativa envolve a seqüência análoga à análise qualitativa. Depois de identificados os elementos existentes na amostra, pode-se medir as quantidades relativas de cada elemento (em geral, em porcentagem) por meio de comparação com amostras padrões de composição química conhecida.

Para isto, leva-se em conta a intensidade das linhas, a qual está intimamente ligada com a quantidade daquele elemento químico presente na amostra.

3.2 Preparação dos Corpos de Prova das Matérias-primas Utilizadas

As matérias-primas, que foram adquiridas com uma distribuição de tamanho de partículas inferior à referente à peneira de malha 325 ($\cong 44 \mu\text{m}$), foram preparadas, isoladamente, com a adição de 8% de umidade. As matérias-primas feldspato, fluxo, talco e quartzo tiveram adição de 1% de dextrina, para auxiliar no processo de prensagem. Após a adição de água, as matérias-primas foram homogeneizadas em peneira de malha 20 ($\cong 840 \mu\text{m}$). Após um período mínimo de 24 horas de espera para a homogeneização completa dessa umidade, as matérias-primas foram conformadas. Na etapa de prensagem, foram utilizados um molde de 6,07 x 2,5 cm e uma pressão de 200 Kgf/cm² (força de 3 ton) em uma prensa hidráulica. O ciclo de queima utilizado foi: taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, 15 minutos de permanência na temperatura de queima (variando de 650 a 1250 °C) e resfriamento natural até temperatura ambiente.

As amostras queimadas foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à flexão, densidade e porosidade aparentes e absorção de água, microscopia eletrônica de varredura e retração linear de queima.

3.3 Composições

As propriedades e respectivos métodos de avaliação considerados neste estudo foram estabelecidos com base nas exigências necessárias para caracterizar e classificar o material, ou seja, propriedades de interesse complementar a normalização vigente e métodos acessíveis às condições de pesquisa existentes por ocasião do trabalho.

As composições foram formuladas baseadas em uma composição teórica (45% - feldspato, 30% - argila São Simão, 15% - caulim, 7% - quartzo e 3% - talco) onde foram feitas, essencialmente, modificações na matéria-prima feldspato.

As composições estudadas são apresentadas na Tabela 3.2. A composição teórica foi baseada em literatura [43]; a composição PCR (**P**roduto **C**omercial **R**eproduzido) foi obtida a partir da análise química de um produto comercial, porém, reproduzida no laboratório. As três composições restantes foram obtidas a partir da reformulação da composição teórica, pela substituição – parcial ou total – do feldspato pela matéria-prima fluxo:

- a composição 50% fluxo – 50% feldspato foi obtida da substituição parcial do teor de feldspato da composição teórica pela matéria-prima fluxo;
- a composição 100% fluxo corresponde à substituição total do teor de feldspato pelo fluxo.

Vale ressaltar que, devido ao surgimento de deformação piropástica após a queima da amostra da composição 100% fluxo, à temperaturas superiores a 1125 °C, realizada em forno de simulação industrial, houve a necessidade de se realizar uma reformulação, visando eliminar esse problema. Então, foi realizada a redução do teor da matéria-prima fluxo de 45% para 30%, mantendo-se a proporcionalidade entre as demais matérias-primas, dando origem à uma nova composição denominada NF.

Tabela 3.2 – Composições estudadas e matérias-primas empregadas.

| Composição | Teórica | PCR | 50% fluxo- 50% feldspato | 100% fluxo | NF |
|-------------------|----------------|------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------|
| Feldspato | 45,0 | 42,0 | 22,5 | - | - |
| Argila São Simão | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 38,0 |
| Caulim | 15,0 | 10,0 | 15,0 | 15,0 | 19,0 |
| Quartzo | 7,0 | 18,0 | 7,0 | 7,0 | 9,0 |
| Talco | 3,0 | - | 3,0 | 3,0 | 4,0 |
| Fluxo | - | - | 22,5 | 45,0 | 30,0 |

3.3.1 Mistura

A quantidade das matérias-primas selecionadas foi calculada para fornecer 3,0 Kg de material para cada composição. As matérias-primas, todas abaixo da peneira de malha 325 (44 μm), foram homogeneizadas a úmido por 8 horas, com adição de 0,25% de silicato de sódio (defloculante). Procurou-se manter as densidades das barbotinas em 1,65 g/cm³.

A barbotina de cada composição foi atomizada (granulação da massa) em “spray dryer” (Niro Atomizer – Copenhagen - Denmark) de escala semi-industrial, mantendo-se a pressão na faixa de 1,7-2,0 bar e temperatura na faixa de 70-115 °C. Com isso, houve a necessidade de ajustes da densidade e viscosidade das barbotinas, a fim de se evitar uma sobrecarga na bomba do equipamento, para se obter uma umidade final de 8%. Após um tempo mínimo de 48 horas, para a homogeneização da umidade das composições, foi realizada a conformação das amostras.

As composições foram caracterizadas quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X (DRX), por meio da distribuição de tamanho de partículas por sedimentometria, área superficial específica segundo a teoria BET e densidade real por picnometria de hélio.

3.3.2 Conformação

Amostras de 6,0 x 2,5 cm foram obtidas a partir de 18 – 20 g de pó, utilizando-se de uma matriz metálica, uma prensa hidráulica e uma pressão de 350 Kgf/cm², sendo aplicada uma força em torno de 5,3 ton.

As densidades a verde, após prensagem e secagem, para as amostras de todas as composições variaram entre 1,80 a 1,90 g/cm³. Vale ressaltar que esses valores estão abaixo dos valores usualmente utilizados para a conformação de composições de grês porcelanato (em torno de 2,0 a 2,1 g/cm³).

Os valores da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão a seco são apresentados no Apêndice A.

Para se tentar reproduzir uma peça de maior formato, fez-se o uso de prensa INCO Tipo PHC, com capacidade de 100 toneladas. Utilizou-se uma matriz metálica de 15,6 x 17,1 cm e uma força de aproximadamente 95 toneladas, a fim de se obter uma pressão de compactação de 350 Kgf/cm².

3.3.3 Queima

O ciclo de queima utilizado foi: taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, 15 minutos de permanência na temperatura de queima (variando de 650 a 1250 °C) e resfriamento natural até temperatura ambiente.

3.4 Caracterização das Amostras Após Queima

As amostras queimadas foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à flexão, densidade e porosidade aparentes e absorção de água e retração linear de queima.

3.4.1 Resistência Mecânica à Flexão (RMF)

As amostras queimadas foram ensaiadas em equipamento (Hausfeld Tensometer/ Tensometer-Limited) para determinação do módulo de resistência à flexão em três pontos. A máquina registra a força necessária para a ruptura do corpo. Foram utilizadas as escalas de 30, 60 e 120 Kgf, com erros na leitura de ±0,1, ±0,5 e ±1,0 Kgf, respectivamente.

O módulo de resistência à flexão, que é uma resistência intrínseca ao material, foi calculado (em MPa) pela expressão:

$$MRF = \frac{3}{2} \frac{PL}{bh^2} 9,8066 \text{ MPa} \quad (3.1)$$

onde:

- P = carga de ruptura (Kgf);
- L = distância entre os apoios (cm);
- b = largura do corpo de prova (cm);
- h = altura (espessura) do corpo de prova (cm).

3.4.2 Densidade e Porosidade Aparentes e Absorção de Água

As medidas de densidade e porosidade aparentes e absorção de água foram realizadas utilizando-se a técnica de imersão, baseada na lei de Arquimedes [44]. Os corpos-de-prova foram submersos em água, por 24 horas, à temperatura ambiente; mediu-se a massa imersa M_i (com a amostra suspensa dentro da água) e a massa úmida M_U (enxugando levemente sua superfície para retirada do excesso de água).

Após a secagem das amostras, realizada em estufa, a 110 °C, foi medida a massa seca M_s [44].

Por meio das relações 3.2, 3.3 e 3.4 foi possível calcular a densidade e a porosidade aparentes e absorção de água, respectivamente.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (g/cm^3) \quad (3.2)$$

$$\%PA = \frac{M_U - M_s}{M_U - M_i} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%AA = \left(\frac{M_U - M_s}{M_s} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

3.4.3 Retração Linear de Queima (RLQ)

A retração linear de queima (RLQ) foi calculada percentualmente pela relação:

$$\%RLQ = \left(\frac{L_0 - L_1}{L_1} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

onde:

- L_0 é o comprimento do corpo seco;
- L_1 é o comprimento do corpo final queimado.

3.4.4 Resistência à Abrasão Profunda

A determinação da resistência à abrasão profunda (para pavimentos não esmaltados) é feita por meio da medida da longitude da cavidade produzida na face do corpo de prova por um disco rotativo em condições definidas e com ajuda de um material abrasivo (óxido de alumínio fundido branco).

A resistência à abrasão profunda é expressa em volume de material removido, em milímetros cúbicos (mm^3), calculado pelo comprimento da cavidade C_{cav} , por meio da expressão [45]:

$$V = \left(\frac{\pi \times \varphi}{180} - \text{sen} \varphi \right) \times \left(\frac{e \times D^2}{8} \right) \quad (3.6)$$

sendo:

$$\frac{\text{sen} \varphi}{2} = \frac{C_{cav}}{D} \quad (3.7)$$

onde: $\pi = 3,1416$

- V = volume de material removido (mm^3);
- D = diâmetro do disco rotativo (mm);
- e = espessura do disco rotativo (mm);
- φ = ângulo (em graus) correspondente ao centro do disco até a cavidade;
- C_{cav} = comprimento da cavidade (mm).

3.4.5 Determinação da Deformação Piroplástica

Para a realização desse ensaio qualitativo, utilizou-se de duas placas refratárias. Entre as placas, foram posicionadas amostras das composições estudadas. Essas amostras foram queimadas em temperaturas variando de 1125 °C a 1200 °C. Após o resfriamento das peças, mediu-se o ângulo (δ) formado entre um plano e a extremidade da amostra, determinando-se a deformação piropilástica (em graus).

O cálculo do ângulo de deformação piropilástica (Figura 3.1) se faz por meio da equação:

$$\delta = \arctg \frac{a}{c} \quad (3.8)$$

onde:

δ = ângulo de deformação piropilástica (em graus);

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

c = distância deformada.

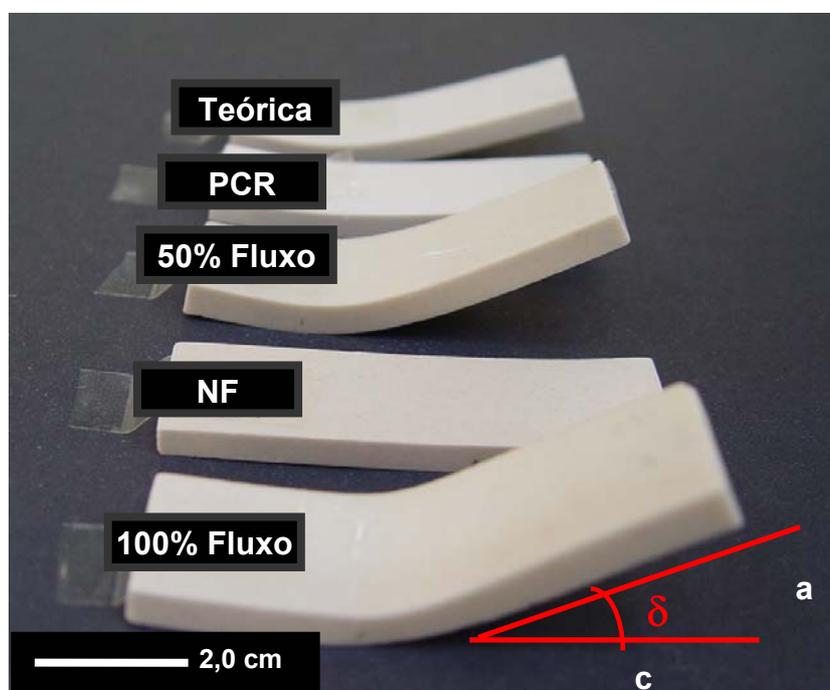


Figura 3.1 – Ilustração do método utilizado para a determinação do ângulo de deformação piropilástica para as composições estudadas.

Uma análise mais detalhada sobre deformação piropelástica pode ser realizada segundo a metodologia proposta por Navarro et al. (medida do índice piropelástico) [46], onde parâmetros como espessura e distância entre apoios são considerados.

3.4.6 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura (ΔT) que pode existir entre uma substância e uma amostra referência ou inerte, quando ambos os materiais são submetidos, ao mesmo tempo e a mesma temperatura, a um aquecimento ou resfriamento controlado.

A medida da diferença de temperatura (ΔT) se realiza com o auxílio de três termopares, dois deles colocados em contato com os suportes onde se encontram as amostras e que estão conectados; e um terceiro que permite a medida da temperatura. Por meio desta técnica, é possível detectar as várias transformações que implicam em mudanças de energia, as quais podem ser devidas a fenômenos químicos ou físicos. Essas mudanças podem ser endotérmicas (absorção de calor) ou exotérmicas (liberação de calor) [47].

A análise térmica diferencial foi realizada para cada matéria-prima e composições estudadas, para se observar as possíveis transformações que ocorrem durante o aquecimento.

3.4.7 Análise Dilatométrica

A dilatação térmica é um fenômeno geral a todos os corpos sólidos. Um aumento do conteúdo energético de qualquer material acarreta um aumento das vibrações atômicas, fenômeno que se traduz em um aumento do volume do corpo em questão. Os ensaios de dilatação térmica possibilitam o estudo de sinterização com taxa de aquecimento constante, além da expansão térmica e o comportamento de retração linear dos materiais ($\Delta L/L_0$) em função da temperatura de sinterização, permitindo acompanhar a sua densificação e as etapas de reação e velocidade de densificação.

O sistema de medidas é constituído por um suporte de sílica vítrea ou alumina, no qual se aloja a amostra a ser ensaiada. A expansão ou contração que o sistema amostra-suporte experimental é transmitida mediante uma haste (do mesmo material que o suporte) a um registrador. Para se determinar a dilatação de uma amostra, é necessário considerar um fator de correção correspondente ao conjunto suporte-haste, previamente conhecido [47].

Para os ensaios de dilatação térmica à taxa de aquecimento constante, as amostras de cada matéria-prima e das composições estudadas foram aquecidas com uma velocidade de 7,5 °C/min, da temperatura ambiente até temperaturas variando de 650 °C a 1200 °C, utilizando-se um dilatômetro horizontal interfaceado *Netzsch 402 C*.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para verificação da distribuição da porosidade total aberta e fechada, a superfície normal e de fratura, e também a morfologia do material. Utilizaram-se microscópios eletrônicos de varredura do tipo *DMS 940A - ZEISS* com feixe de elétrons incidentes de 20kV, *XL 30 TMP - Philips* com feixe de elétrons incidentes de 30 kV e do tipo *XL 30 FEG - Philips* com feixe de elétrons incidentes de 30 kV.

Para as amostras mais densas obtidas para cada composição estudada, foi realizada a etapa de ataque químico a quente (ácido fosfórico), em tempos variando de 10 a 60 segundos, com a finalidade de se revelar a microestrutura obtida.

Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma das diversas etapas da investigação para matérias-primas e composições estudadas.

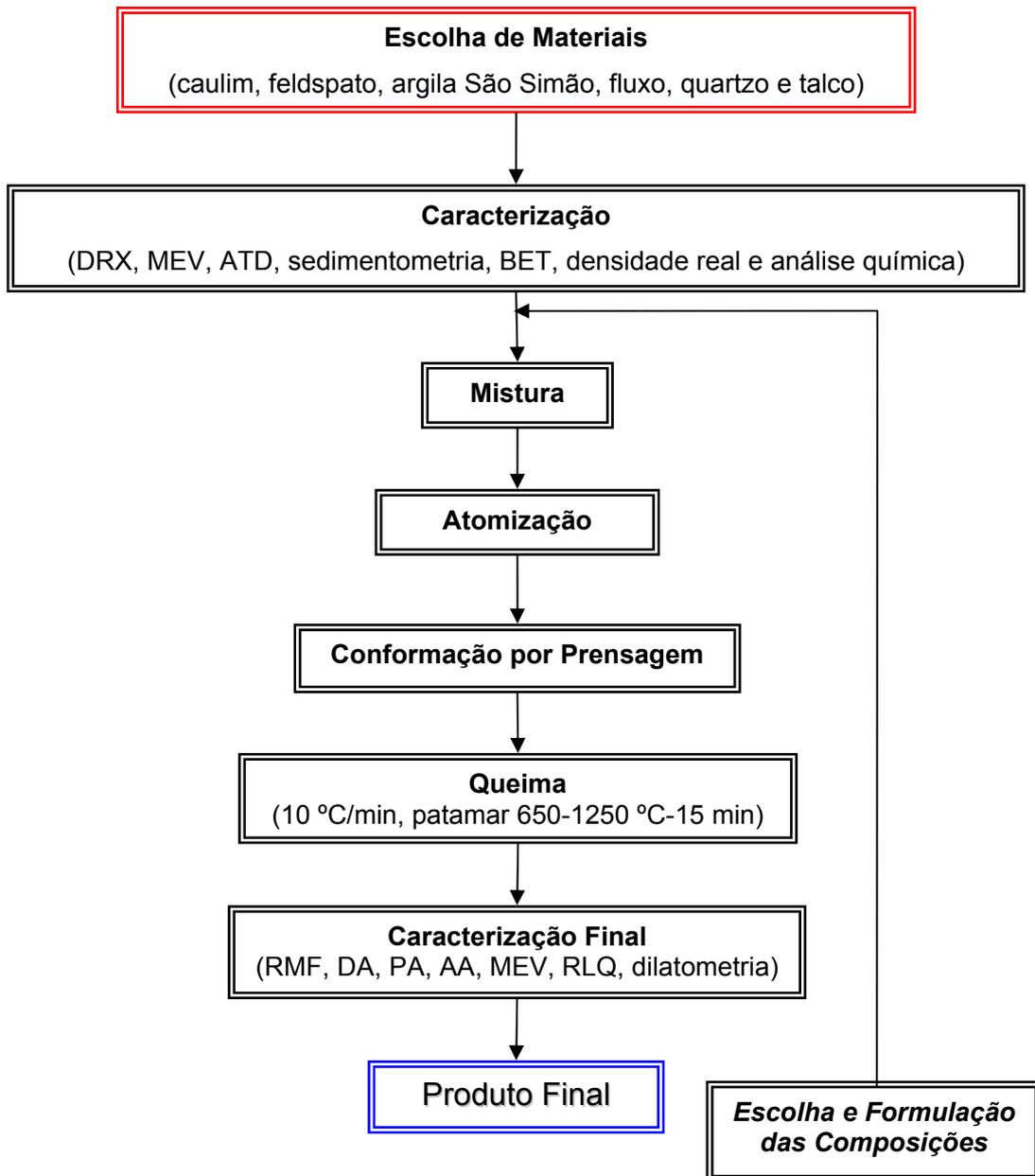


Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de obtenção, mistura e caracterização das matérias-primas e das composições utilizadas no projeto de pesquisa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caulim

O caulim utilizado foi de uma amostragem com 0,94% de umidade relativa. Este material é utilizado para confeccionar peças sinterizadas com uma coloração clara.

Pode-se observar que o caulim utilizado como uma das matérias-primas para a confecção das amostras sinterizadas consistiu basicamente da fase caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), não sendo evidenciada a presença de impurezas e/ou argilominerais nos limites de detecção da análise por raios X (Figura 4.1).

Na Figura 4.2 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas do caulim utilizado. Observa-se que o caulim possui uma distribuição larga (com tamanho médio de partícula igual a $4,2 \mu\text{m}$), facilitando a velocidade de reação na interação dos pós nas composições durante a queima.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.3 mostram as partículas do pó de caulim (fase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ evidenciada pela difratometria de raios X). Em alta magnificação, pode-se observar um formato de placas sobrepostas e pouco grau de rugosidade na superfície das partículas.

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns resultados da caracterização do caulim utilizado.

Tabela 4.1 – Características físicas do caulim.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Aparência | Pó amarelo claro |
| Densidade real | $2,65 \text{ g/cm}^3$ |
| Densidade teórica | $2,55 \text{ g/cm}^3$ |
| Área superficial específica | $6,49 \text{ m}^2/\text{g}$ |

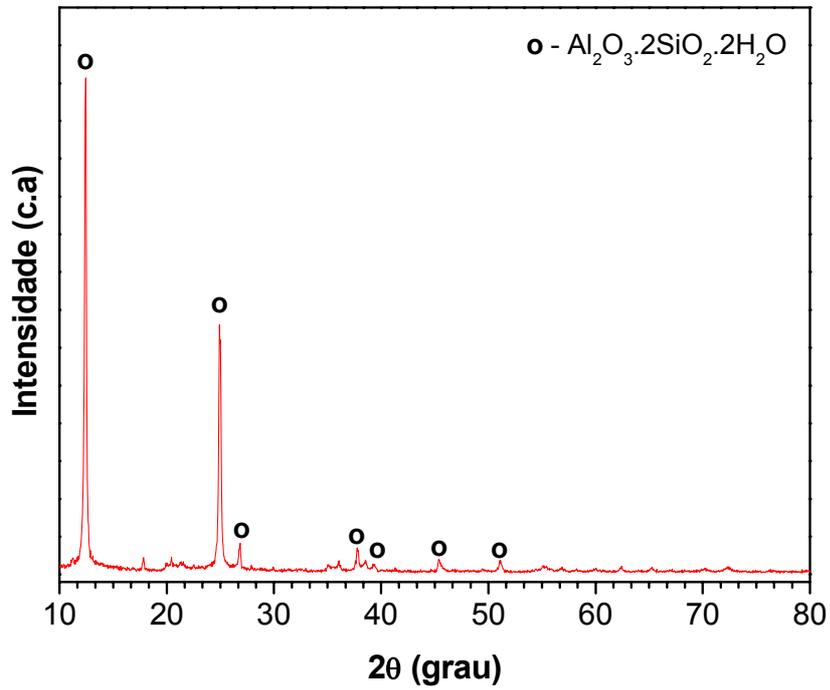


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da matéria-prima caulim.

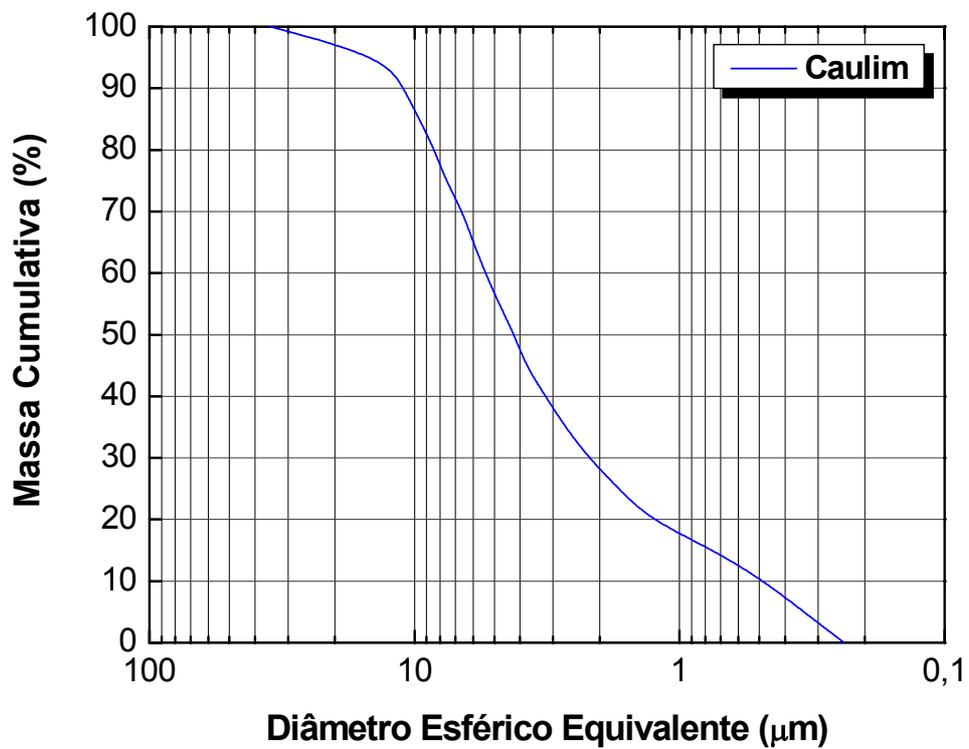


Figura 4.2 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima caulim.

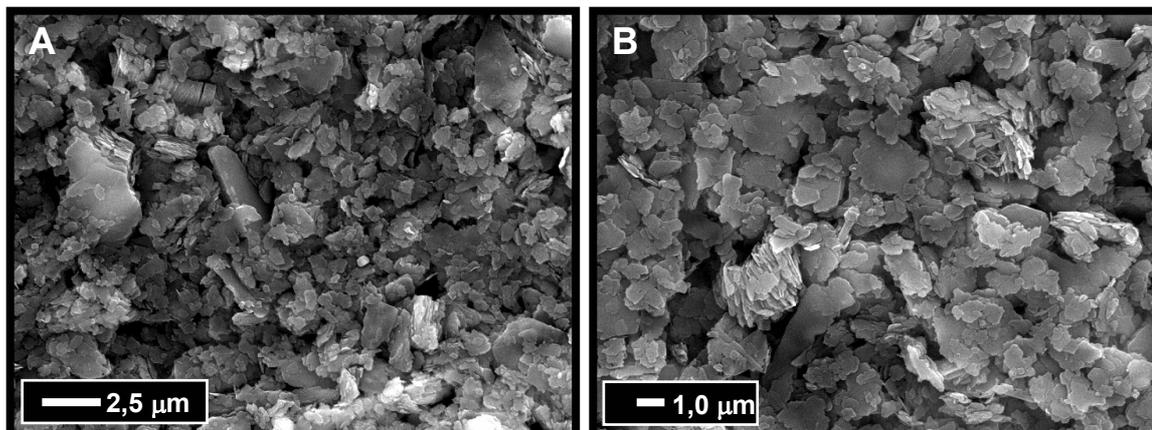


Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima caulim utilizada:
(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Na Figura 4.4 é mostrada a curva obtida por ATD para a matéria-prima caulim. Existem dois picos principais: o primeiro pico, referente a uma reação endotérmica, corresponde à reação de perda de água de constituição. O segundo pico, exotérmico, corresponde à reação de formação de mulita.

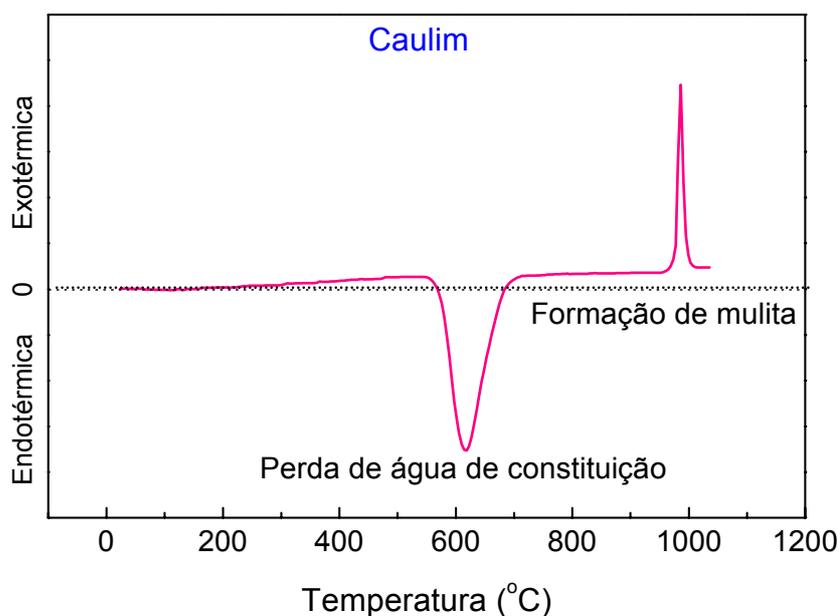


Figura 4.4 – Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima caulim.

Nas figuras 4.5 e 4.6 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para o caulim, respectivamente.

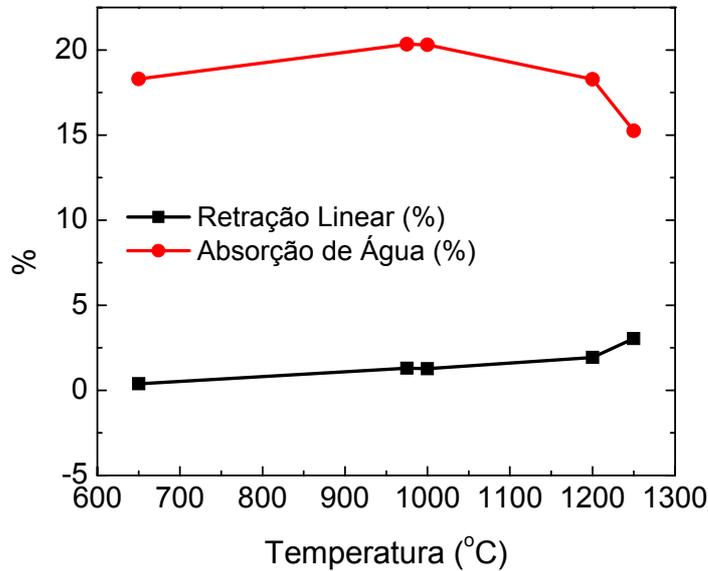


Figura 4.5 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para a matéria-prima caulim.

O caulim, devido à sua elevada absorção de água (e baixa retração linear) pode ser considerado como um material refratário, na faixa de temperatura avaliada. Sua resistência mecânica sofre um apreciável aumento em torno de 1200 °C, provavelmente devido à formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

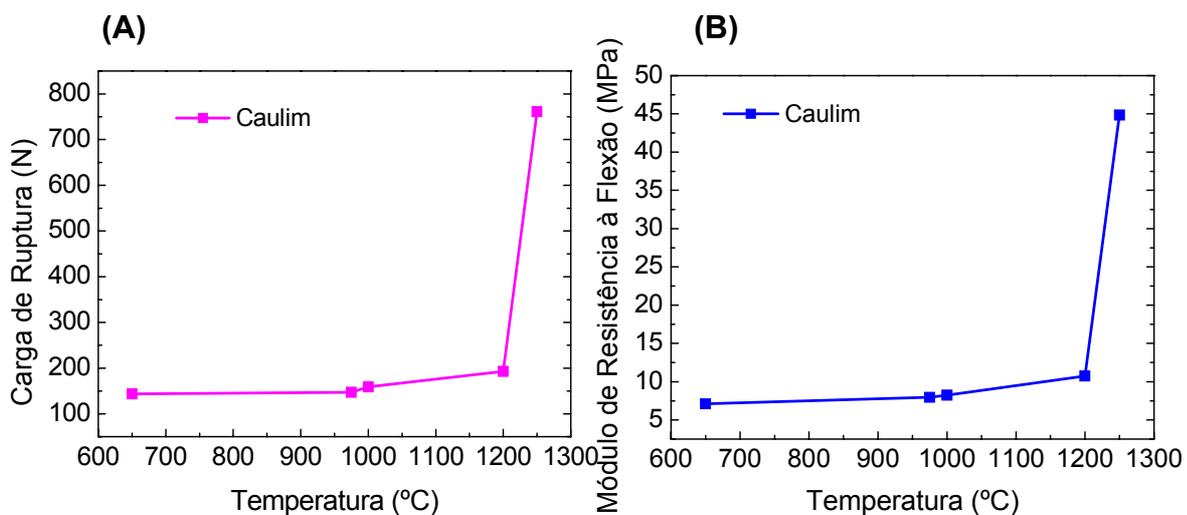


Figura 4.6 – Curvas de: **(A)** carga de ruptura e **(B)** módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima caulim.

4.2 Feldspato

O feldspato utilizado foi de uma amostragem com 0,11% de umidade relativa. Sua principal função é a de aumentar a densificação do corpo cerâmico, aumentar a resistência mecânica e diminuir a porosidade após a queima.

Pode-se observar que o feldspato utilizado como matéria-prima para a confecção das amostras sinterizadas consistiu basicamente da fase ortoclásio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), não sendo evidenciada a presença de impurezas e/ou argilominerais, nos limites de detecção da análise por raios X (Figura 4.7).

Na Figura 4.8 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas do feldspato utilizado. Observa-se que o feldspato possui uma distribuição relativamente estreita (com tamanho médio de partícula igual a 14,0 μm), possuindo uma reatividade significativa para a formação dos corpos sinterizados, por gerar uma fase líquida, apesar de possuir um tamanho médio de grão maior do que o caulim.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.9 mostram as partículas do pó de feldspato (fase $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ evidenciada pela difratometria de raios X). Em alta magnificação, pode-se observar a heterogeneidade no tamanho e na forma das partículas.

Na Tabela 4.2 são apresentados alguns resultados da caracterização do feldspato utilizado.

Tabela 4.2 – Características físicas do feldspato.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Aparência | Pó branco |
| Densidade real | 2,60 g/cm ³ |
| Densidade teórica | 2,58 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 2,31 m ² /g |

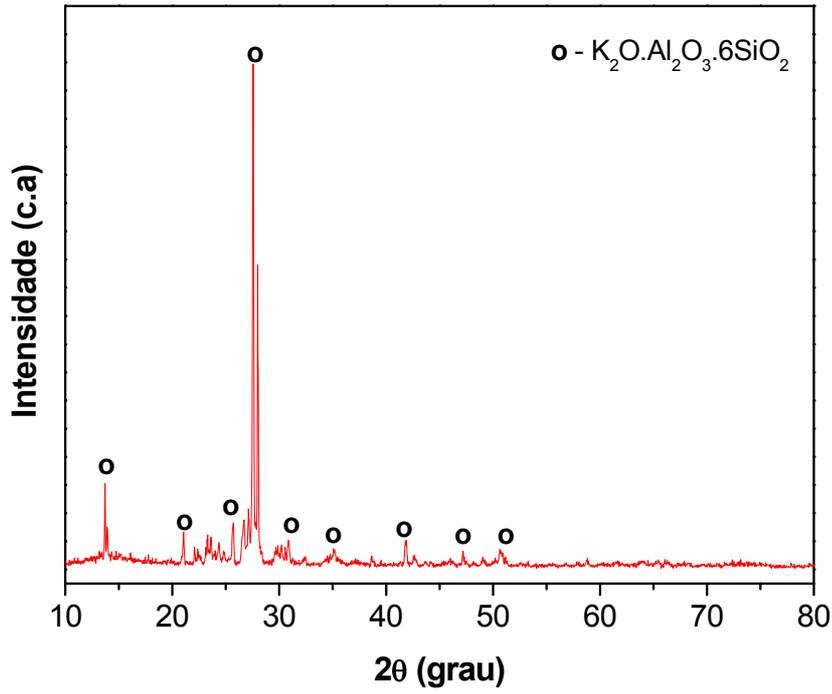


Figura 4.7 – Difratoograma de raios X da matéria-prima feldspato.

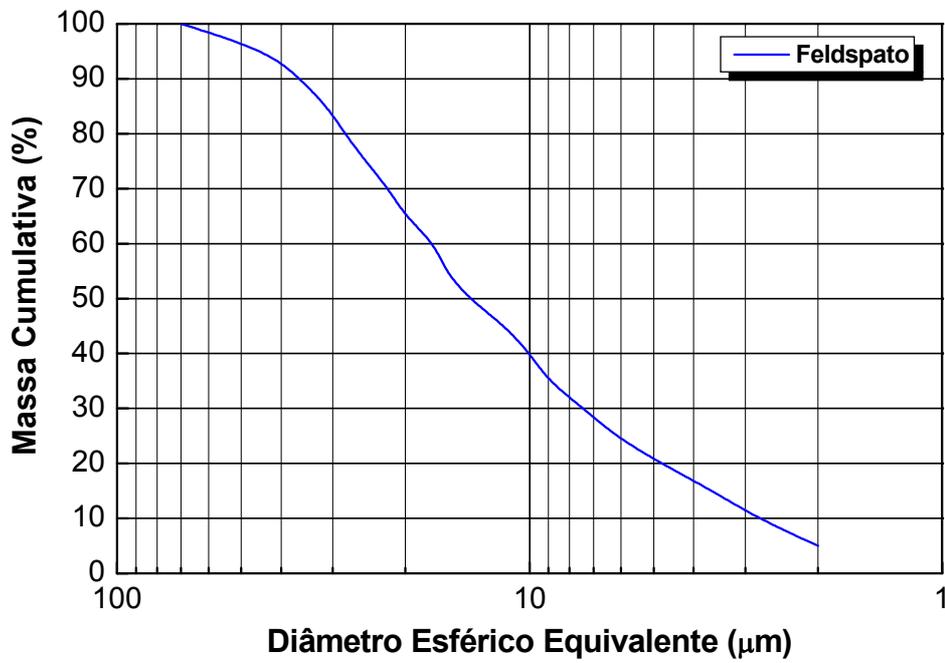


Figura 4.8 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima feldspato.

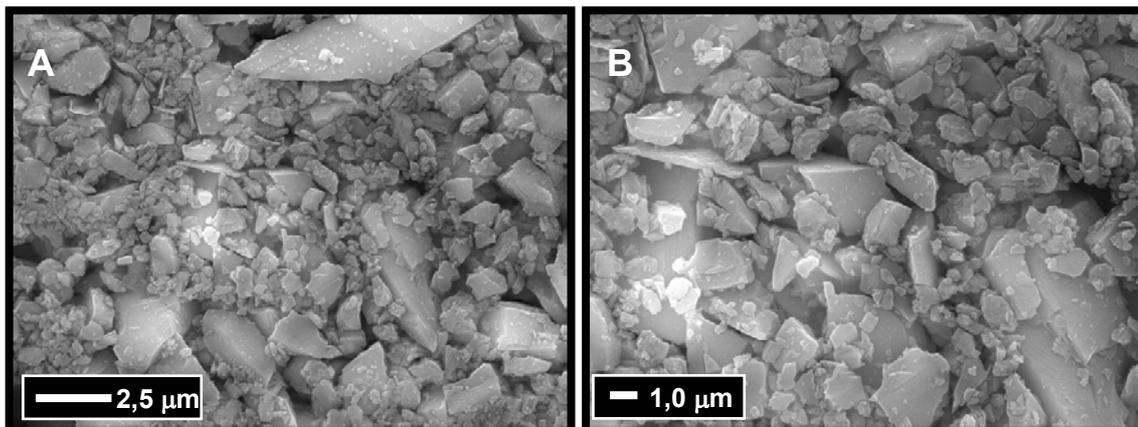


Figura 4.9 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima feldspato utilizada:

(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Como esperado, na temperatura de realização do ensaio de ATD, a matéria-prima feldspato não sofreu nenhuma transformação, como mostrado na Figura 4.10. Vale ressaltar que o surgimento da fase líquida, para o ortoclásio, ocorre na faixa de 1180 a 1200 °C.

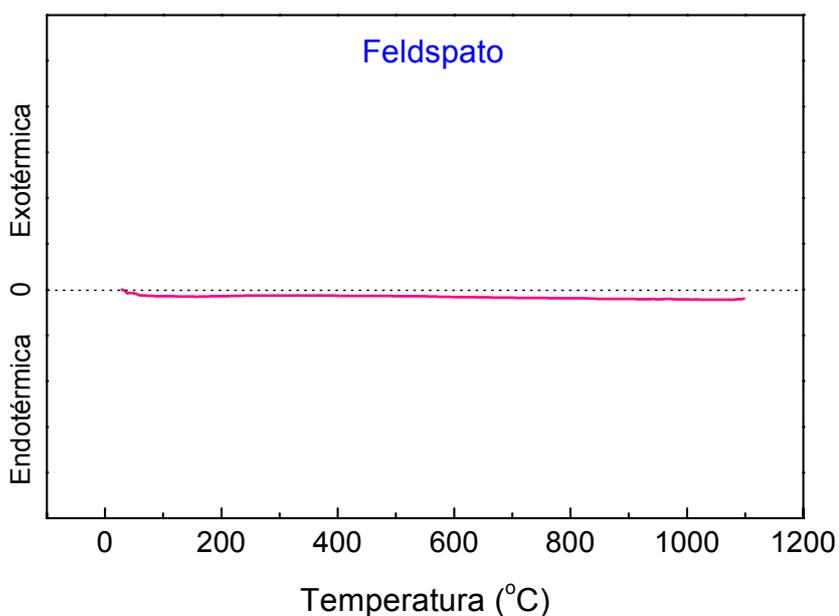


Figura 4.10- Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima feldspato.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o feldspato, respectivamente.

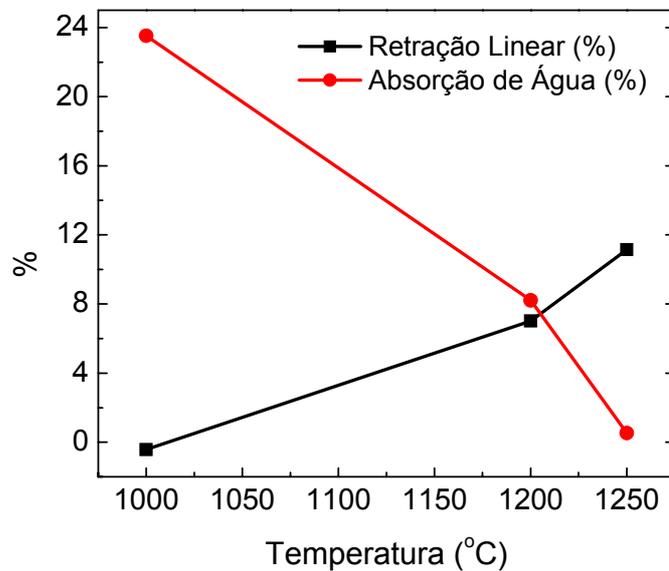


Figura 4.11 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o feldspato.

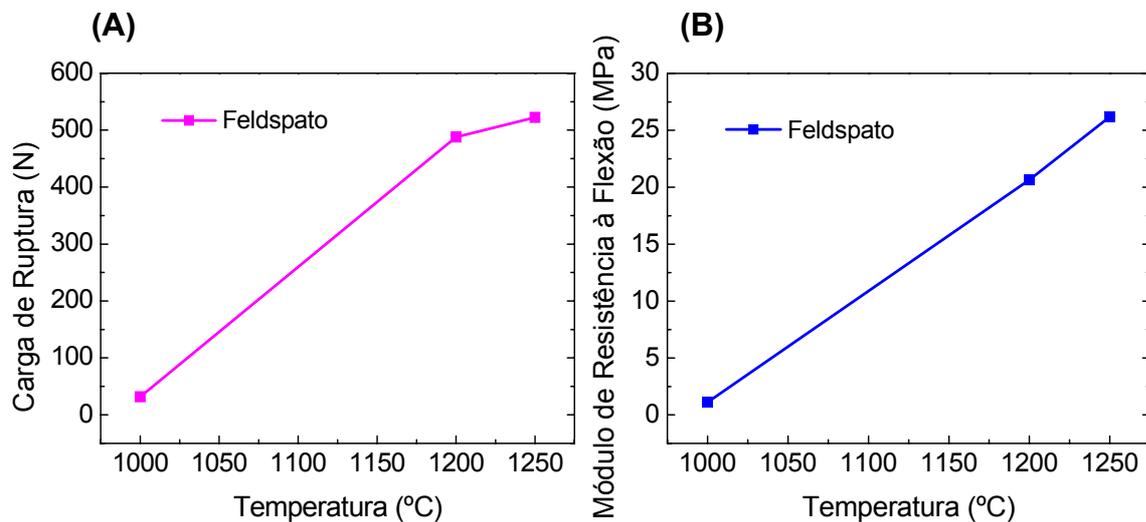


Figura 4.12 – Curvas de (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima feldspato.

O feldspato sofre uma diminuição contínua da absorção de água em função da temperatura, o que se torna mais acentuado a partir de temperaturas da ordem de 1200 °C, onde deve iniciar o aparecimento de uma quantidade elevada de fase líquida.

Devido à diminuição da porosidade aparente pela presença da fase líquida, a resistência mecânica à flexão das amostras de feldspato aumentou com a temperatura.

4.3 Argila São Simão

A argila utilizada foi de uma amostragem com 1,56% de umidade relativa. Este material é utilizado para conferir plasticidade à massa e resistência mecânica a verde ao corpo, além de proporcionar uma elevada resistência mecânica ao produto final. Pode-se observar que a argila São Simão utilizada como uma das matérias-primas para a confecção das amostras queimadas consistiu basicamente das fases caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), não sendo evidenciada a presença de impurezas e/ou argilominerais nos limites de detecção da análise por raios X (Figura 4.13).

Na Figura 4.14 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da argila utilizada. Observa-se que a argila possui uma distribuição larga (com tamanho médio de partícula igual a 0,76 μm), facilitando a velocidade de reação, devido a sua significativa reatividade (Tabela 4.3), na interação dos pós nas composições, dos corpos após sinterização.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 4.15, mostram as partículas do pó da argila (fases $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e SiO_2 evidenciadas pela difratometria de raios X). Em alta magnificação, pode-se observar um formato de placas sobrepostas (Figura 4.15B-1) e uma heterogeneidade na forma e no tamanho das partículas, devido à presença de quartzo (Figura 4.15B-2), evidenciadas por espectroscopia dispersiva de energia por raios X (EDS).

Na Tabela 4.3 são apresentados alguns resultados da caracterização da argila.

Tabela 4.3 – Características físicas da argila São Simão.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|-------------------------|
| Aparência | Pó cinza claro |
| Densidade real | 2,60 g/cm ³ |
| Densidade teórica | 2,57 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 13,16 m ² /g |

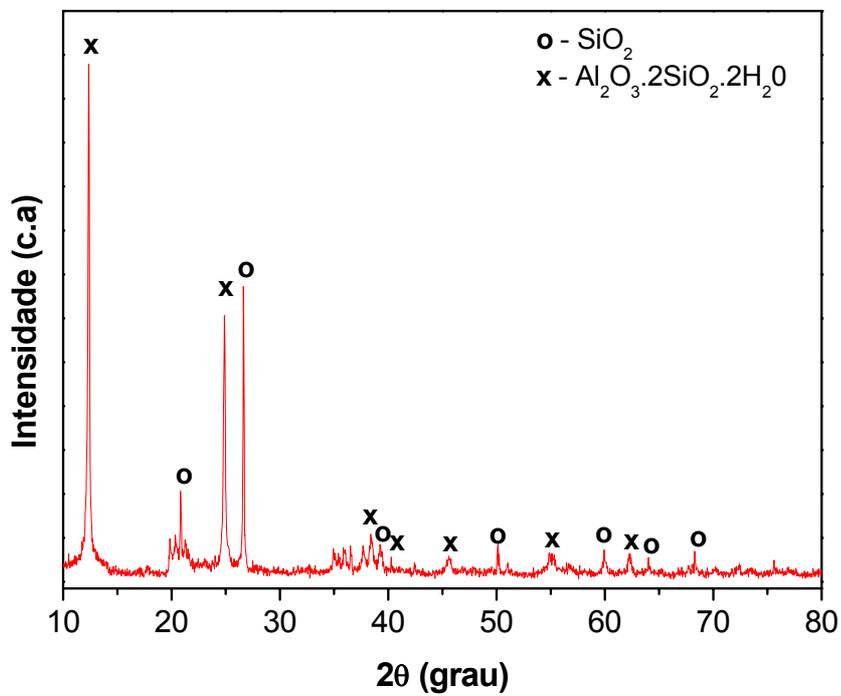


Figura 4.13 – Difratograma de raios X da matéria-prima argila São Simão.

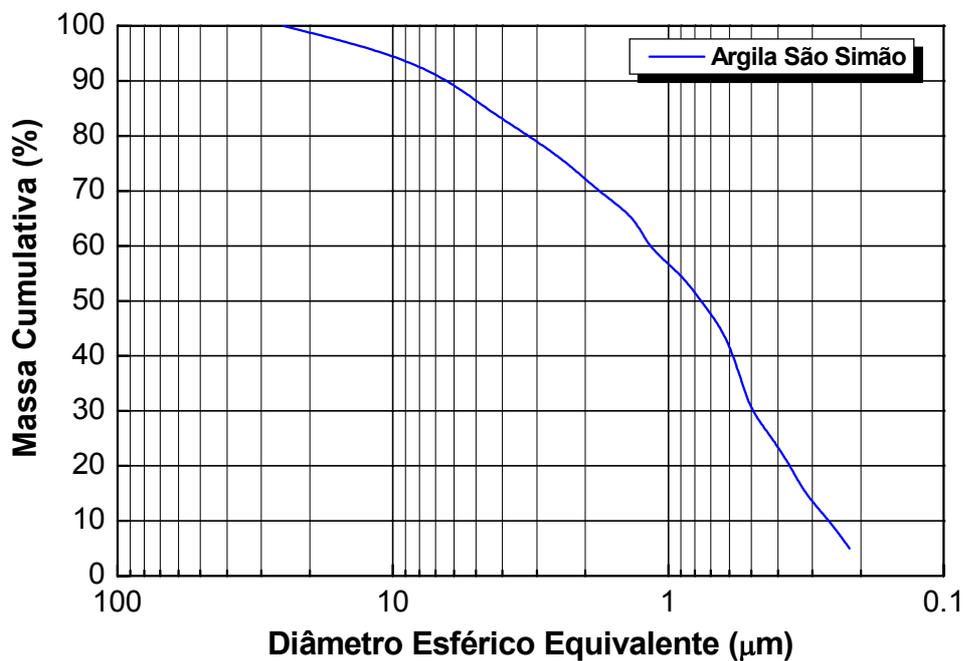


Figura 4.14 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima argila São Simão.

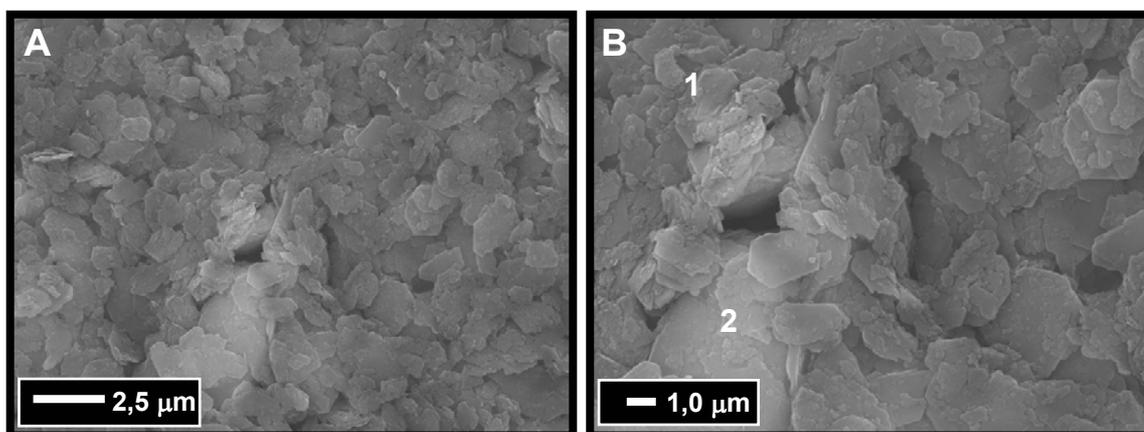


Figura 4.15 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima argila São Simão utilizada:
(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Na Figura 4.16 é mostrada a curva obtida por ATD da argila São Simão. O primeiro pico, endotérmico, refere-se à perda de água de constituição. O pico exotérmico ocorre devido à formação de mulita, em temperaturas em torno de 1000 °C.

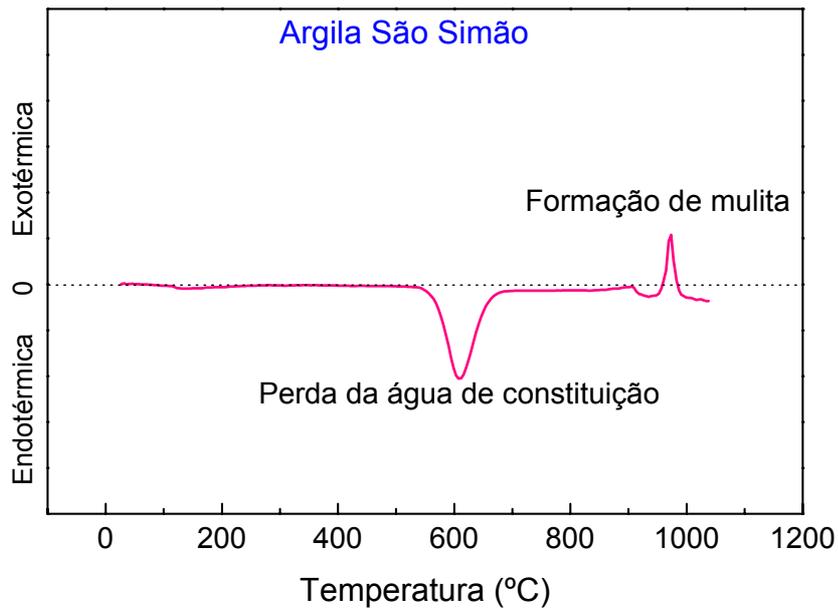


Figura 4.16 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima argila São Simão.

Nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a argila São Simão, respectivamente.

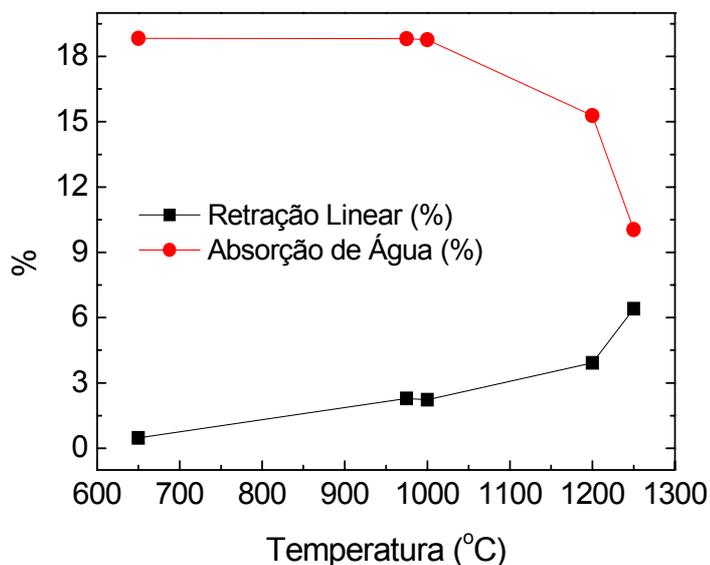


Figura 4.17 - Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para a argila São Simão.

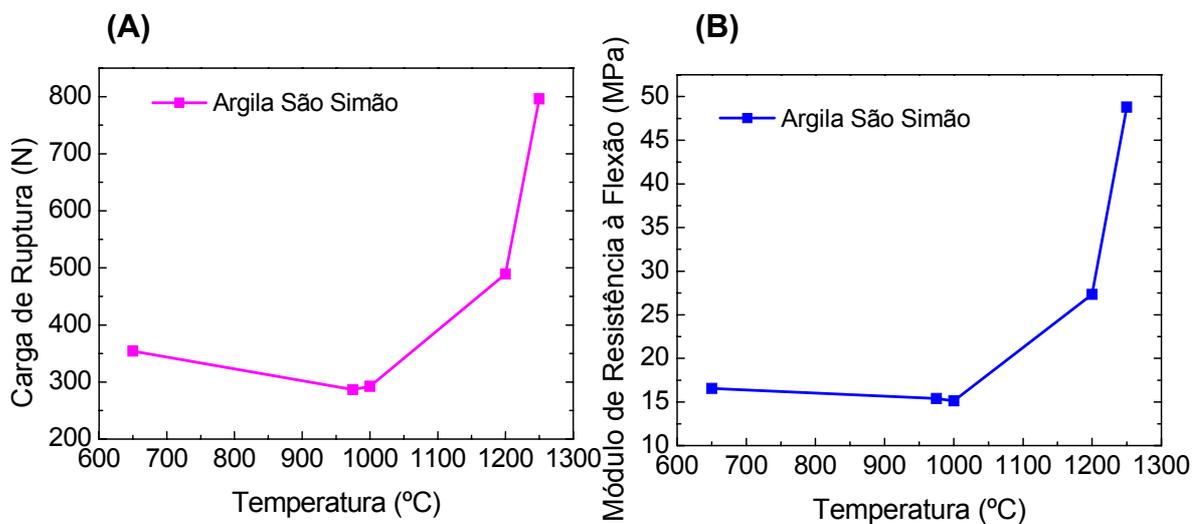


Figura 4.18 – Curvas de: **(A)** carga de ruptura e **(B)** módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima argila São Simão.

A argila São Simão apresenta um aumento acentuado de sua retração linear e, conseqüentemente, uma diminuição da absorção de água a partir de 1000 °C. A resistência mecânica à flexão também sofre um aumento na mesma faixa de temperatura, o que retrata o início da sinterização dessa matéria-prima.

4.4 Fluxo

O fluxo utilizado foi de uma amostragem com 1,28% de umidade relativa. Este material foi utilizado como alternativa de substituição ao feldspato como fundente na composição de grês porcelanato.

Como esperado, por ser um material essencialmente vítreo, não apresentou reflexões basais características dos materiais cristalinos no difratograma de raios X (Figura 4.19).

Na Figura 4.20 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da matéria-prima denominada fluxo, previamente obtida, e após cominuição. Observa-se que o material possui uma distribuição estreita (com tamanho médio de partícula igual a 10,0 μm), porém menor quando comparado ao feldspato (14,0 μm). Vale notar que os formatos das curvas de distribuição de tamanho de partículas do feldspato e do fluxo são muito similares (Figura 4.8 e 4.20, respectivamente), apesar dos menores tamanhos de partícula da matéria-prima fluxo.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.21 mostram as partículas vítreas do pó da matéria-prima fluxo, evidenciada pela difratometria de raios X. Em alta magnificação, pode-se observar um formato de placas irregular e uma grande heterogeneidade na forma e no tamanho das partículas.

Na Tabela 4. 4 são apresentados alguns resultados da caracterização do fluxo.

Tabela 4. 4 – Características físicas do fluxo.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Aparência | Pó amarelo claro |
| Densidade real | 2,47 g/cm ³ |
| Densidade teórica | 2,50 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 1,63 m ² /g |

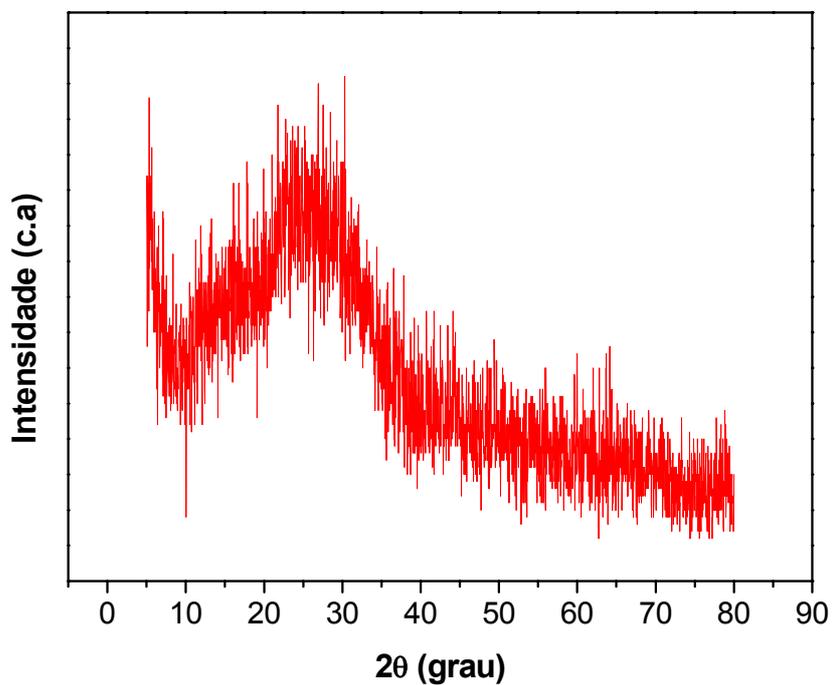


Figura 4.19 – Difratoograma de raios X mostrando o aspecto vítreo do espectro da matéria-prima fluxo.

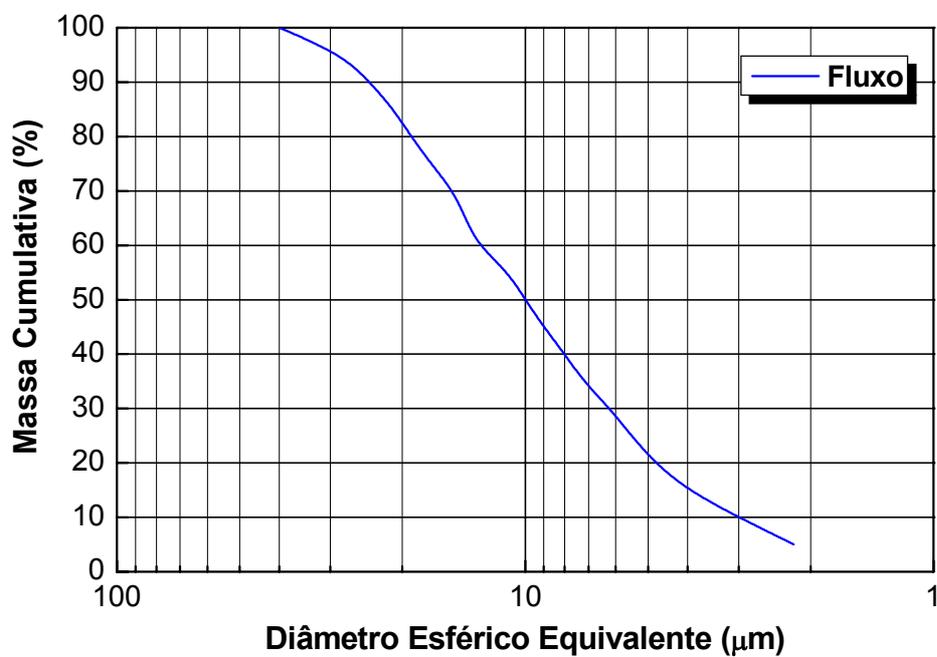


Figura 4.20 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima fluxo.

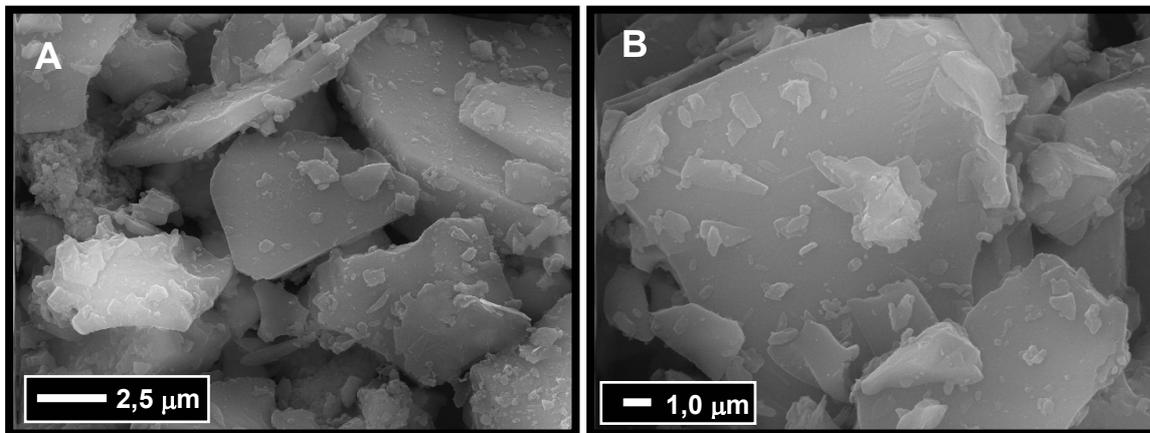


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima fluxo:

(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Na Figura 4.22 é mostrada a curva obtida por ATD para a matéria-prima fluxo. Devido ao fato de apresentar caráter vítreo, somente é observável o amolecimento da matéria-prima em função do aumento de temperatura.

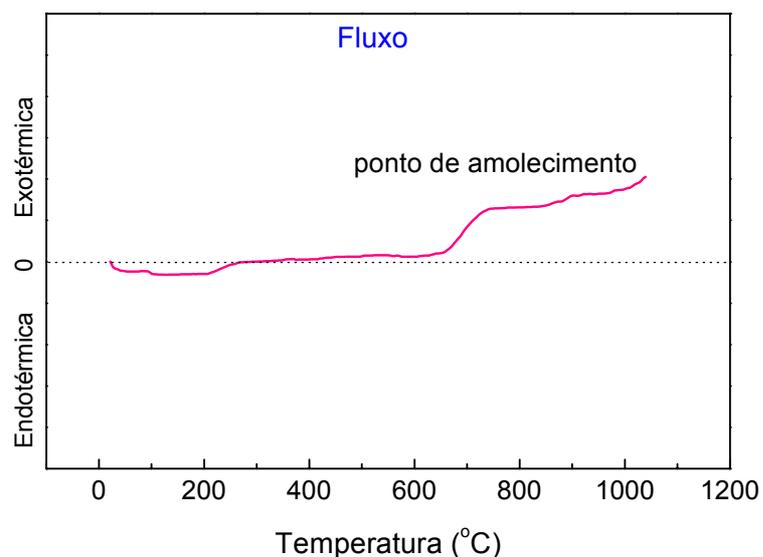


Figura 4.22 - Curva obtida por meio do ensaio de análise térmica diferencial para a matéria-prima fluxo.

Nas Figuras 4.23 e 4.24 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o fluxo, respectivamente.

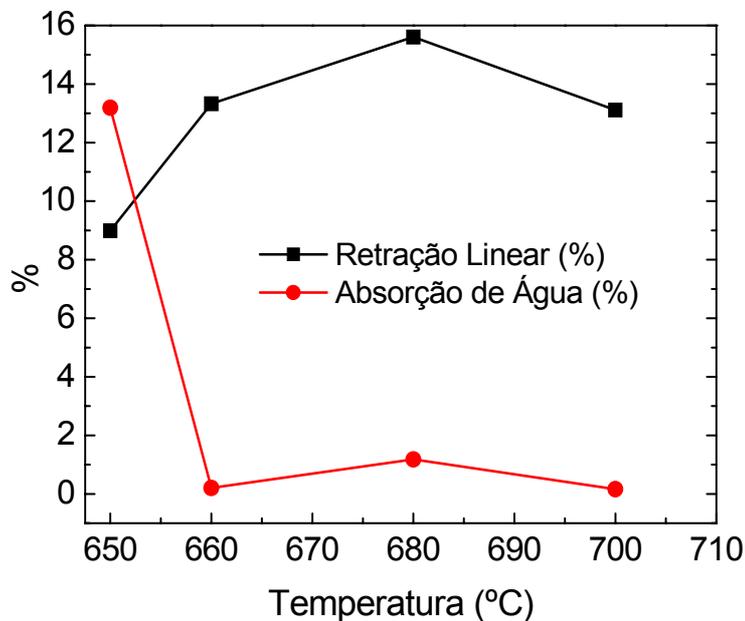


Figura 4.23 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura da matéria-prima fluxo.

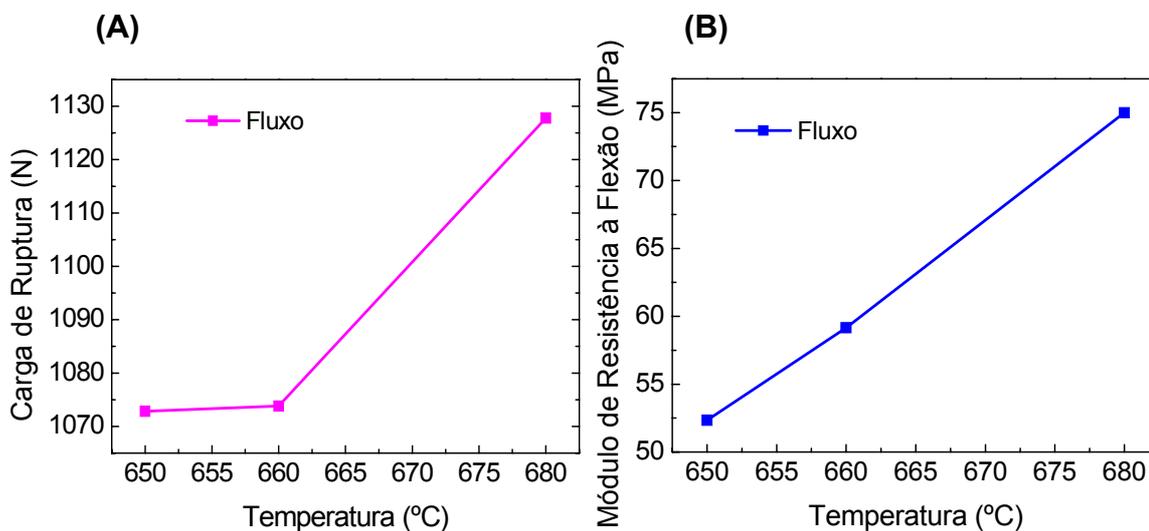


Figura 4.24 – Curvas de (A) carga de ruptura e (B) módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima fluxo.

Durante a queima das amostras constituídas pela matéria-prima fluxo, ocorre a formação de grande quantidade de fase líquida. Em temperaturas superiores a 690 °C, começa a ocorrer uma deformação pirolástica das amostras, dificultando a obtenção dos resultados referentes à resistência mecânica à flexão para essa temperatura.

Na Figura 4.25 são apresentadas as micrografias da matéria-prima fluxo, com e sem tratamento térmico (640 °C com patamar de 12h), respectivamente.

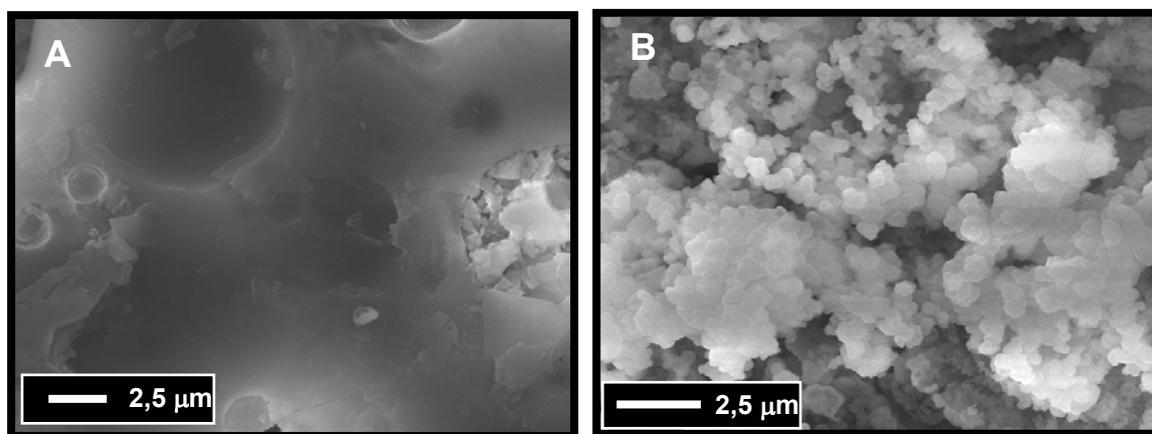


Figura 4.25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima fluxo sinterizada:

(A) sem ataque térmico e (B) com ataque térmico (5.000X).

Pode-se notar que a amostra que não sofreu tratamento térmico (Figura 4.25A), com superfície polida, não apresentou a estrutura de formação de contornos de grão, comuns para amostras cristalinas. O ataque térmico promoveu a visualização de uma microestrutura formada por grãos homogêneos e esféricos, diferentemente da sua constituição primária (Figura 4.25B).

4.5 Quartzo

O quartzo utilizado foi de uma amostragem com 0,40% de umidade relativa. Este material é utilizado para manter um “esqueleto” silicoso na massa quando, por efeito do aumento da temperatura, os outros componentes fundem. Além disso, é um importante regulador da correta relação entre sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) para a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), fase que aumenta a resistência das peças.

Pode-se observar que o quartzo utilizado como uma das matérias-primas para a confecção das amostras sinterizadas consistiu da fase quartzo- α (SiO_2), não sendo evidenciada a presença de impurezas e/ou argilominerais nos limites de detecção da análise por raios X (Figura 4.26).

Na Figura 4.27 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas do quartzo utilizado. Observa-se que o quartzo possui uma distribuição estreita (com tamanho médio de partícula igual a $13,0 \mu\text{m}$), e possui uma reatividade menor, comparada aos pós com menor tamanho médio de grão.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.28 mostram as partículas do pó de quartzo- α , evidenciada pela difratometria de raios X. Em alta magnificação, pode-se observar formatos e tamanhos heterogêneos de partículas.

Na Tabela 4.5 são apresentados alguns resultados da caracterização do quartzo.

Tabela 4.5 – Características físicas do quartzo.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Aparência | Pó branco |
| Densidade real | $2,68 \text{ g/cm}^3$ |
| Densidade teórica | $2,20 \text{ g/cm}^3$ |
| Área superficial específica | $1,59 \text{ m}^2/\text{g}$ |

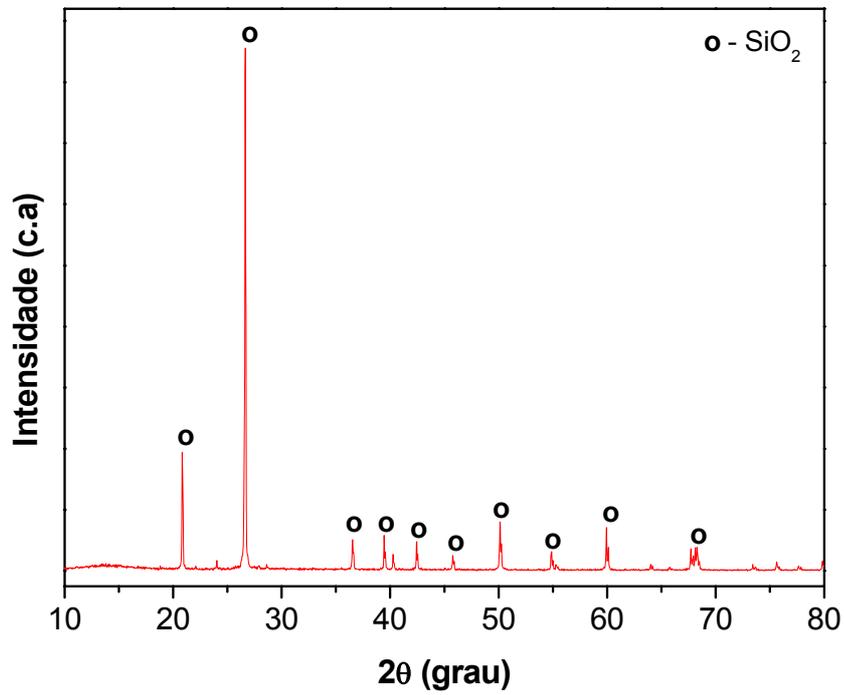


Figura 4.26 – Difratoograma de raios X da matéria-prima quartzo.

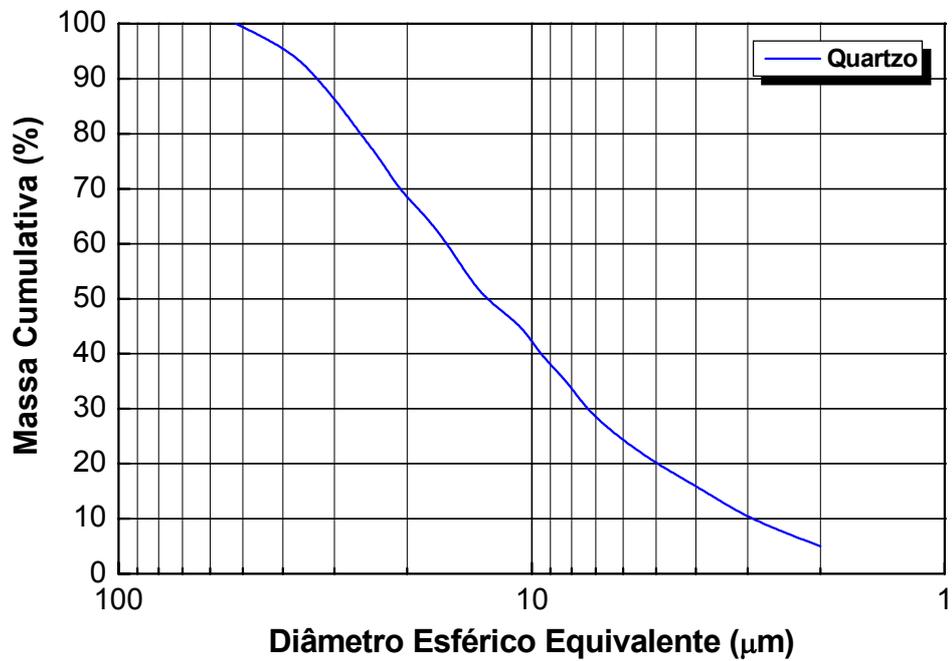


Figura 4.27 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima quartzo.

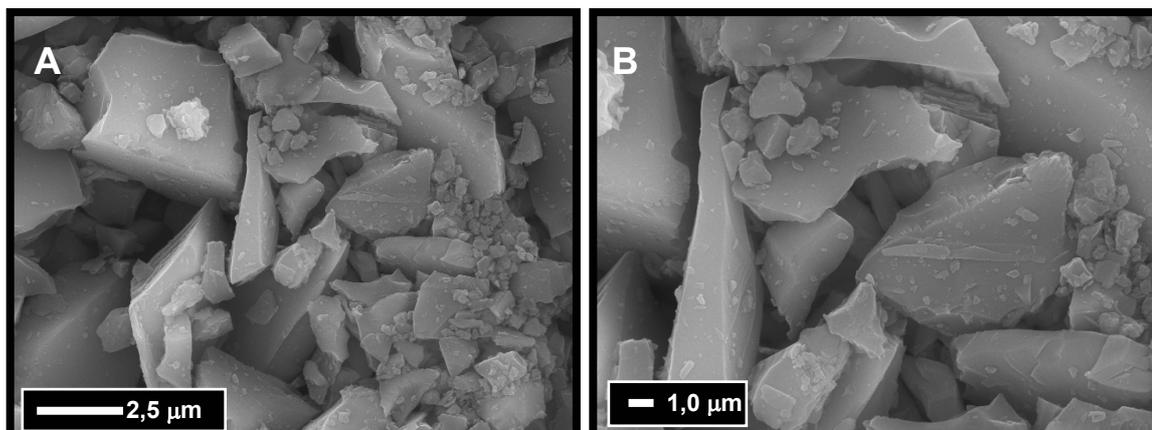


Figura 4.28 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima quartzo utilizada:

(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Como previsto, por se tratar de quartzo- α , a curva obtida por ATD, apresentada na Figura 4.29, mostra a reação de transformação do quartzo- α em quartzo- β , na faixa de temperatura em torno de 573 °C.

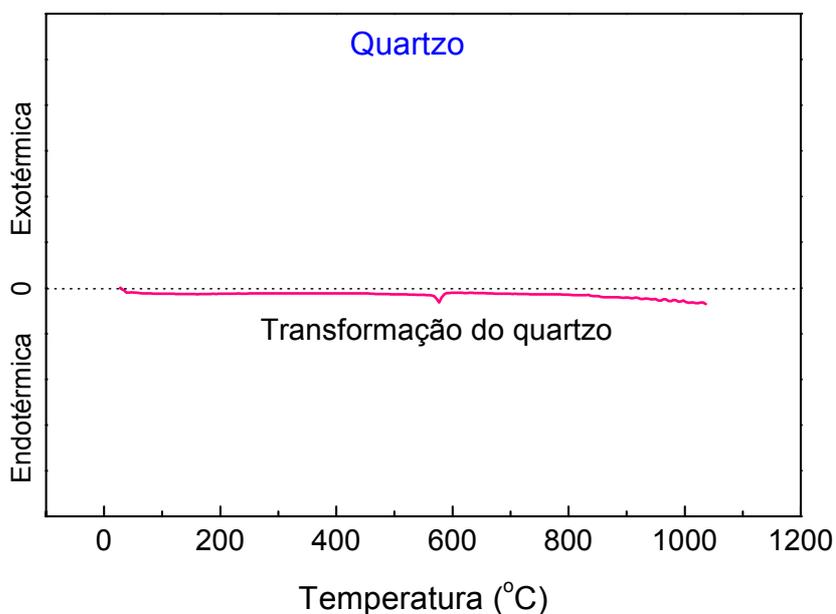


Figura 4.29 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para o quartzo.

Nas Figuras 4.30 e 4.31 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o quartzo, respectivamente.

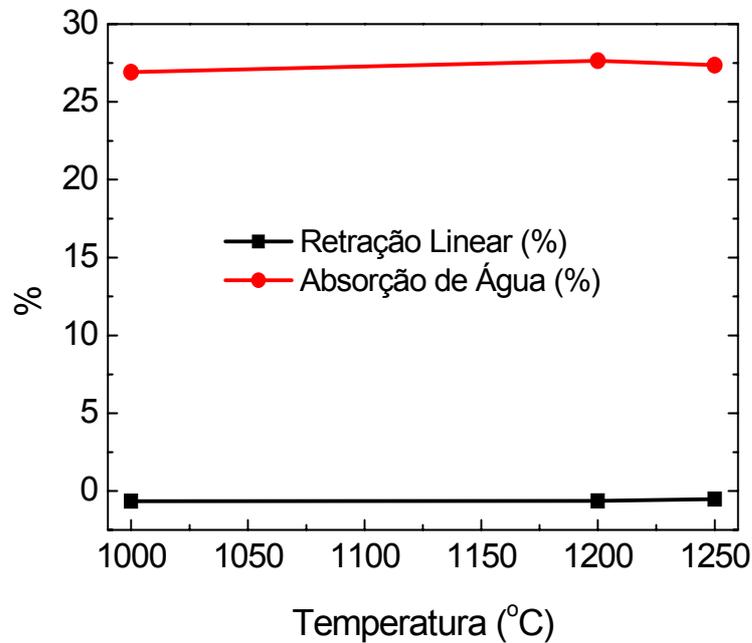


Figura 4.30 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o quartzo.

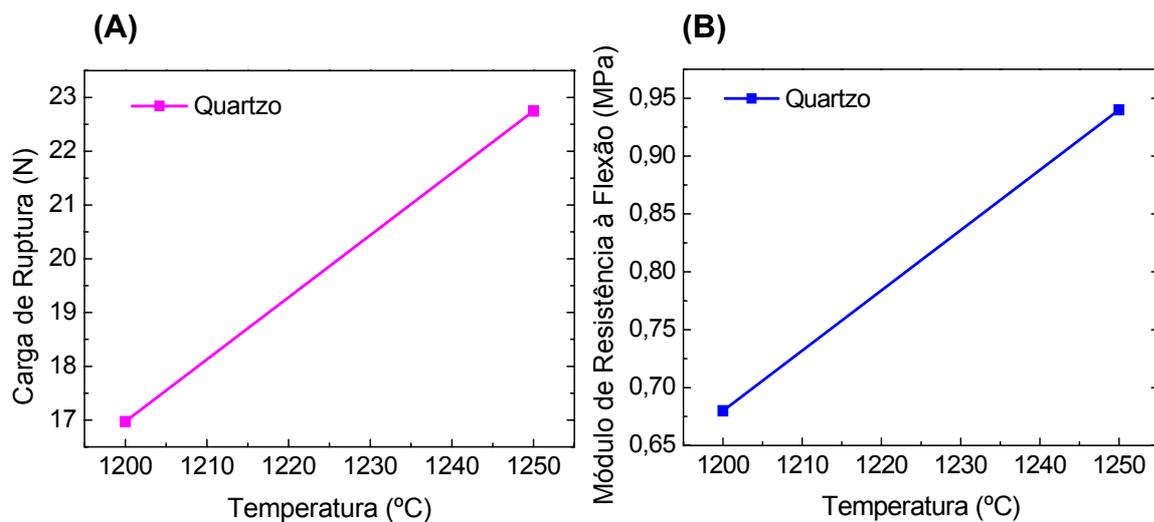


Figura 4.31 – Curvas de: **(A)** carga de ruptura e **(B)** módulo de resistência à flexão em função da temperatura para a matéria-prima quartzo.

Como pode-se observar por meio da Figura 4.30, o quartzo apresentou pouca mudança com relação à sua retração linear e, conseqüentemente, sua absorção de água, com o aumento da temperatura de queima. Provavelmente, esse fenômeno ocorreu devido à baixa fusibilidade do quartzo, caracterizando sua função de “esqueleto” durante a queima.

4.6 Talco

O talco utilizado foi de uma amostragem com 0,40% de umidade relativa. Este material é considerado um fundente energético, o qual produz uma grande quantidade de fase líquida de baixa viscosidade, tornando-o responsável por auxiliar a densificação e redução da porosidade.

Pode-se observar que o talco utilizado como uma das matérias-primas para a confecção das amostras sinterizadas consistiu basicamente da fase talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), não sendo evidenciada a presença de impurezas e/ou argilominerais nos limites de detecção da análise por raios X (Figura 4.32).

Na Figura 4.33 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas do talco utilizado. Observa-se que o talco possui uma distribuição relativamente estreita (com tamanho médio de partículas igual a $15,0\ \mu\text{m}$).

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.34 mostram as partículas do pó de talco (fase $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ evidenciada pela difratometria de raios X). Em alta magnificação, pode-se observar um formato de placas finas sobrepostas (com diferentes tamanhos) e pouco grau de rugosidade na superfície das partículas.

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da caracterização do talco.

Tabela 4.6 – Características físicas do talco.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|-----------------------------|
| Aparência | Pó branco |
| Densidade real | $2,90\ \text{g/cm}^3$ |
| Densidade teórica | $2,70\ \text{g/cm}^3$ |
| Área superficial específica | $3,39\ \text{m}^2/\text{g}$ |

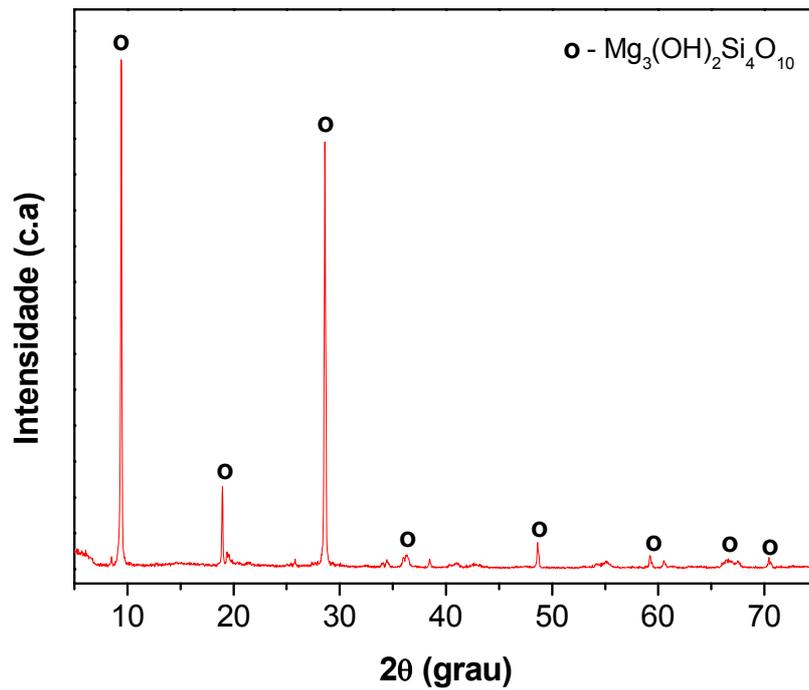


Figura 4.32 – Difratoograma de raios X da matéria-prima talco.

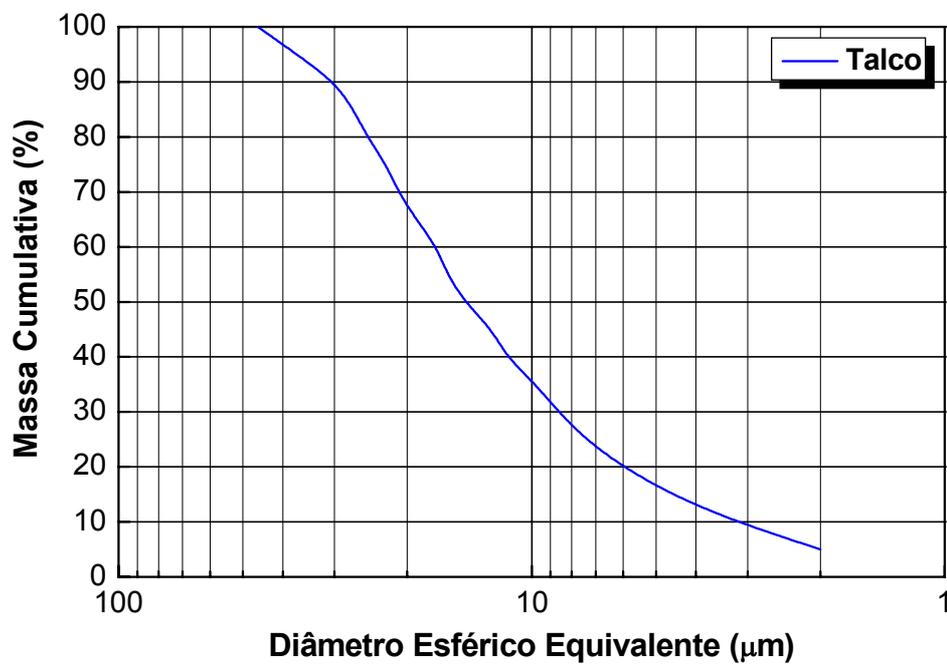


Figura 4.33 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a matéria-prima talco.

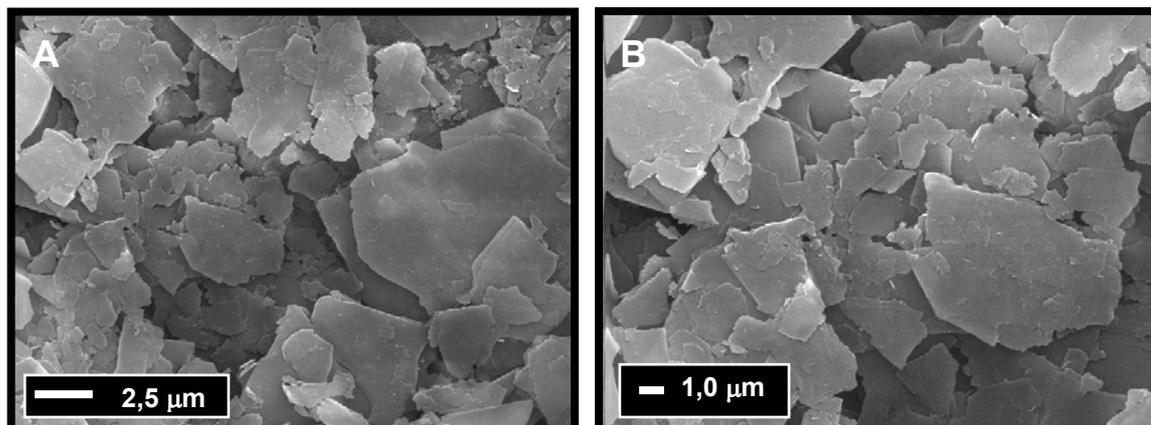


Figura 4.34 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da matéria-prima talco utilizada:

(A) aspecto geral (5.000X); (B) detalhe (10.000X).

Na Figura 4.35 é mostrada a curva obtida por meio de ATD para a matéria-prima talco. Em temperaturas que variam entre 600 °C e 1050 °C, ocorre o desprendimento da água estrutural presente.

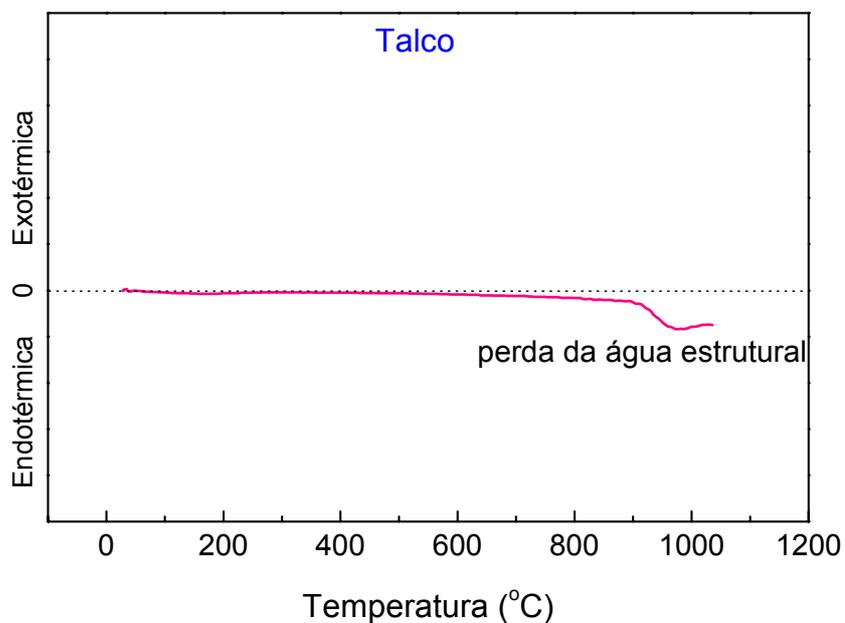


Figura 4.35 - Curva obtida por meio de análise térmica diferencial para a matéria-prima talco.

Nas Figuras 4.36 e 4.37 são apresentadas as curvas de retração linear e absorção de água, de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o talco, respectivamente.

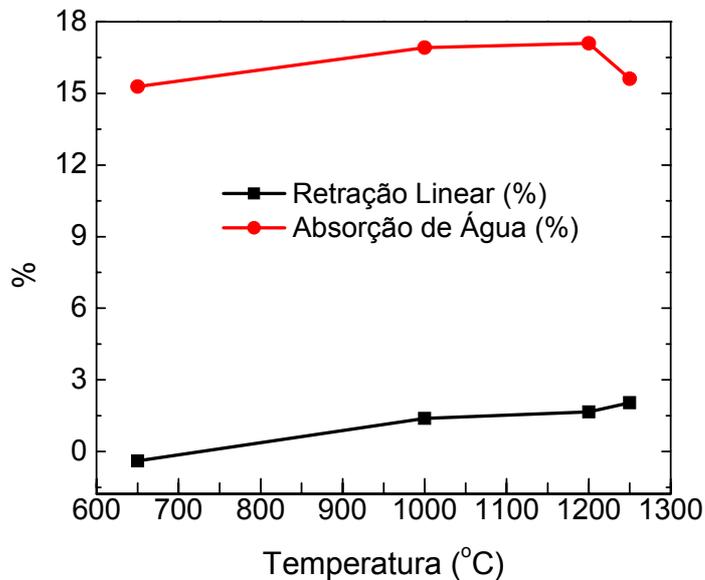


Figura 4.36 – Curvas de retração linear e absorção de água em função da temperatura para o talco.

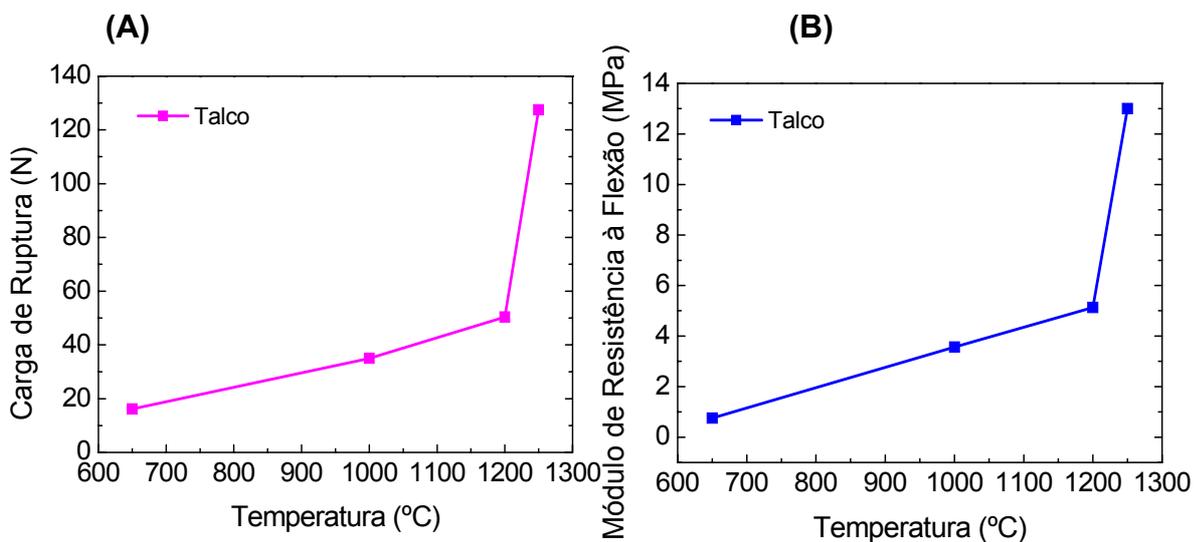


Figura 4.37 – Curvas de: **(A)** carga de ruptura e **(B)** módulo de resistência à flexão em função da temperatura para o talco.

O talco apresentou um discreto aumento da retração linear com o aumento de temperatura. Devido aos valores elevados de absorção de água, o talco pode ser considerado como sendo um material refratário. As amostras, quanto à sua resistência mecânica à flexão, apresentaram-se frágeis, devido, sobretudo, à elevada porosidade do corpo de prova.

4.7 Análises Químicas e Dilatação Térmica das Matérias-primas

Na Tabela 4.7 estão apresentados as análises químicas das matérias-primas utilizadas: feldspato, caulim, argila São Simão, quartzo, fluxo, e talco.

Tabela 4.7 – Análise química das matérias-primas utilizadas (% em peso).

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | PF |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| Caulim | 45,16 | 39,24 | 0,88 | 0,01 | 0,11 | 1,08 | 0,07 | 0,03 | 13,35 |
| Feldspato | 65,17 | 19,09 | 0,03 | 0,10 | 2,85 | 11,63 | 0,01 | 0,02 | 0,68 |
| Argila S.S. | 54,44 | 29,91 | 1,08 | 0,41 | 0,03 | 0,50 | 1,02 | 0,09 | 12,42 |
| Fluxo | 72,87 | 1,78 | 0,61 | 10,53 | 12,84 | 0,78 | 0,04 | 0,48 | - |
| Quartzo | 98,93 | 0,50 | 0,04 | 0,03 | 0,07 | 0,17 | 0,01 | <0,01 | 0,22 |
| Talco | 62,92 | 0,59 | 0,24 | 0,02 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | 30,95 | 5,26 |

É possível observar que as matérias-primas utilizadas apresentaram valores pouco significativos de contaminação, que não foram evidenciadas pela técnica de difração de raios X. Estes valores de contaminação não são considerados prejudiciais, uma vez que, as propriedades necessárias aos produtos sinterizados, utilizando-se destas matérias-primas comercialmente vendidas, são alcançadas com os pós com esta análise química, que em uma faixa aceitável, é reprodutível.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores obtidos por análise química por fluorescência de raios X, corrigidos para 100%, sendo considerados apenas os seguintes óxidos: SiO₂, Al₂O₃ e álcalis (CaO, Na₂O, K₂O, MgO).

Tabela 4.8 – Resultados corrigidos (para 100% em peso) dos principais óxidos constituintes das matérias-primas utilizadas e do produto comercial referência.

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Álcalis * |
|------------------|------------------|--------------------------------|-----------|
| Feldspato | 65,92 | 19,31 | 14,77 |
| Caulim | 52,74 | 45,83 | 1,44 |
| Argila São Simão | 63,76 | 35,03 | 1,21 |
| Quartzo | 99,23 | 0,50 | 0,27 |
| Fluxo | 73,40 | 1,79 | 24,81 |
| Talco | 66,58 | 0,62 | 32,80 |

- Entende-se por álcalis: teores de CaO + Na₂O + K₂O + MgO

Na Figura 4.38 são apresentadas as curvas obtidas por meio do ensaio de dilatação térmica. Pode-se verificar uma grande variação dimensional na amostra da matéria-prima quartzo, devido à transformação de inversão cristalográfica que ocorre a 573 °C (polimorfismo da sílica). As demais matérias-primas apresentaram alteração gradual e de forma quase linear, com o aumento da temperatura.

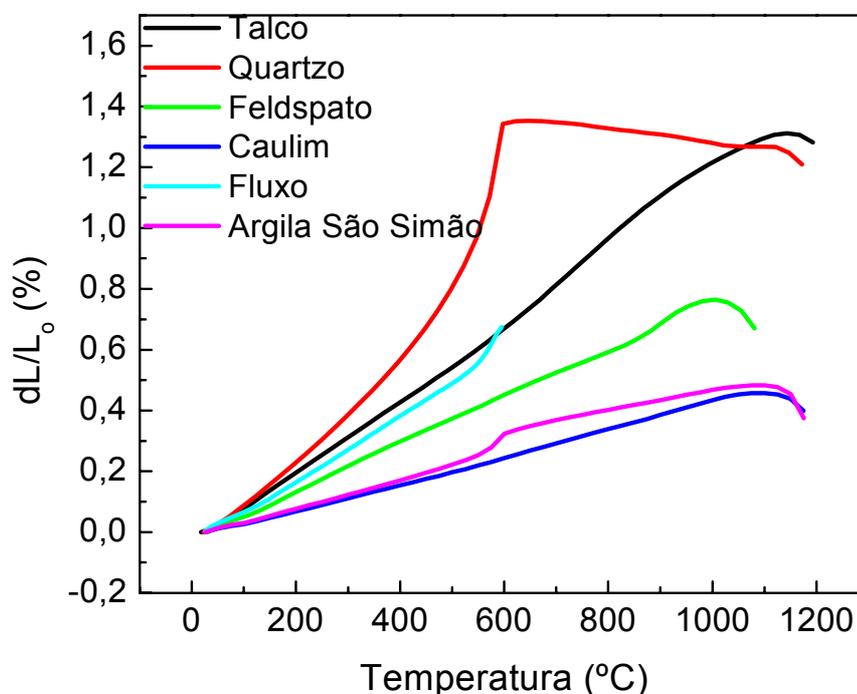


Figura 4.38 - Curvas de dilatação térmica de todas as matérias-primas utilizadas nas composições de porcelanato estudadas.

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores do coeficiente de dilatação térmica das matérias-primas utilizadas, obtidos por meio do ensaio de dilatação térmica.

Tabela 4.9 - Coeficientes de dilatação térmica de todas as matérias-primas empregadas.

| Material | cdt . 10⁻⁶ (°C)⁻¹ |
|------------------|--|
| Caulim | 3,95 |
| Feldspato | 7,87 |
| Argila São Simão | 4,34 |
| Fluxo | 9,78 |
| Quartzo | 14,20 |
| Talco | 11,31 |

4.8 Composição teórica

A composição denominada teórica, que consiste em uma composição-base encontrada em literatura (45% - feldspato, 30% - argila São Simão, 15% - caulim, 7% - quartzo e 3% - talco), serviu como padrão de estudo para as demais composições a serem estudadas. Na Tabela 4.10 são apresentados alguns resultados da caracterização dessa composição.

Tabela 4.10 – Características físicas da composição teórica.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Densidade real | 2,63 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 6,38 m ² /g |

Na Figura 4.39 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição estudada. Observa-se que a composição teórica apresentou uma distribuição relativamente larga (com tamanho médio de partículas igual a 5,4 µm). Esse reduzido tamanho de partícula médio poderia contribuir para a maior gresificação da composição, pois auxilia na reatividade durante a queima.

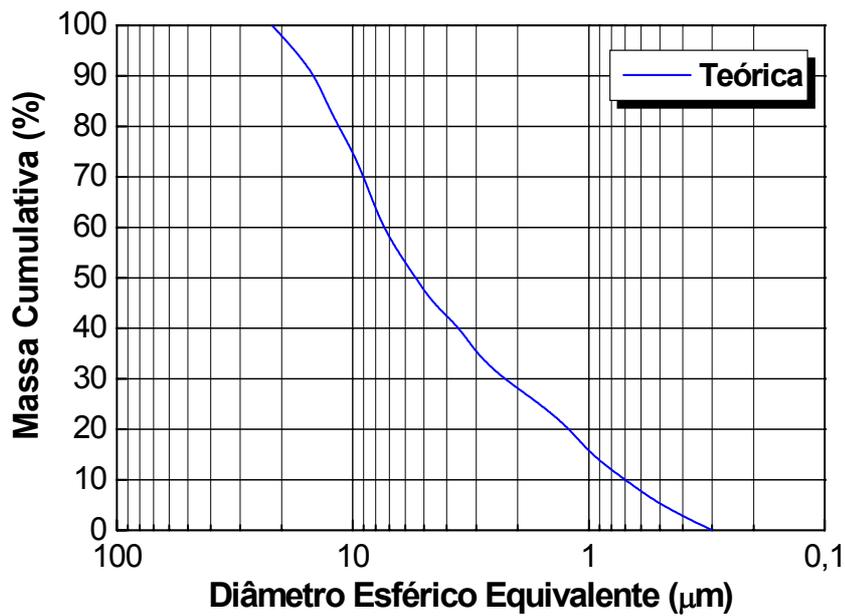


Figura 4.39 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a composição teórica.

Na Figura 4.40 é mostrada a curva obtida por ATD para a composição teórica. O pico endotérmico é referente à perda de água de constituição das matérias-primas que compõem a formulação, essencialmente da fase caulinita, presente na argila São Simão e caulim utilizados. O segundo evento, exotérmico, corresponde à reação de formação da mulita.

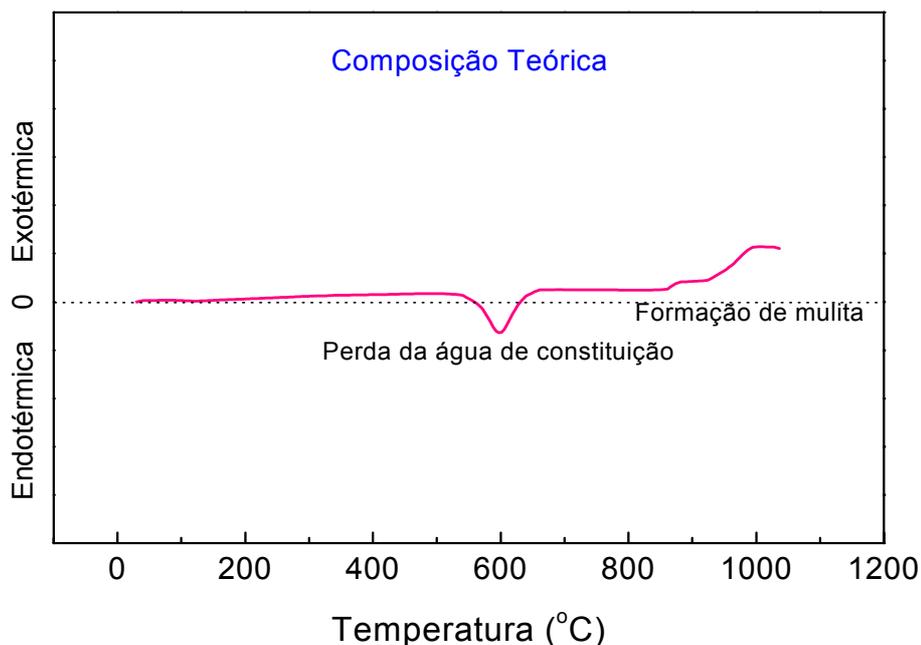


Figura 4.40 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição teórica.

Pode-se observar que após a queima a composição teórica consistiu basicamente das fases quartzo- α (SiO_2), ortoclásio (KSi_3AlO_8) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), além de expressiva quantidade de fase vítrea (Figura 4.41). Esses resultados foram obtidos por meio de difração de raios X.

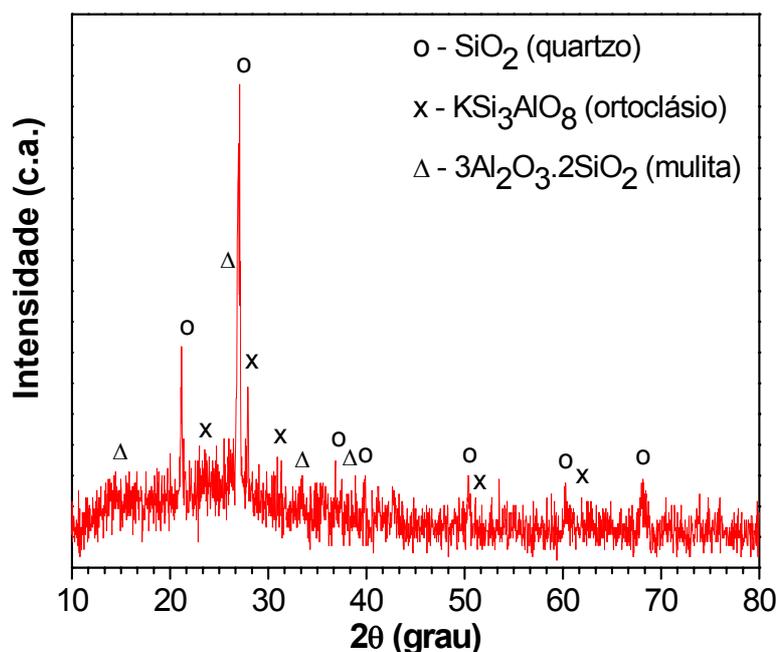


Figura 4.41 – Difratograma de raios X para a composição teórica.

Na Figura 4.42 é apresentada a curva de gresificação para a composição teórica.

A composição teórica apresentou um aumento da retração linear com o aumento de temperatura. Esse fato é comum em composições com grande quantidade de fase líquida viscosa, originária durante a queima. Os valores de absorção de água somente se mostraram adequados à classificação Bla (absorção de água inferior a 0,5%) para temperaturas de queima superiores a 1200 °C.

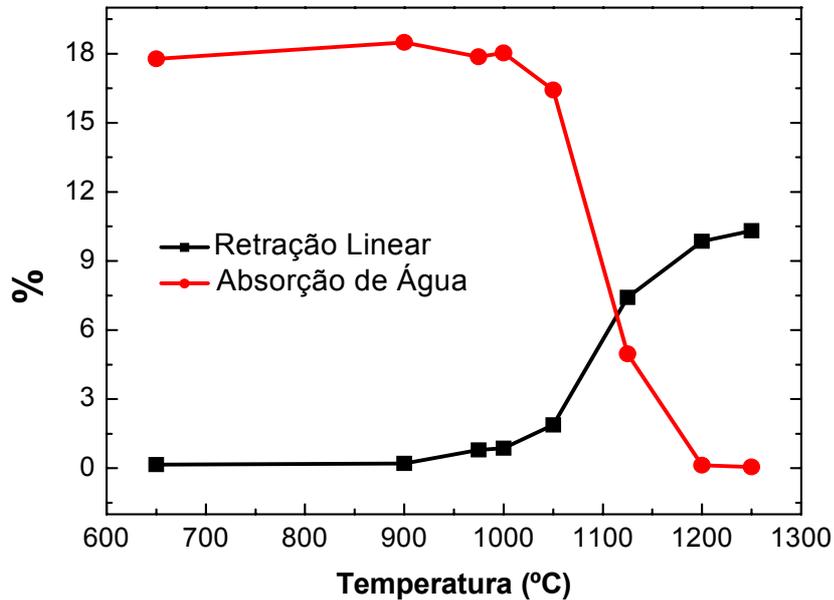


Figura 4.42 – Curva de gresificação da composição teórica.

Na Figura 4.43 são apresentadas as micrografias obtidas para a composição teórica. É possível observar, na Figura 4.43A, uma porosidade residual e, na Figura 4.43B, a presença de feldspato remanescente, evidenciado por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e também detectado pela análise de difração de raios X.

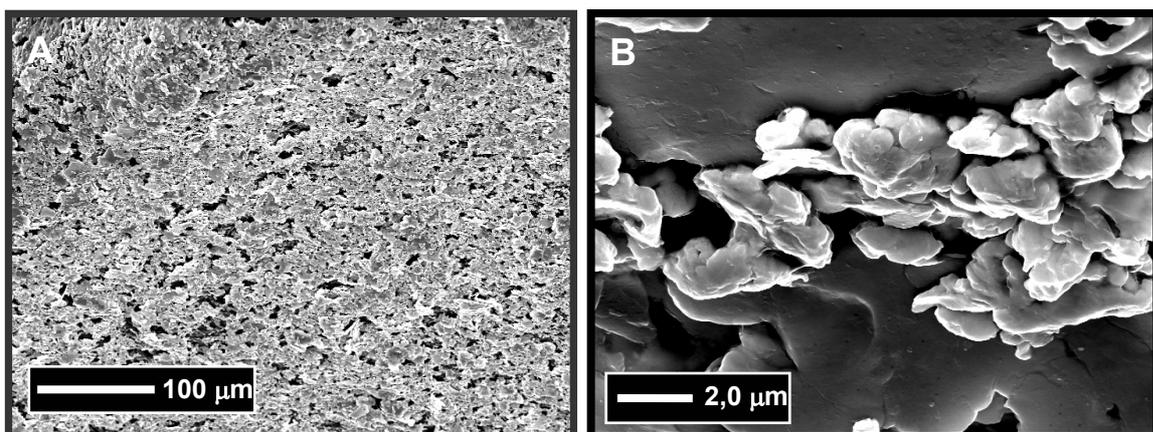


Figura 4.43 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) das amostras da composição teórica (amostras quimicamente atacadas).

4.9 Composição PCR

A composição denominada PCR, ou seja, baseada na análise química de um grês porcelanato comercial, apresentou as características físicas contidas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Características físicas da composição PCR.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Densidade real | 2,66 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 6,36 m ² /g |

Na Figura 4.44 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição PCR. Observa-se que a composição apresentou uma distribuição relativamente larga (com tamanho médio de partículas igual a 5,6 μm).

Na curva obtida por ATD para a composição PCR (Figura 4.45) são mostrados os picos referentes às reações de perda de água de constituição (endotérmico) e formação de mulita (exotérmico).

Pode-se observar que a composição PCR consistiu basicamente das fases quartzo- α (SiO_2), ortoclásio (KAlSi_3O_8) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), além de relativa quantidade de fase vítrea (Figura 4.46). Esses resultados foram obtidos por meio de difração de raios X. Pode-se observar que a quantidade de fase vítrea é menos evidenciada do que aquela presente na composição teórica.

Na Figura 4.47 é apresentada a curva de gresificação para a composição PCR. Esta composição, baseada num produto industrial, apresentou um aumento da retração linear com o aumento de temperatura. Os valores de absorção de água somente se mostraram adequados à classificação Bla (absorção de água inferior a 0,5%) para temperaturas de queima superiores a 1250 °C. Esse fato já era esperado, devido à menor presença de fase vítrea.

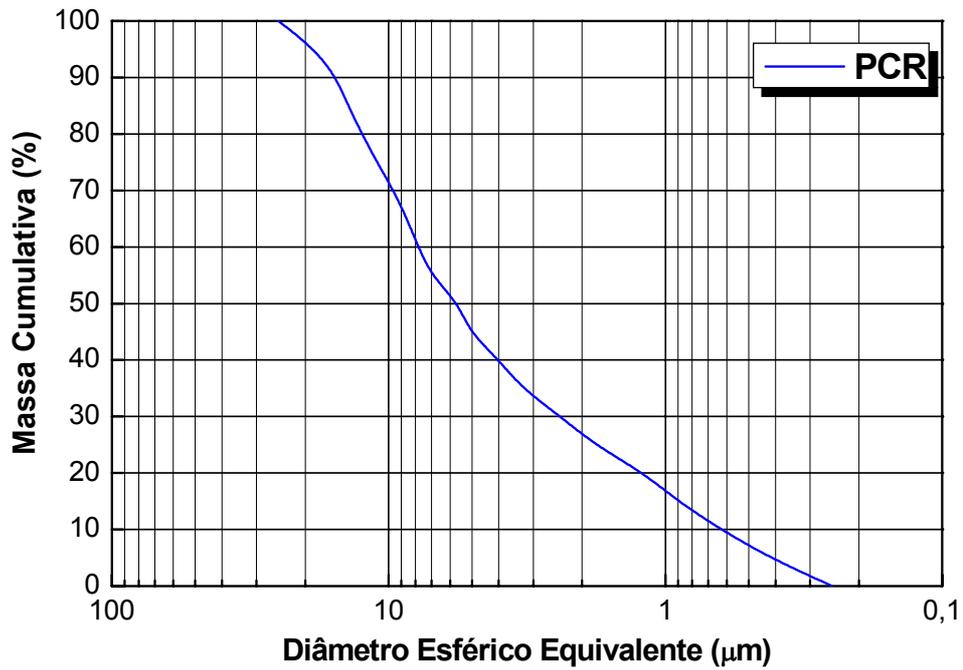


Figura 4.44 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a composição PCR.

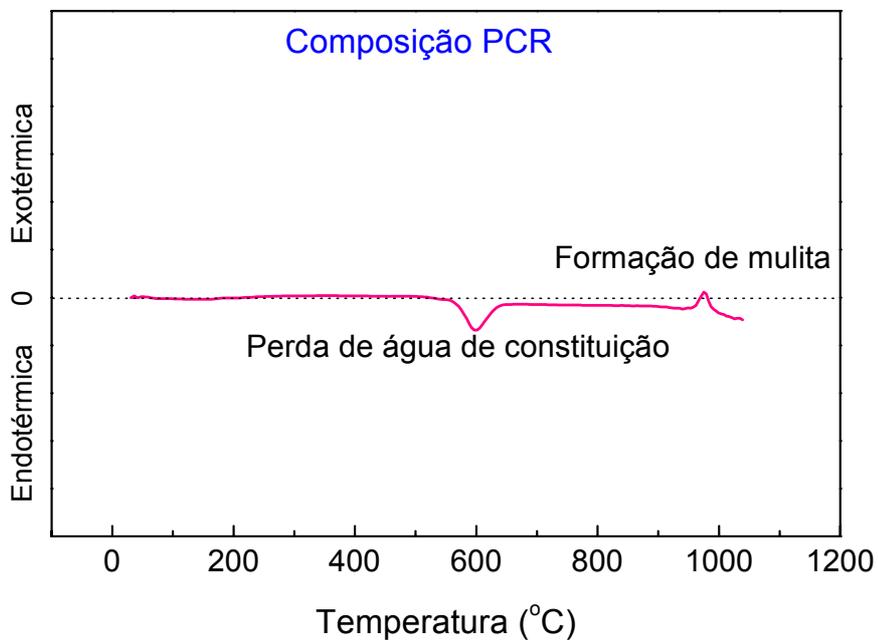


Figura 4.45 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição PCR.

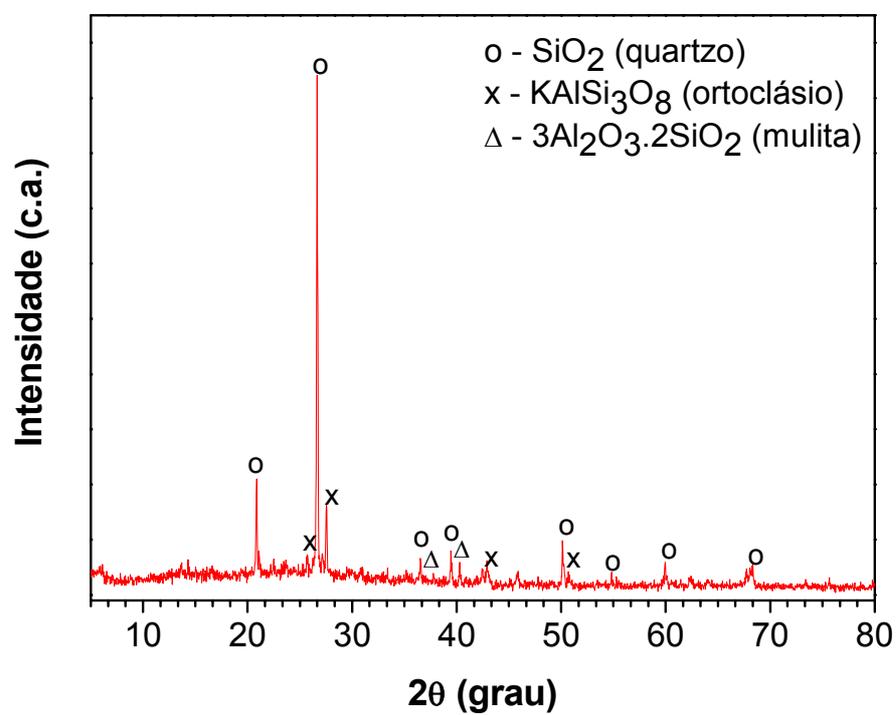


Figura 4.46 – Difratoograma de raios X para a composição PCR.

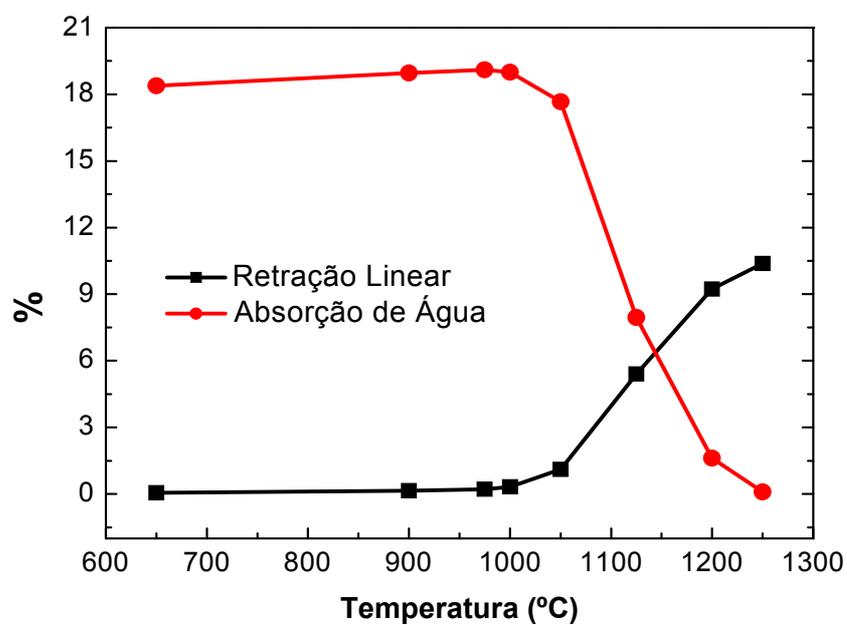


Figura 4.47 – Curva de gresificação da composição PCR.

Nas micrografias apresentadas na Figura 4.48, é possível verificar a porosidade residual (Figura 4.48A) e presença de grãos de quartzo e a nucleação da fase mulita (Figura 4.48B).

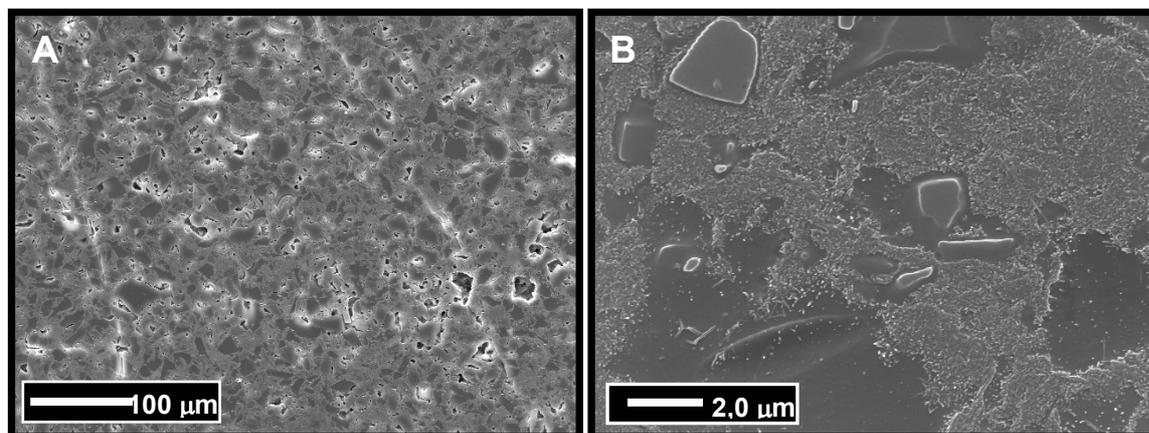


Figura 4.48 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) da composição PCR (amostras quimicamente atacadas).

Pode-se observar que as composições que contêm somente o feldspato como fundente (teórica e PCR) necessitaram de temperaturas superiores a 1200 °C para se classificarem como Bla (absorção de água inferior a 0,5%, tais como o grês porcelanato).

4.10 Composição 50% fluxo – 50% feldspato

A composição denominada 50% fluxo – 50% feldspato foi originada da substituição de 50% do teor de feldspato da composição teórica, pela matéria-prima fluxo. As características físicas dessa composição estão contidas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Características físicas da composição 50% fluxo-50% feldspato.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Densidade real | 2,59 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 4,25 m ² /g |

Na Figura 4.49 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição cujo feldspato fora parcialmente substituído. Observa-se que a composição apresentou um tamanho médio de partículas igual a 6,8 μm .

A curva obtida por meio de ATD, apresentada na Figura 4.50, mostra picos endotérmicos e exotérmicos, referentes à reações de perda de água de constituição e de formação de mulita, respectivamente.

Após a queima, a composição 50% fluxo-50% feldspato apresentou as fases quartzo- α (SiO_2), anortita $[(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e ortoclásio (KAlSi_3O_8), além de grande quantidade de fase vítrea (Figura 4.51). Esses resultados foram obtidos por meio de difração de raios X.

Na Figura 4.52 é mostrada a curva de gresificação para a composição 50% fluxo - 50% feldspato, que apresentou valores de retração linear inferiores às composições teórica e PCR. Os valores de absorção de água foram inferiores a 0,5% para temperaturas de queima inferiores a 1200 $^\circ\text{C}$.

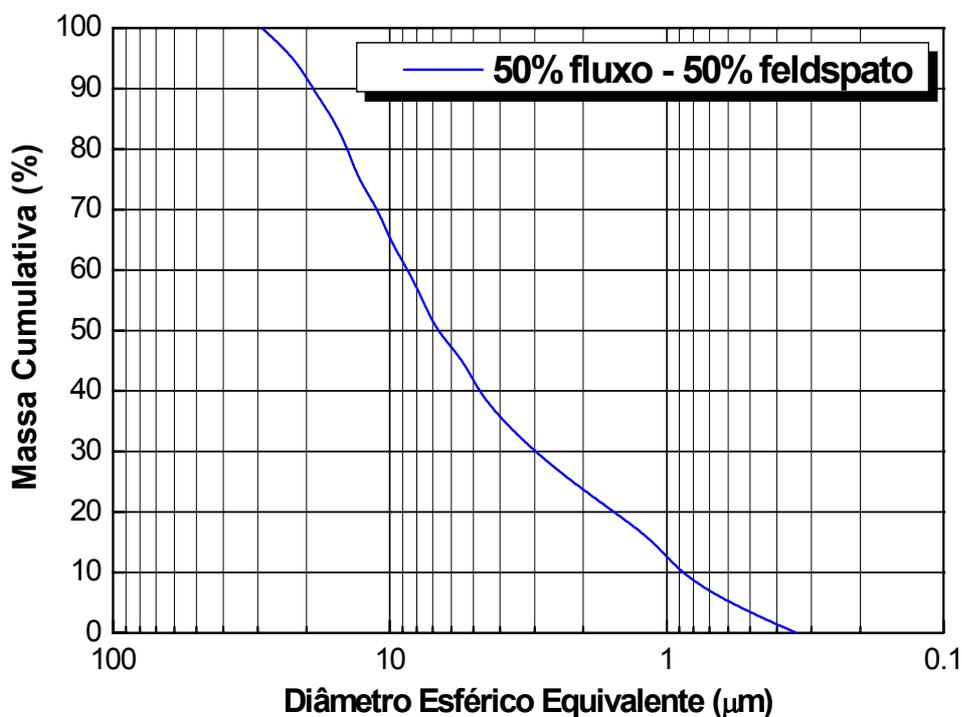


Figura 4.49 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a composição 50% fluxo – 50% feldspato.

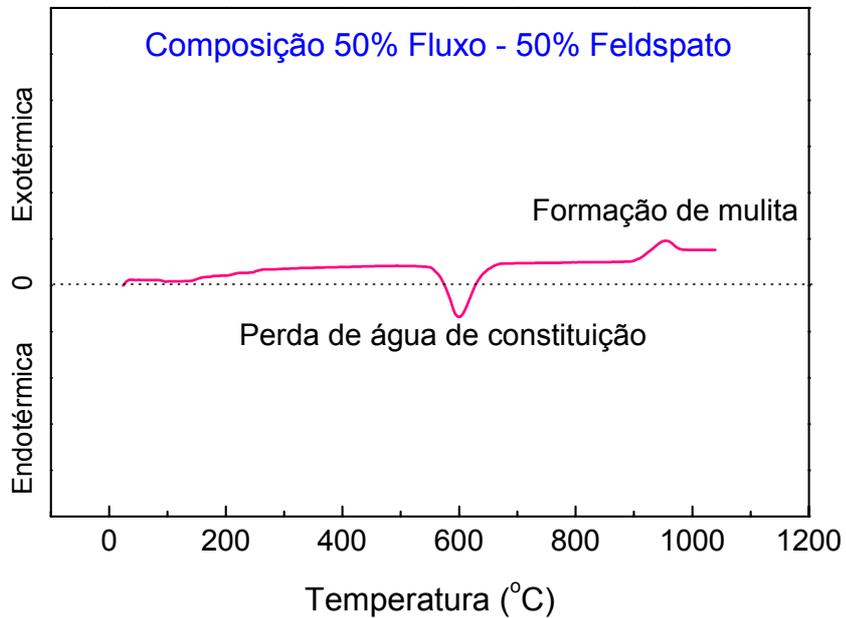


Figura 4.50 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição 50% fluxo – 50% feldspato.

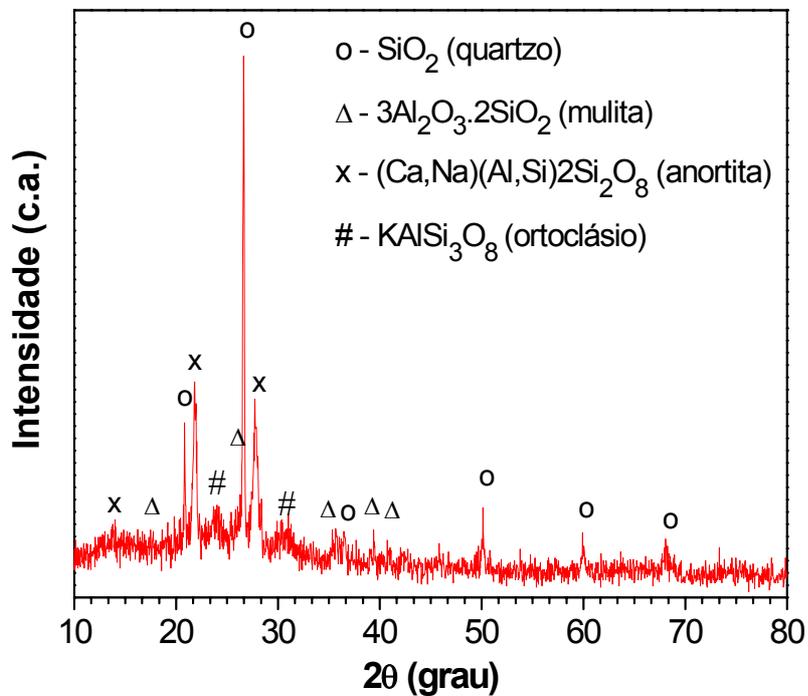


Figura 4.51 – Difratoograma de raios X para a composição 50% fluxo–50% feldspato.

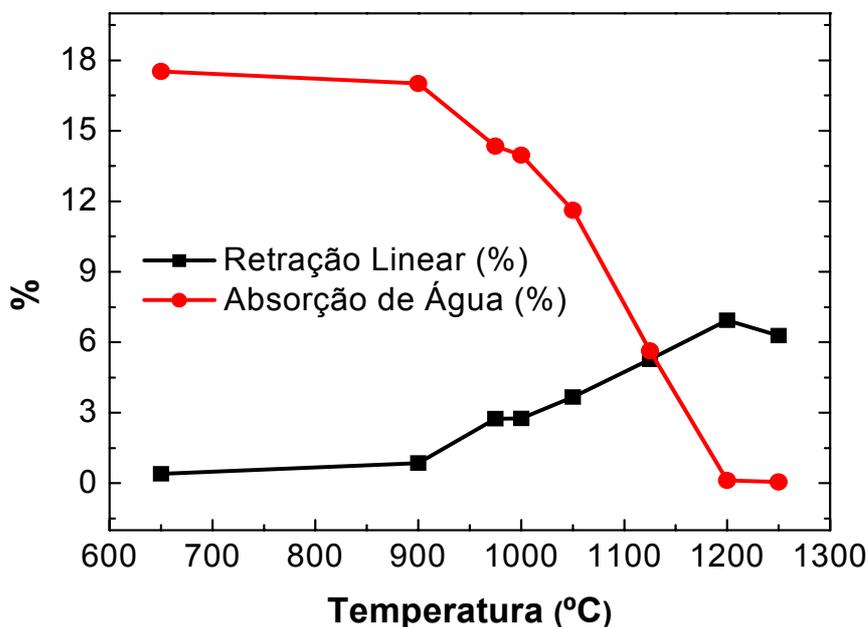


Figura 4.52 – Curva de gresificação da composição 50% fluxo – 50% feldspato.

Na Figura 4.53 são apresentadas as micrografias obtidas para a composição 50% fluxo – 50% feldspato. É possível observar o aspecto superficial (Figura 4.53A) e grãos de quartzo presentes na microestrutura (Figura 4.53B).

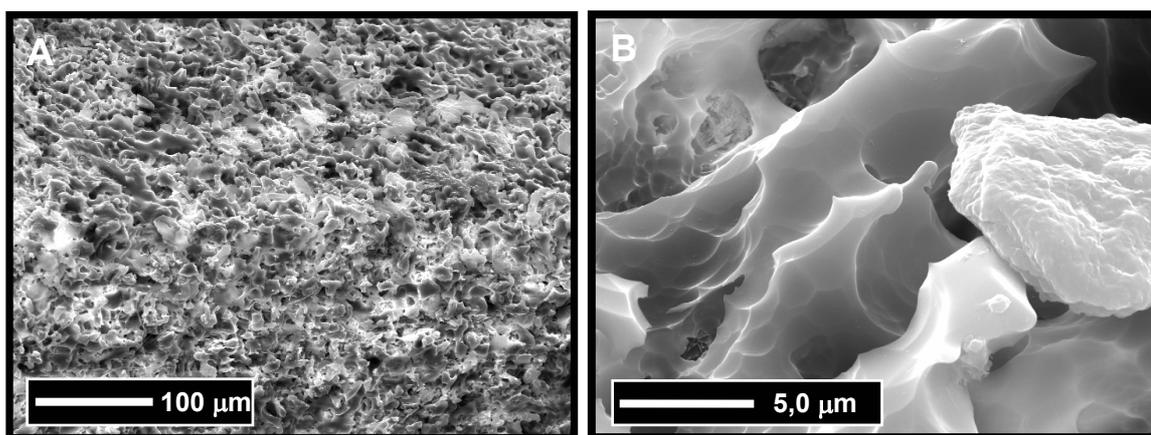


Figura 4.53 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura:

(A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (5000x) da composição 50% fluxo – 50% feldspato (amostras quimicamente atacadas).

4.11 Composição 100% fluxo

A composição denominada 100% fluxo foi originada da substituição total do teor de feldspato da composição teórica (padrão), pela matéria-prima fluxo. As características físicas dessa composição estão contidas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Características físicas da composição 100% fluxo.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Densidade real | 2,56 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 2,71 m ² /g |

Na Figura 4.54 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição 100% fluxo. Observa-se que a composição apresentou uma distribuição mais estreita devido, sobretudo, à utilização de um maior teor de matéria-prima não plástica (fluxo). O tamanho médio de partículas foi igual a 11,5 µm.

Na curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial, apresentada na Figura 4.55, é observada a presença de dois picos: o primeiro, endotérmico, refere-se à perda de água de constituição das matérias-primas que constituem a composição; o segundo pico, exotérmico, refere-se à reação de formação da fase cristalina mulita.

A composição 100% fluxo apresentou as fases quartzo- α (SiO₂), anortita [(Ca,Na)(Al,Si)2Si₂O₈], mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) e uma aparente grande quantidade de fase vítrea (Figura 4.56). Esses resultados foram obtidos por meio de difração de raios X, após a queima a 1125 °C.

Na Figura 4.57 é apresentada a curva de gresificação para a composição 100% fluxo. A composição apresentou valores de retração linear inferiores às demais composições estudadas. Os valores de absorção de água foram inferiores a 0,5% para temperaturas de queima inferiores a 1100 °C. A fase vítrea presente (evidenciada pelo difratograma) contribui para uma menor porosidade e, por conseqüência, menores valores de absorção de água.

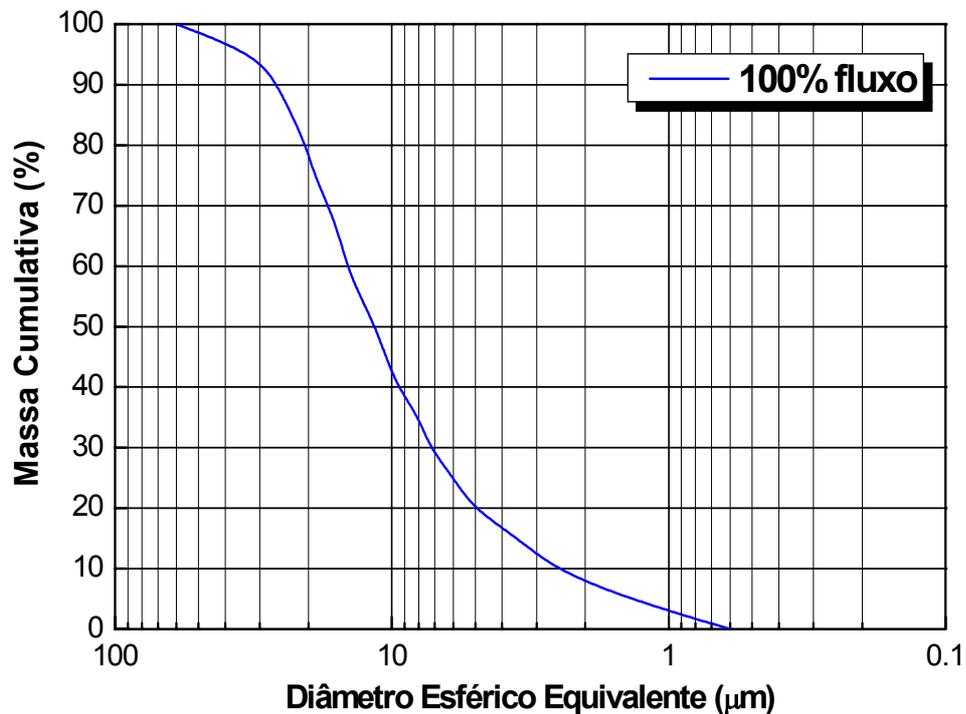


Figura 4.54 – Curva de distribuição de tamanho de partículas para a composição 100% fluxo.

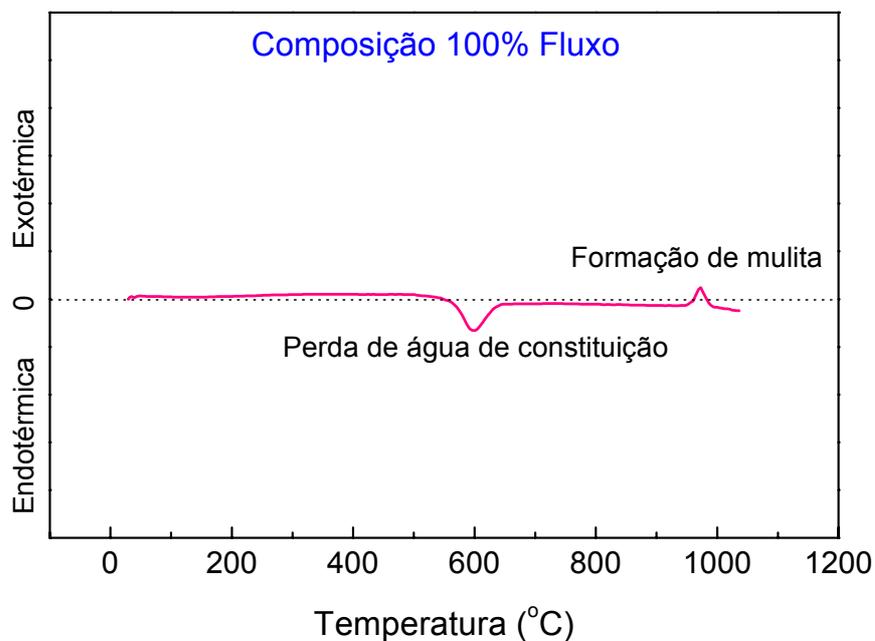


Figura 4.55 - Curva obtida por análise térmica diferencial para a composição 100% fluxo

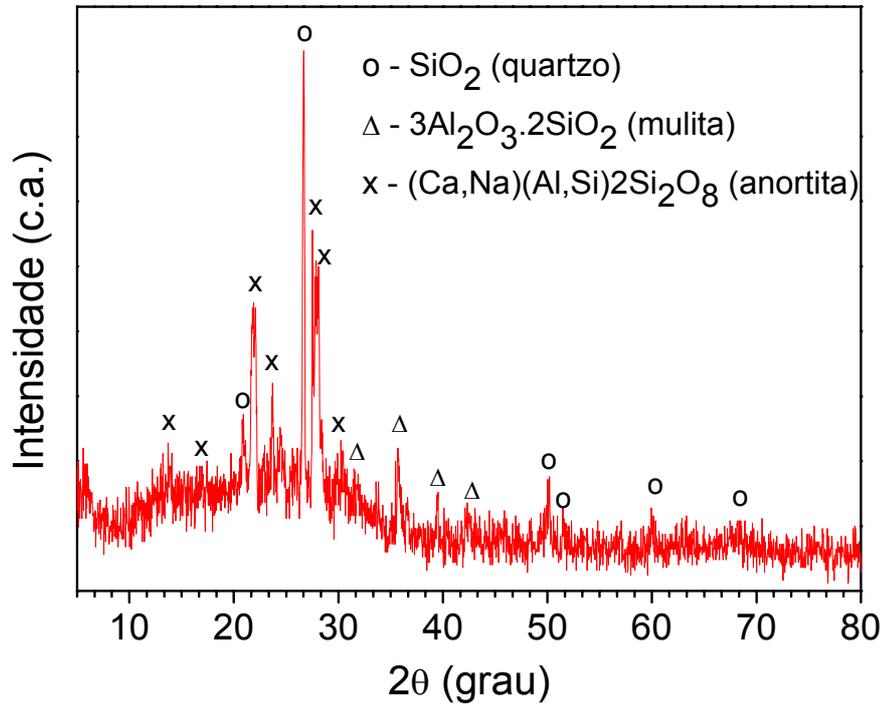


Figura 4.56 – Difratoograma de raios X para a composição 100% fluxo.

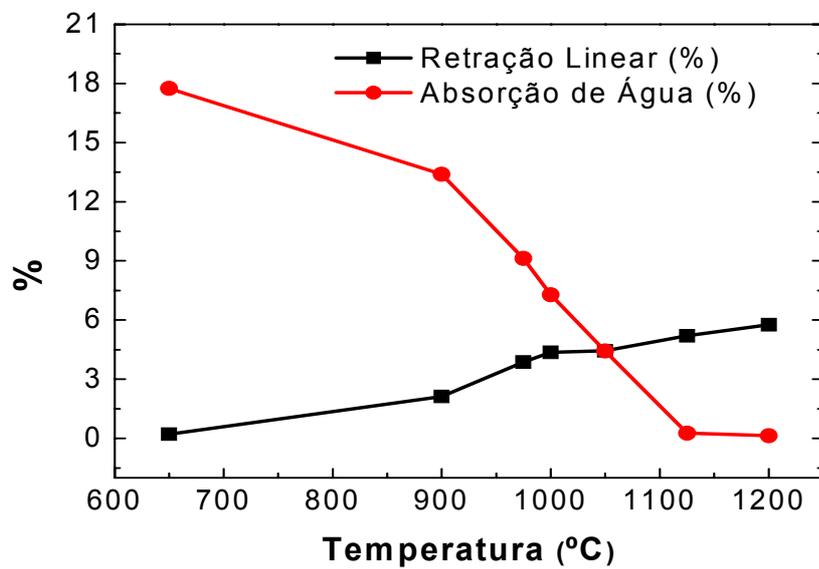


Figura 4.57 – Curva de gresificação da composição 100% fluxo.

Por meio das micrografias apresentadas na Figura 4.58, é possível observar a presença de grande quantidade de fase vítrea na composição 100% fluxo. As amostras onde o feldspato foi substituído pelo fluxo apresentaram uma menor absorção de água a temperaturas de sinterização mais baixas. Um fato a ser observado foi que a composição 100% fluxo, em temperaturas da ordem de 1125 °C, apresentou uma absorção de água com valor expresso em 0,27%, inferior a todos os valores das demais composições, na mesma temperatura de queima.

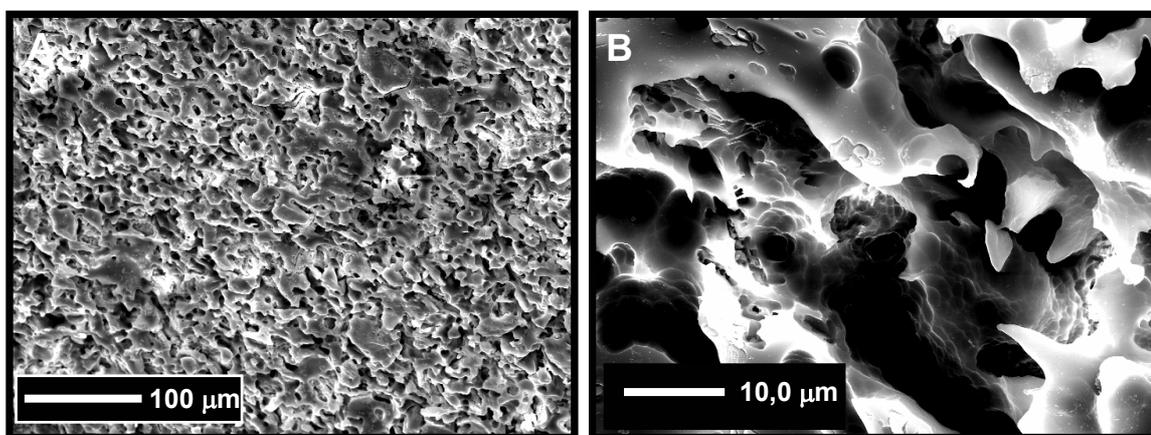


Figura 4.58 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: **(A)** aspecto geral (250x) e **(B)** detalhes (2000x) das amostras da composição 100% fluxo (amostras quimicamente atacadas).

4.12 Composição NF

Devido à ocorrência de deformação pirolástica a temperaturas superiores a 1125 °C para a composição 100% fluxo, em amostras de maiores dimensões (15,6 x 17,1 cm), houve a necessidade de se realizar uma reformulação. Baseado nessa composição reduziu-se o teor da matéria-prima fluxo (de 45% para 30%), dando origem à composição denominada NF.

Na Tabela 4.14 são apresentados alguns resultados da caracterização da composição NF.

Tabela 4.14 – Características físicas da composição NF.

| Propriedade | Quantificação |
|-----------------------------|------------------------|
| Densidade real | 2,59 g/cm ³ |
| Área superficial específica | 6,00 m ² /g |

Na Figura 4.59 é apresentada a curva de distribuição de tamanho de partículas da composição NF. Observa-se que a composição apresentou uma distribuição larga, com tamanho médio de partículas igual a 6,4 μm .

Na curva obtida por ATD (Figura 4.60) são mostrados dois picos correspondentes à perda de água estrutural e à formação de mulita, para a composição NF.

A composição NF apresentou as fases quartzo- α (SiO_2), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), anortita $[(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ e grande quantidade de fase vítrea (Figura 4.61). Esses resultados foram obtidos por meio de difração de raios X, para amostras queimadas a 1150 $^\circ\text{C}$.

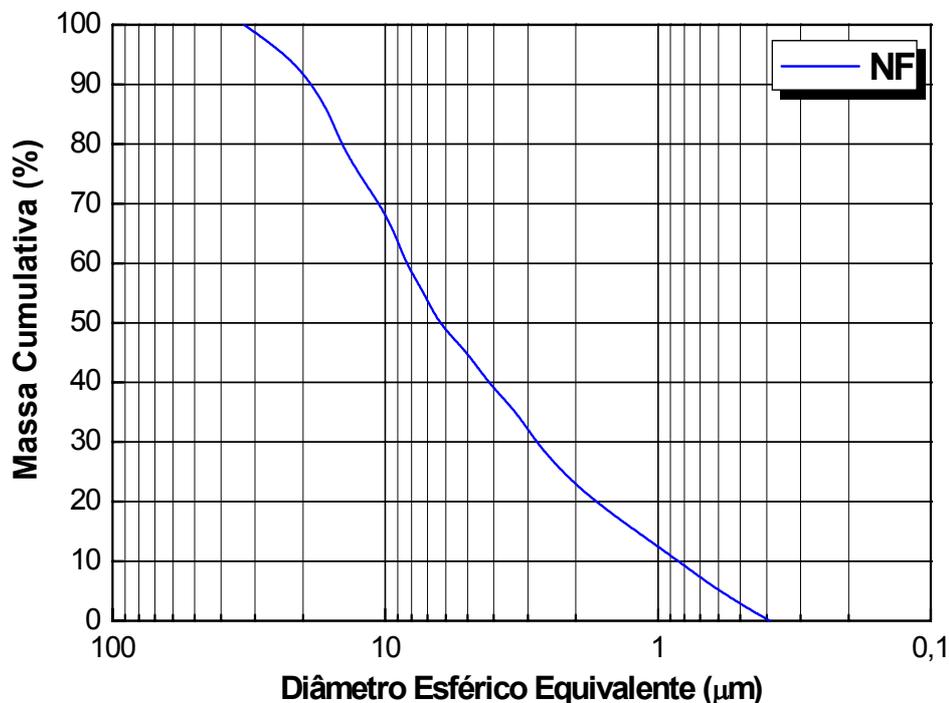


Figura 4.59 – Curva de distribuição de tamanho de partículas da composição NF.

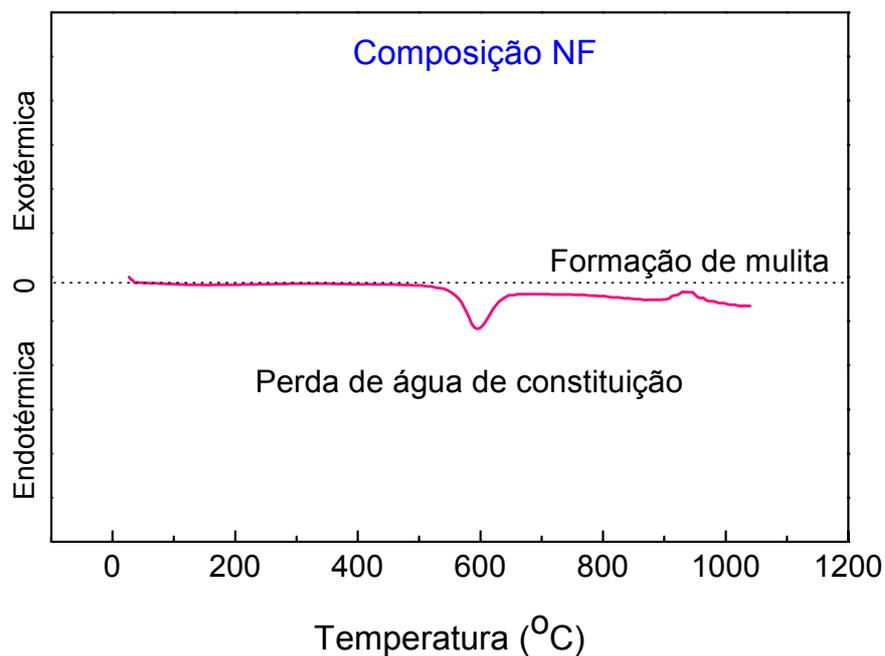


Figura 4.60 - Curva obtida por meio de ensaio de análise térmica diferencial para a composição NF

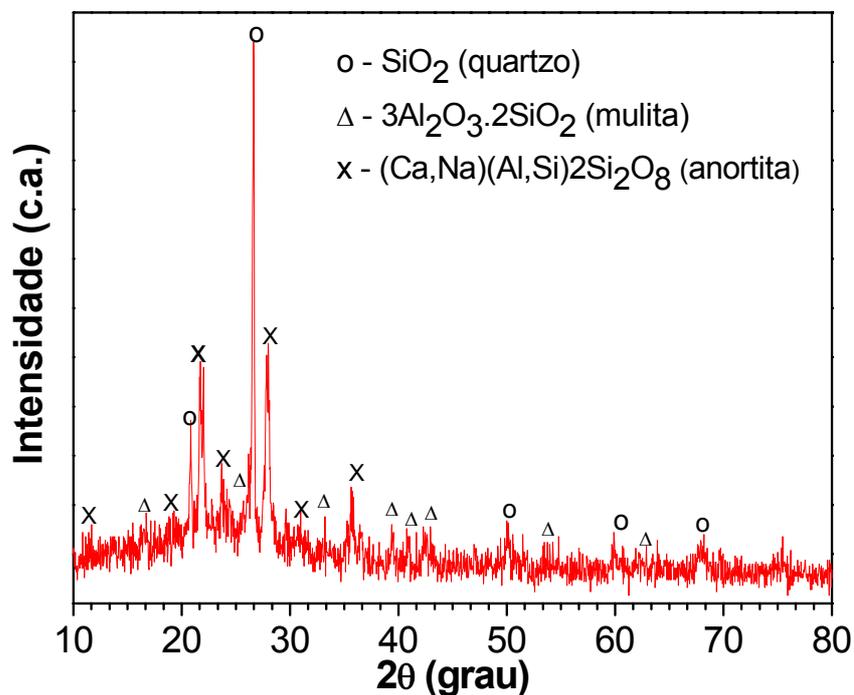


Figura 4.61 – Difratoograma de raios X para a composição NF.

Na Figura 4.62 é apresentada a respectiva curva de gresificação. A composição apresentou valores de absorção de água referentes à classificação B1a em temperaturas na faixa entre 1100 °C e 1150 °C.

Nas amostras confeccionadas em moldes de maiores dimensões, não foi percebida a ocorrência de deformação pirolástica, como nas amostras da composição 100% fluxo.

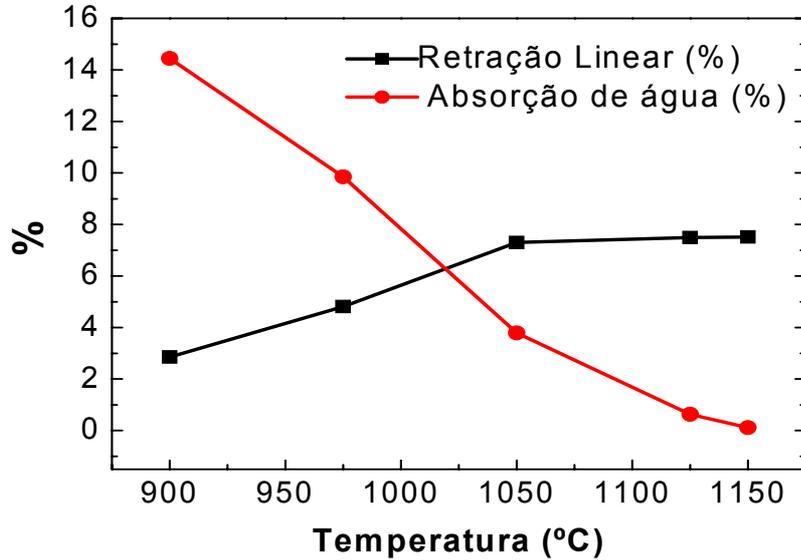


Figura 4.62 – Curva de gresificação da composição NF.

Na Figura 4.63 são mostradas as micrografias obtidas para a composição NF, onde é possível observar a presença da fase mulita nucleada (na forma de pequenas agulhas) e uma grande quantidade de fase vítrea (Figura 4.63B).

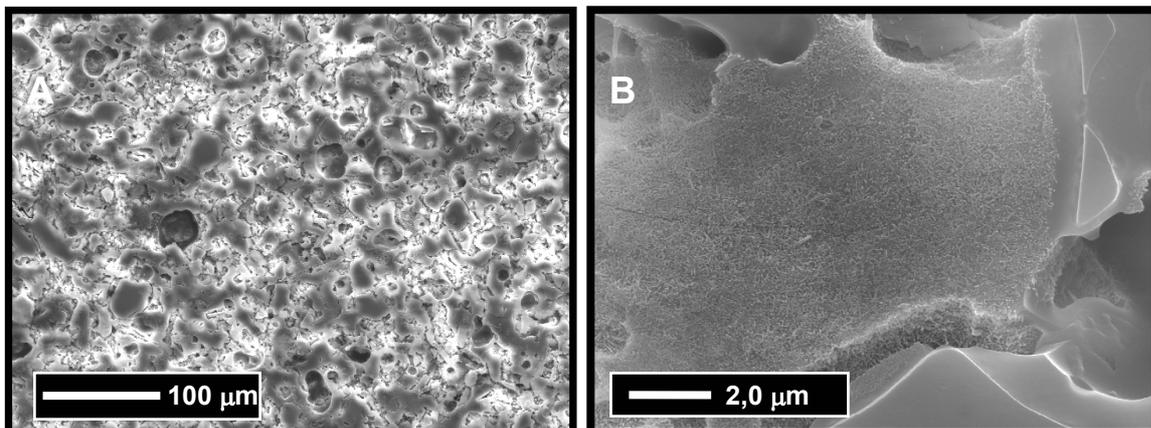


Figura 4.63 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (8000x) das amostras da composição NF (amostras quimicamente atacadas).

A porosidade residual observada na Figura 4.63A pode ser devida à dissolução da fase vítrea durante o ataque químico, bem como à baixa densidade a verde das amostras.

4.13 Resultados Comparativos para as Diferentes Composições

Para efeito comparativo entre as composições estudadas e uma amostra de grês porcelanato industrializado (disponível comercialmente no mercado), foi realizada a difratometria dos raios X dessa última amostra (Figura 4.64).

A amostra adquirida comercialmente apresentou grãos de quartzo (Figura 4.65A) e a fase mulita bem desenvolvida (Figura 4.65B).

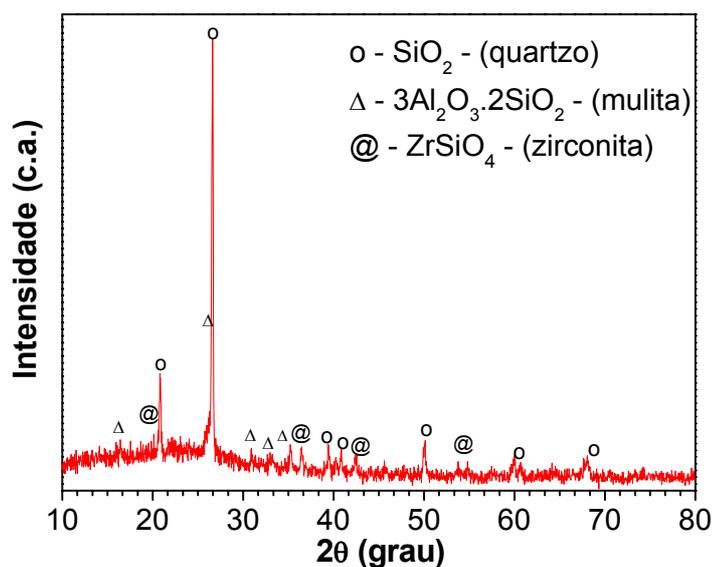


Figura 4.64 – Difratograma de raios X para a amostra comercial.

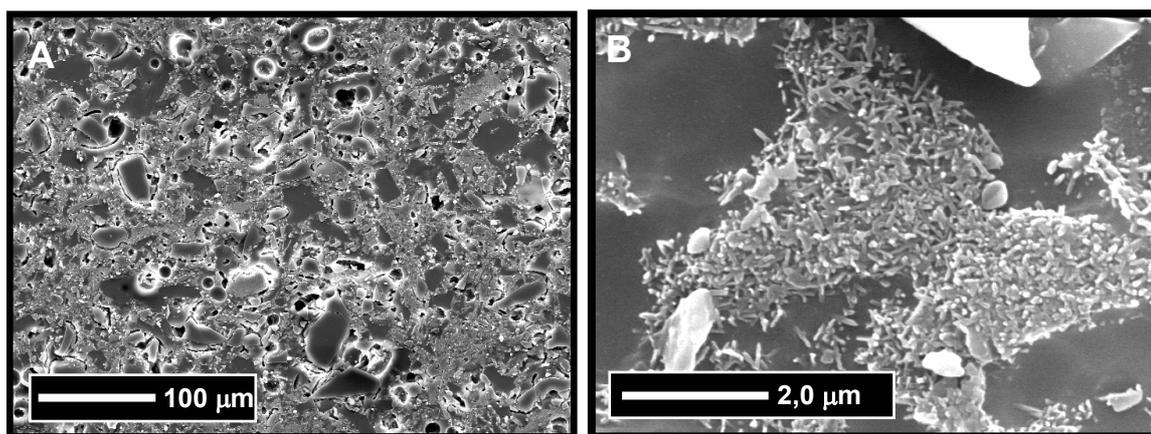


Figura 4.65 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura: (A) aspecto geral (250x) e (B) detalhes (16000x) de produto industrializado (amostra quimicamente atacada).

A seguir são mostrados gráficos com as curvas comparativas das cinco composições estudadas (teórica, PCR, 50% fluxo-50% feldspato, 100% fluxo e NF). Esses gráficos referem-se às propriedades: densidade aparente, porosidade aparente, carga de ruptura e módulo de resistência à flexão (Figuras 4.66, 4.67, 4.68 e 4.69, respectivamente).

Quanto às curvas referentes aos resultados de densidade aparente (Figura 4.66), pode-se observar valores superiores obtidos para a composição NF (valor máximo em torno de $2,2 \text{ g/cm}^3$). Esse fato, aliado ao comportamento observado na Figura 4.67, onde se tem a variação da porosidade aparente com a temperatura de queima para todas as composições estudadas, é justificado pela menor porosidade, o que proporciona uma maior densidade aparente da amostra. Esses fatores somados contribuem para menores valores de absorção de água, fato este que é desejado em produtos de grês porcelanato.

Devido à maior quantidade da matéria-prima fluxo adicionada, que proporciona uma maior formação de fase líquida viscosa e, conseqüentemente, maior teor de fase vítrea, as composições 100% fluxo e NF foram as que obtiveram os menores valores de porosidade aparente dentre as composições em estudo.

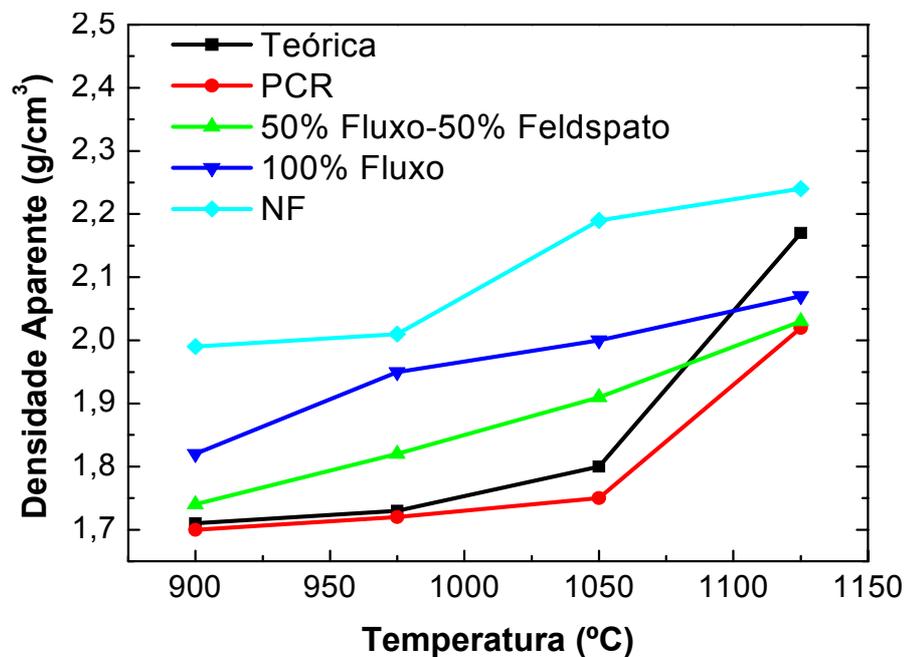


Figura 4.66 – Curvas de variação da densidade aparente em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas.

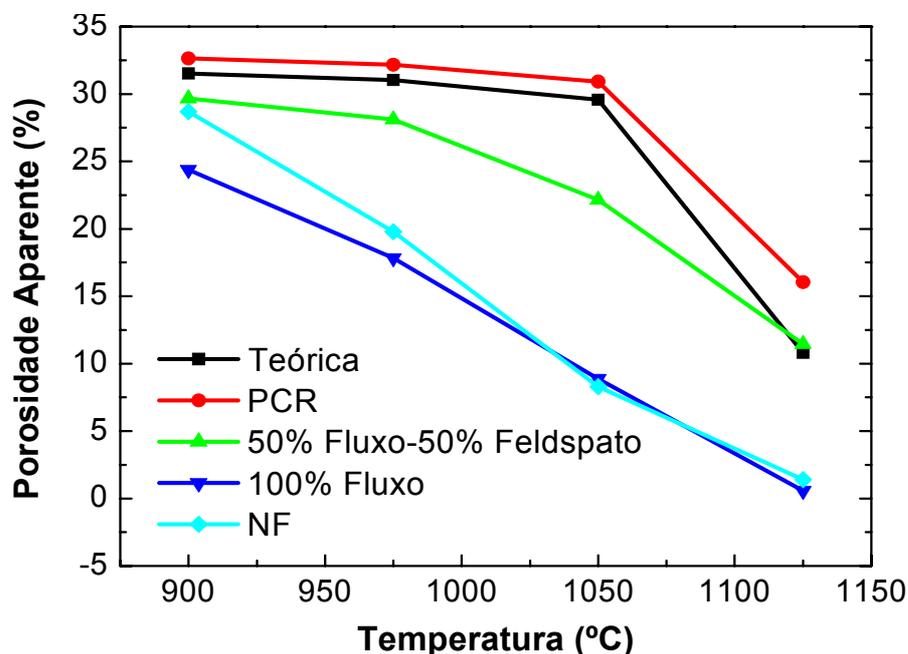


Figura 4.67 – Curvas de variação da porosidade aparente em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas.

Os resultados referentes às propriedades relacionadas à resistência mecânica do produto (carga de ruptura e módulo de resistência à flexão) são mostrados nas Figuras 4.68 e 4.69. Quanto à carga de ruptura, somente a amostra PCR não atingiu o valor mínimo exigido por norma para espessuras inferiores a 7,5 mm (700 N).

Para as amostras das composições teórica, PCR e 100% fluxo, pode ser observado uma diminuição dos valores de carga de ruptura com temperaturas de queima superiores a 1125 °C. As composições 50% fluxo-50% feldspato e NF, apresentaram valores crescentes em função da temperatura de queima empregada.

Referente aos valores obtidos para o módulo de resistência à flexão, a composição NF apresentou o melhor desempenho dentre todas as composições estudadas. As composições 100% fluxo e NF apresentaram valores superiores ao mínimo exigido pela norma ISO 13006 / NBR 13818, mesmo a baixas temperaturas de queima.

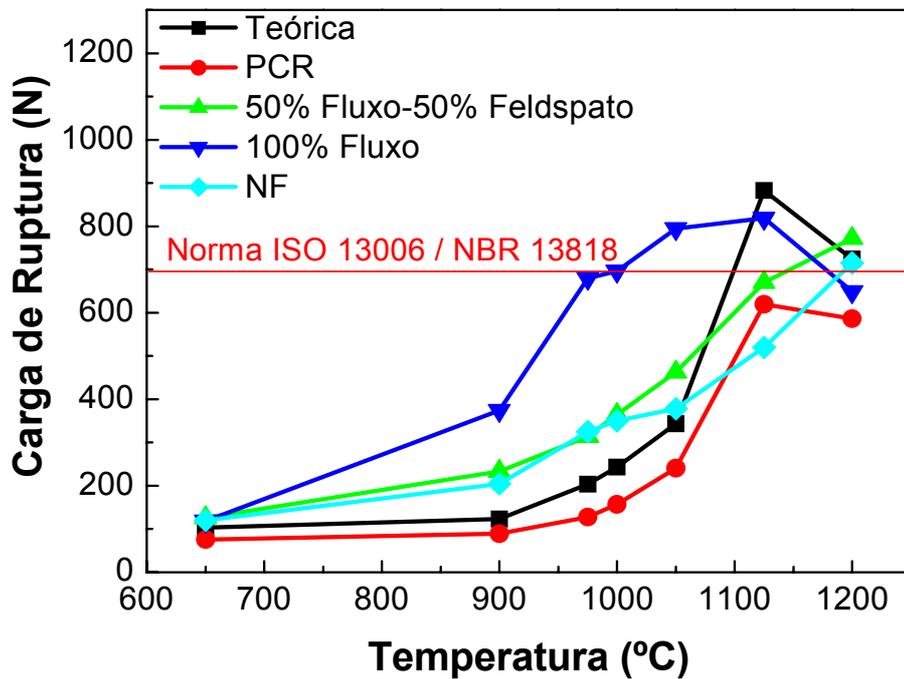


Figura 4.68 – Curvas de variação da carga de ruptura em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas.

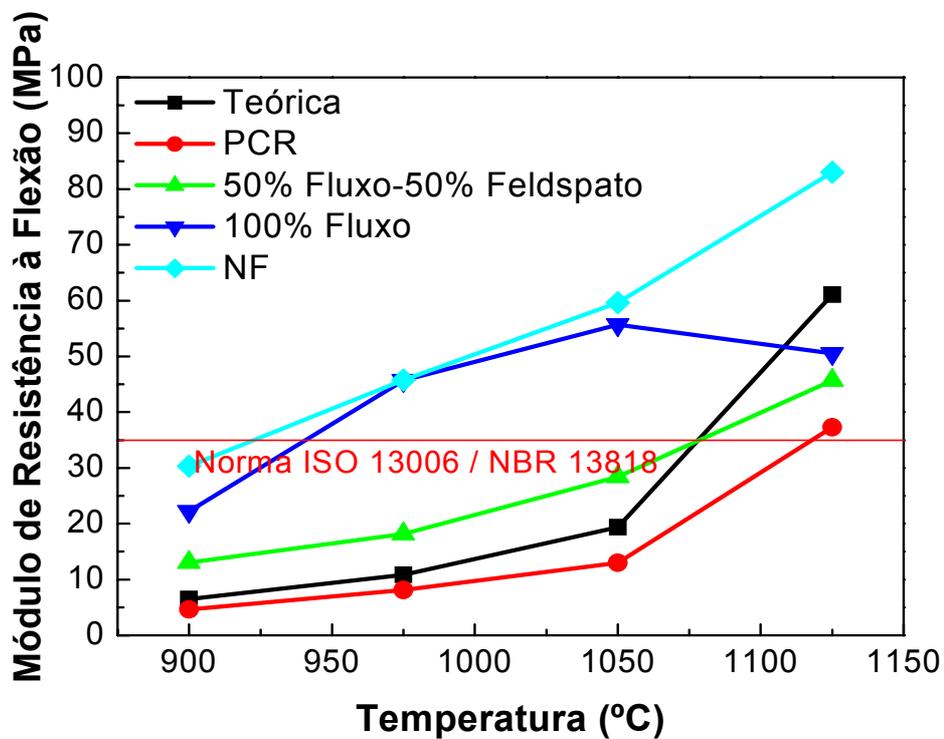


Figura 4.69 – Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para as cinco composições estudadas.

Na Tabela 4.15 são mostrados os valores exigidos pela norma ISO 13006/ NBR 13818 para os produtos classificados no grupo B1a de absorção de água (valores inferiores a 0,5% de absorção de água, placas cerâmicas para revestimento produzidas por meio de prensagem), com relação à propriedade resistência mecânica à flexão.

Tabela 4.15 – Valores exigidos pela norma ISO 13006 / NBR 13818 para placas cerâmicas para revestimento pertencentes ao grupo B1a (prensado) [10].

| Característica Física | Média |
|---|--------------|
| Resistência à flexão (N/mm ²) | ≥ 35 MPa |
| Carga de ruptura (N) para e ≥ 7,5 mm * | ≥ 1300 N |
| Carga de ruptura (N) para e < 7,5 mm * | ≥ 700 N |

* onde e é a espessura.

Na Figura 4.70 são apresentadas as curvas de dilatação térmica obtidas para as cinco composições estudadas e para o produto industrializado. Todas as amostras analisadas, já queimadas, apresentaram um comportamento de expansão térmica muito semelhantes durante o aquecimento.

Os dados contidos na Tabela 4.16 mostram valores bem próximos do coeficiente de dilatação térmica das composições estudadas e produto industrializado.

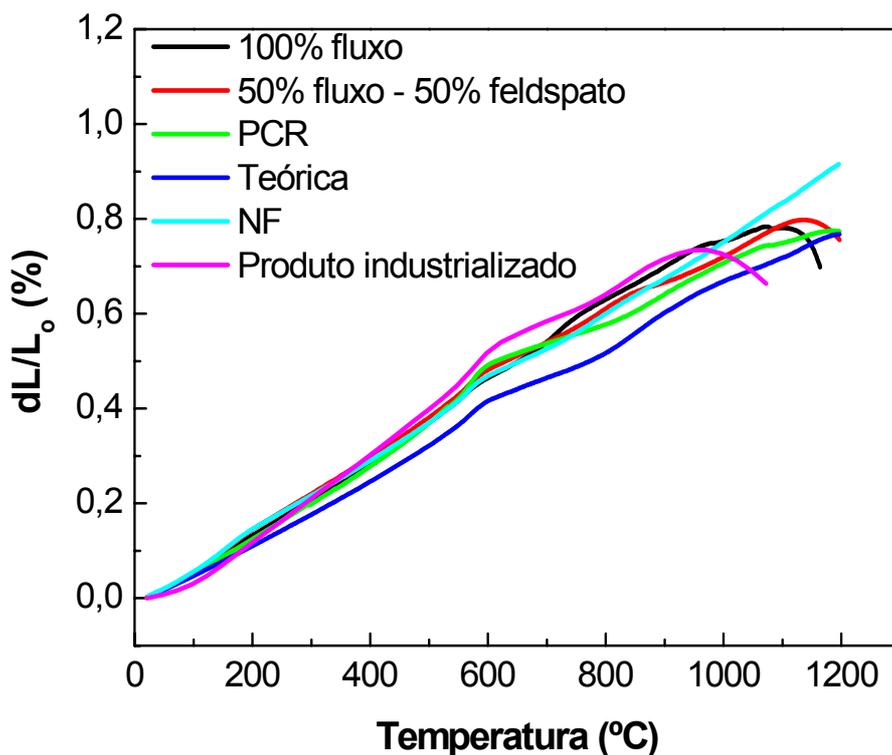


Figura 4.70 – Curvas de dilatação térmicas das composições estudadas e de produto industrializado.

Tabela 4.16 – Coeficientes de dilatação térmica das composições estudadas e de produto industrializado.

| Composição | $cdt \cdot 10^{-6} (^{\circ}C)^{-1}$ |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Teórica | 7,02 |
| PCR | 7,18 |
| 50 % fluxo – 50% feldspato | 7,86 |
| 100% fluxo | 7,44 |
| NF | 8,23 |
| Produto industrializado | 7,72 |

Na Tabela 4.17 são apresentados as temperaturas de queima, respectivos valores de absorção de água e valores do ângulo de deformação pirolástica determinado, para as cinco composições estudadas.

Na Figura 4.71 é apresentada uma fotografia com as amostras após a realização do ensaio de determinação da deformação pirolástica.

Tabela 4.17 - Valores do ângulo de deformação piropoplástica e respectivos valores de absorção de água para amostras das composições estudadas.

| Composição | Temperatura (°C) | AA (%) | Ângulo (°) |
|---------------------------|------------------|--------|---------------|
| Teórica | 1125 | 2,64 | 2,9 |
| Teórica | 1200 | 0,03 | 16,7 |
| PCR | 1125 | 5,95 | Sem alteração |
| PCR | 1200 | 0,40 | 14,5 |
| 50% fluxo – 50% feldspato | 1125 | 4,50 | 3,3 |
| 50% fluxo – 50% feldspato | 1200 | 0,06 | 27,1 |
| 100% fluxo | 1125 | 0,09 | 9,2 |
| 100% fluxo | 1150 | 0,33 | 29,5 |
| NF | 1125 | 1,83 | 5,0 |
| NF | 1150 | 0,07 | 6,3 |

Como citado anteriormente, a composição 100% fluxo apresentou elevada deformação piropoplástica. A composição NF apresentou valores satisfatórios de deformação piropoplástica e baixo valor de absorção de água, na temperatura de queima de 1150 °C.

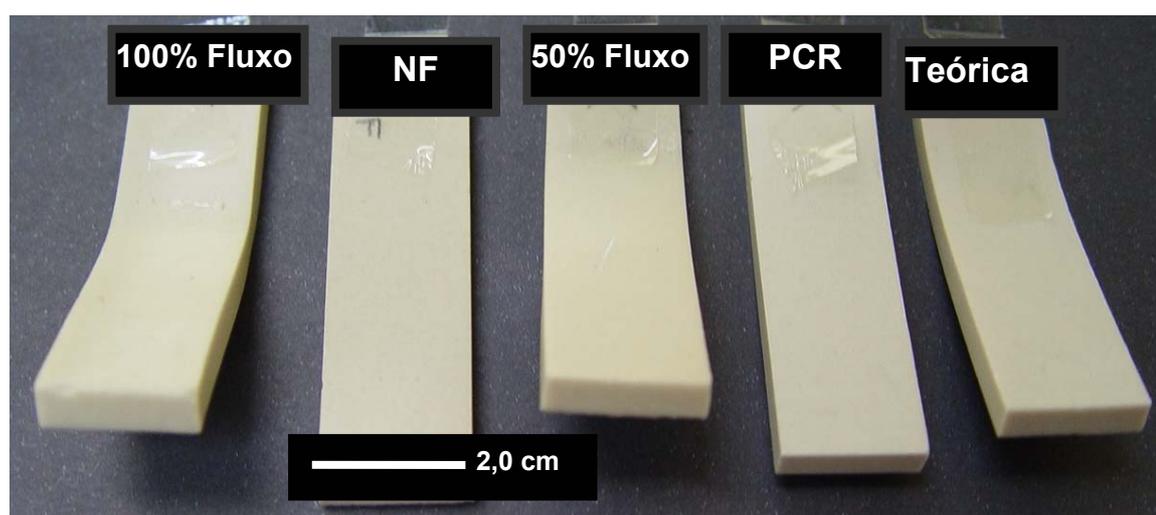


Figura 4.71 – Amostras das composições estudadas, após a realização do ensaio de deformação piropoplástica.

Por meio da Figura 4.71, pode-se observar o bom comportamento da composição NF durante o ensaio de determinação da deformação pirolástica. As amostras apresentadas na figura foram queimadas a 1150 °C (composições 100% fluxo e NF) e 1200 °C (composições teórica, 50% fluxo-50% feldspato e PCR). Com relação à determinação da resistência à abrasão profunda, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.18, com os respectivas temperaturas de queima e valores de absorção de água das cinco composições estudadas e porcelanato comercial.

Tabela 4.18 - Volume de material removido após ensaio da determinação da abrasão profunda (produtos não esmaltados) para as composições estudadas.

| Composição | Temperatura (°C) | AA (%) | Volume (cm³) |
|---------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|
| Teórica | 1200 | 0,04 | 86,01 |
| PCR | 1200 | 0,06 | 71,97 |
| 50% fluxo – 50% feldspato | 1200 | 0,09 | 106,55 |
| 100% fluxo | 1125 | 0,06 | 124,00 |
| NF | 1150 | 0,09 | 108,22 |
| Porcelanato comercial | Não fornecida | 0,12 | 102,74 |

Por meio da Figura 4.72 é possível a visualização da cavidade originada nas amostras após o ensaio de determinação da resistência à abrasão profunda (produtos não esmaltados).

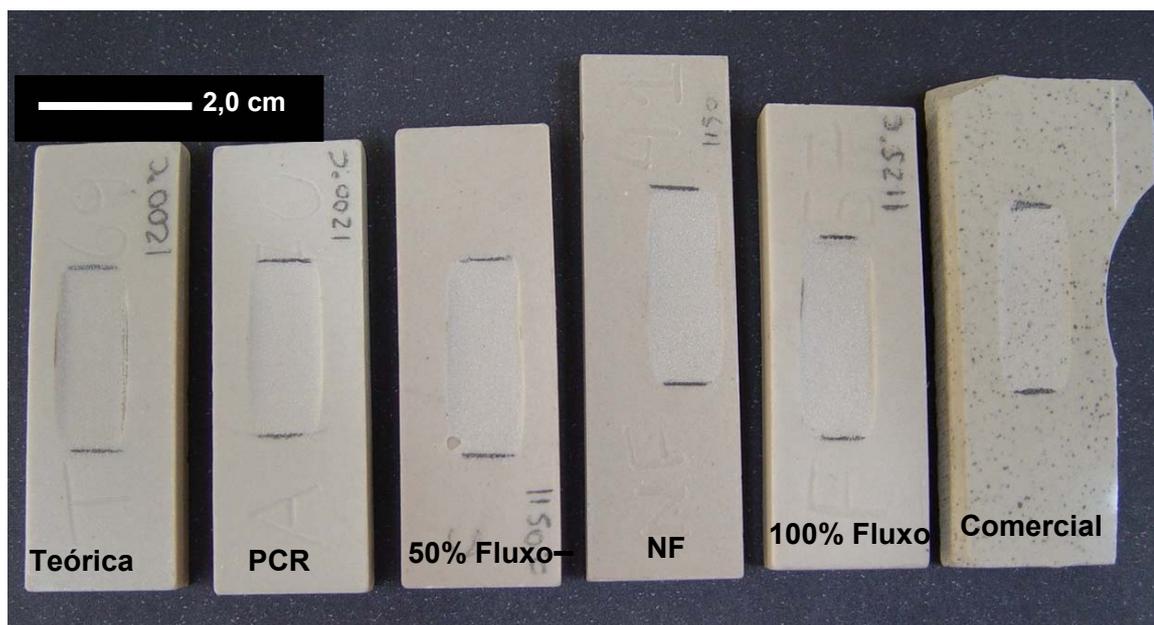


Figura 4.72 - Amostras das composições estudadas, após realização do ensaio de determinação da resistência à abrasão profunda.

Segundo as normas ISO 13006 / NBR 13818, o volume removido de material (produtos não esmaltados) para a tipologia grês porcelanato deve ser inferior a 175 cm^3 . Todas as composições estudadas, assim como o produto industrial analisado, apresentam valores compatíveis com aquele exigido pela norma.

Vale lembrar que os corpos de prova das composições NF e 100% fluxo, embora tenham apresentado um maior volume de material removido após o ensaio, superior às outras composições, foram queimadas a temperaturas em torno de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo das demais amostras.

4.14 Equilíbrio de Fases

Apesar do curto ciclo de queima utilizado na produção de grês porcelanato, algumas considerações podem ser feitas por meio do estudo de diagramas de equilíbrio de fases, para comparativamente se prever o teor de fase vítrea característico deste produto.

4.14.1 Indicação das Composições

Tanto as matérias-primas naturais e a matéria-prima sintética (fluxo), quanto as misturas preparadas a partir delas e o produto industrial, contêm, como constituintes majoritários, alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2). Todas contêm traços de constituintes cujo efeito ocorre essencialmente sobre a cor do produto (Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , P_2O_5), e cuja contribuição para a composição, pode, por isso, ser ignorada. Os outros constituintes minoritários (CaO , MgO , K_2O e Na_2O) atuam como fundentes.

O efeito fundente de cada um dos óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) é muito semelhante e, como o K_2O favorece a formação de fase líquida a temperaturas mais baixas, é costume discutir esse efeito em termos do diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ utilizando o teor conjunto ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$).

Quanto aos óxidos alcalino-terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$), eles só estão presentes em teor apreciável no talco (que entra na composição de apenas algumas misturas e em teor inferior a 4%) e no fluxo. Portanto, a sua contribuição para o efeito fundente global pode ser simplesmente ignorada ou englobada na dos óxidos alcalinos. Ou seja, o efeito dos fundentes sobre o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, pode ser discutido em termos dos teores conjuntos de ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) ou de ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Na Figura 4.73 são ilustradas as diferenças que podem ser encontradas na localização das composições no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 -$ fundentes utilizando os dois critérios.

Como se pode observar na Figura 4.73, a omissão da contribuição de ($\text{CaO} + \text{MgO}$) causa um desvio significativo na localização das composições do talco e do fluxo. Apesar disso, as composições dos outros materiais praticamente não se alteram. Dentre estes, os desvios maiores são observados na composição teórica e na do produto industrial.

Porém, se em termos de composição poderia ser considerado razoável ignorar a presença dos óxidos alcalino-terrosos, em termos de efeito fundente, isso não seria tão correto.

De fato, a presença destes óxidos, ainda que em teores baixos, traduz-se num abaixamento da temperatura inicial de fusão no sistema global e num aumento da quantidade de fase líquida formada. Deste ponto de vista, é mais correto discutir o desenvolvimento de fases no sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$. Ainda assim, o efeito dominante é o dos óxidos alcalinos que, como já citado, podem ser globalmente representados pelo K_2O .

Nestas condições, a discussão do desenvolvimento de fases é baseada no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ e o teor de K_2O considerado é o teor conjunto de $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$.

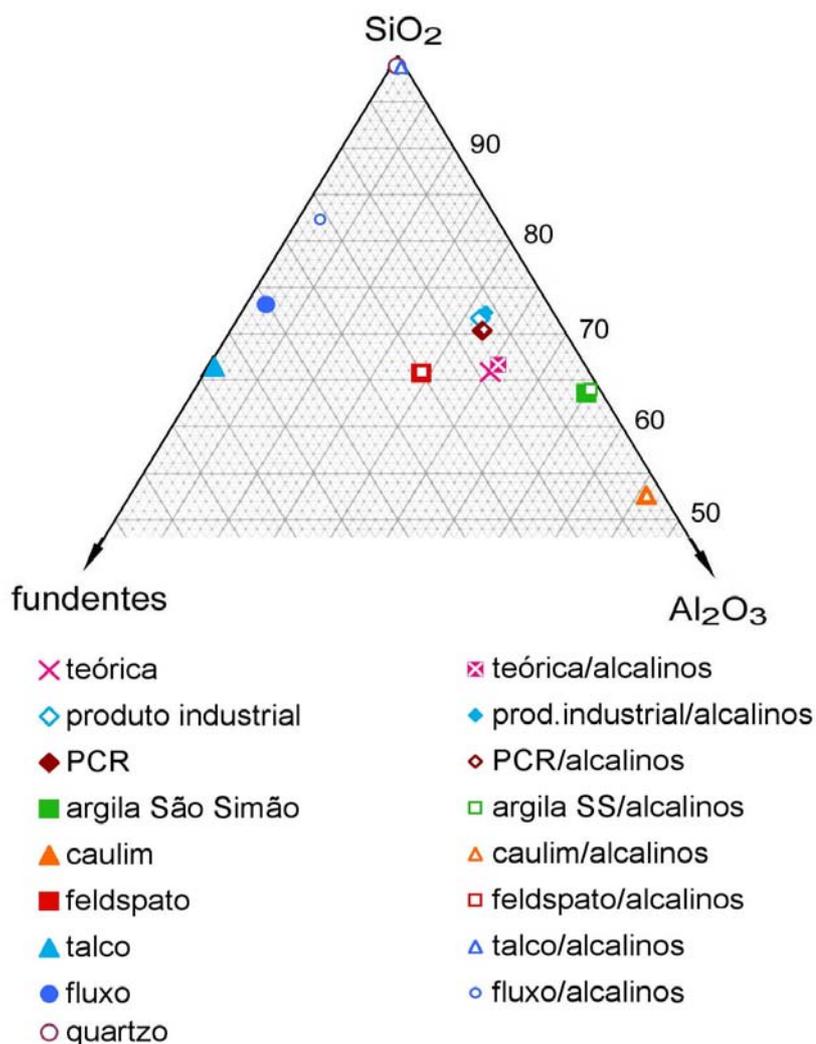


Figura 4.73 - Localização das composições de matérias-primas e misturas no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, considerando ou ignorando a contribuição dos óxidos alcalino-terrosos para o teor de fundentes.

4.14.2 Formulação de Misturas: Substituição do Feldspato pelo Fluxo

Na preparação da mistura teórica, e por questões de processamento, as proporções entre argila e caulim e entre talco e quartzo, foram mantidas constantes. Na Figura 4.74 é mostrada a localização no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, das composições da mistura teórica e do produto industrial no interior do triângulo definido pelas matérias-primas (feldspato, argila São Simão+caulim e talco+quartzo), mostrando que qualquer delas pode ser preparada a partir destas matérias-primas. Na Figura 4.74 é mostrado ainda que é possível refazer as mesmas composições usando o fluxo em substituição do feldspato (triângulo fluxo, argila São Simão+caulim e talco+quartzo).

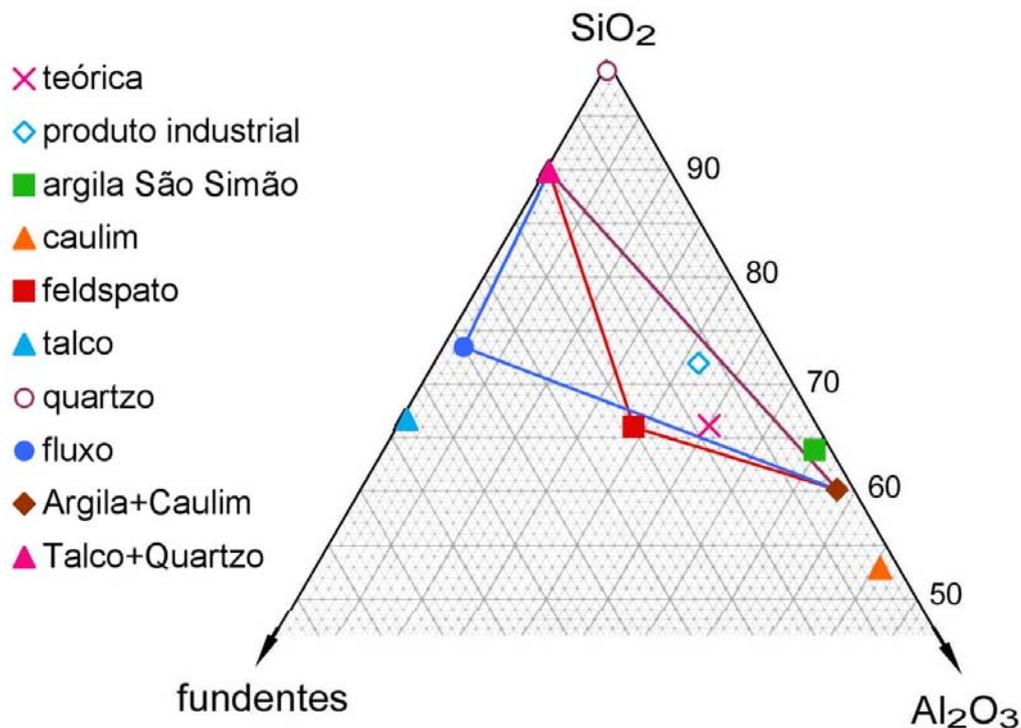


Figura 4.74 - Localização no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, das composições das misturas (teórica e produto industrial) no interior dos triângulos definidos pelas matérias-primas (feldspato, argila São Simão+caulim e talco+quartzo e fluxo, argila São Simão+caulim e talco+quartzo).

Na Figura 4.75 é mostrada a alteração na posição da composição teórica à medida que o feldspato vai sendo substituído pelo fluxo, no diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$.

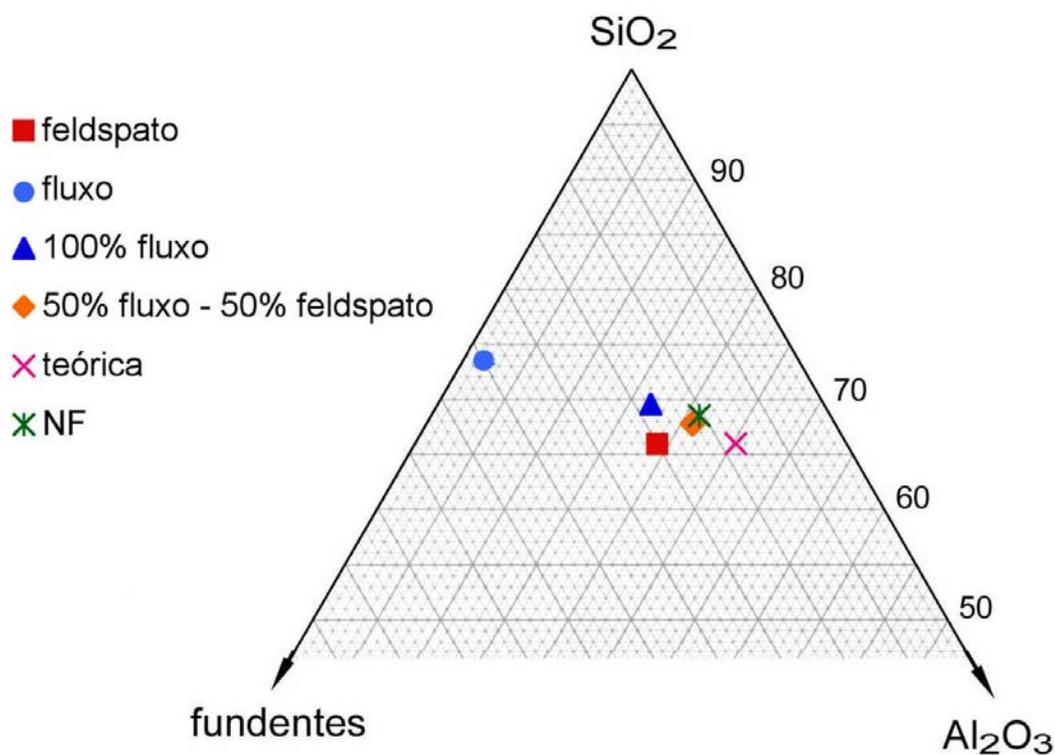


Figura 4.75 – Mudança de localização, no diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{fundentes}$, da composição teórica à medida que o feldspato vai sendo substituído pelo fluxo (NF=composição sem feldspato e com teor de fluxo ajustado).

4.14.3 Comportamento dos fundentes

Na Figura 4.76 é mostrada a localização, no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, dos materiais utilizados como fundentes, isto é, o feldspato e o fluxo.

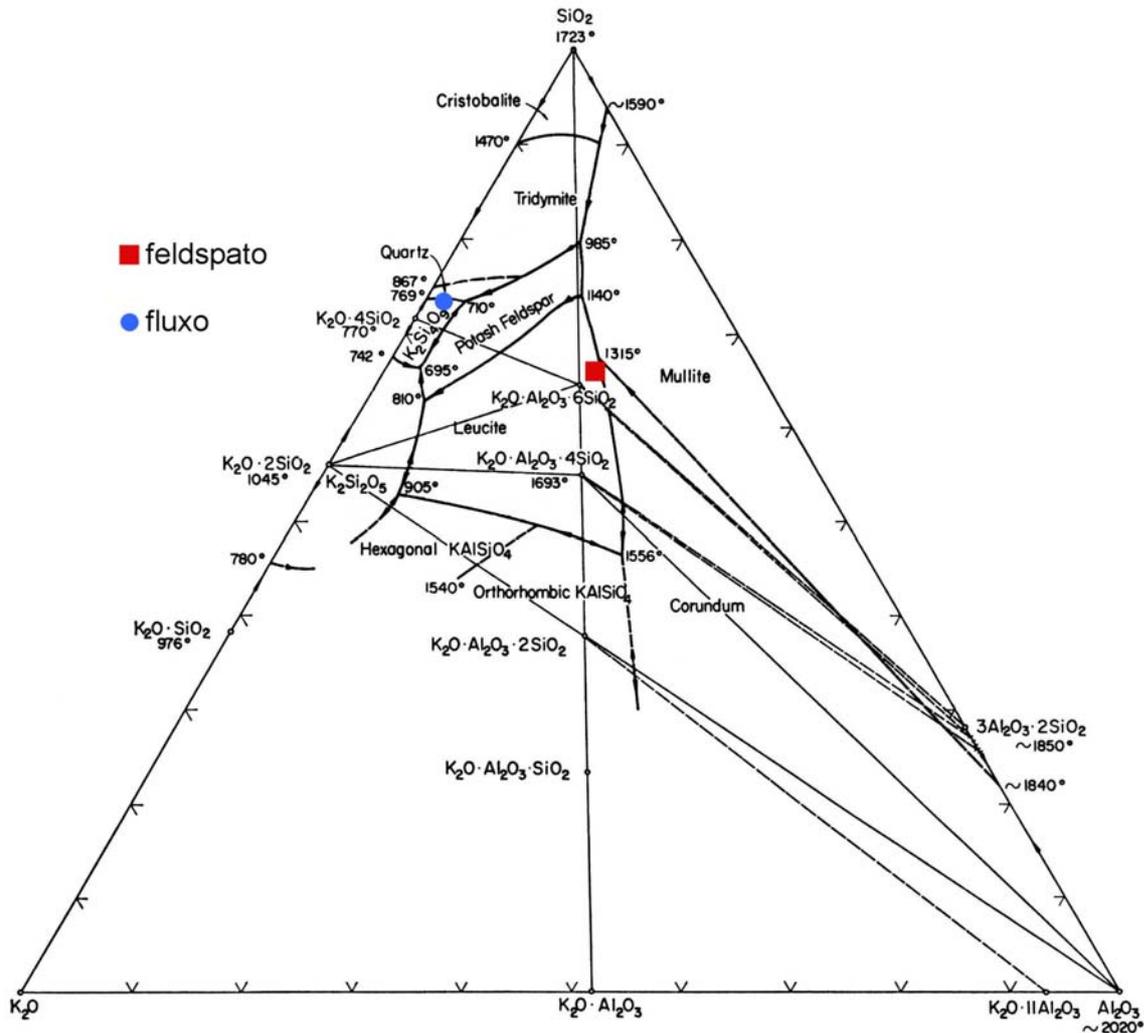


Figura 4.76 - Localização, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, do feldspato e do fluxo.

4.14.4 Comportamento das misturas com fundentes

Na Figura 4.77 é indicada a localização, no diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, das misturas em que o feldspato foi substituído pelo fluxo.

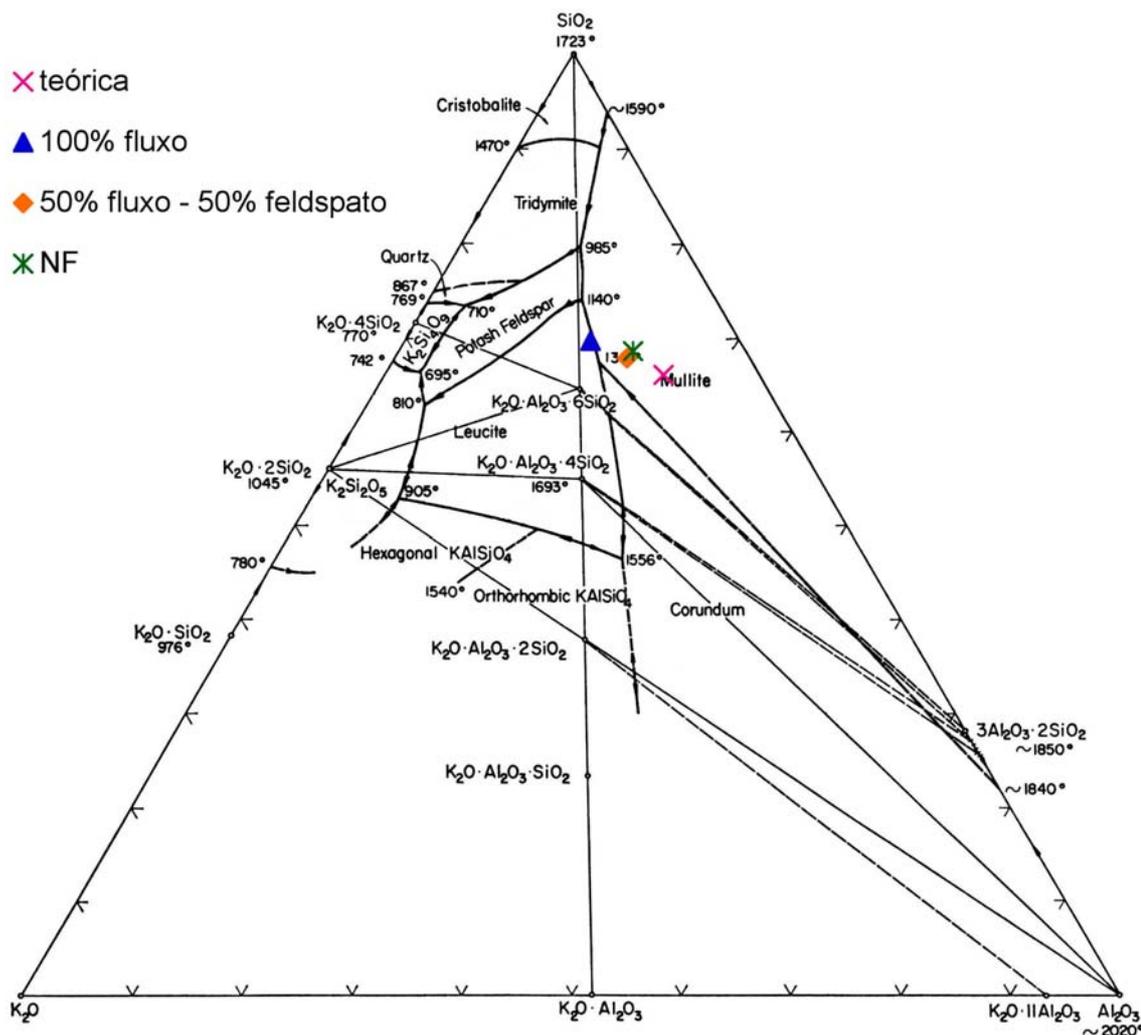


Figura 4.77 - Localização, no diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$, das composições estudadas.

Como se pode observar, todas as composições se localizam no triângulo $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita) – SiO_2 – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, onde a fusão se inicia a 985°C , e todas formam o mesmo triângulo conjugado ao iniciar-se a fusão, ou seja, as fases sólidas em equilíbrio com a primeira fase líquida são as mesmas (mulita e feldspato). Porém, a quantidade de fase líquida formada é substancialmente diferente. Por meio da Figura 4.78 é possível analisar este argumento em maior detalhe, onde são mostradas as alavancas usadas para calcular a quantidade de fase líquida no início da fusão de cada composição.

Utilizando as alavancas mostradas na Figura 4.78, podem ser calculadas as quantidades de fase líquida no início da fusão de cada composição. Os resultados são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Quantidades aproximadas de fase líquida no início da fusão.

| Composição | Quantidade de líquido (% em peso) |
|---------------------------|-----------------------------------|
| Teórica | 39 |
| 50% fluxo – 50% feldspato | 45 |
| 100% fluxo | 61 |
| NF | 40 |

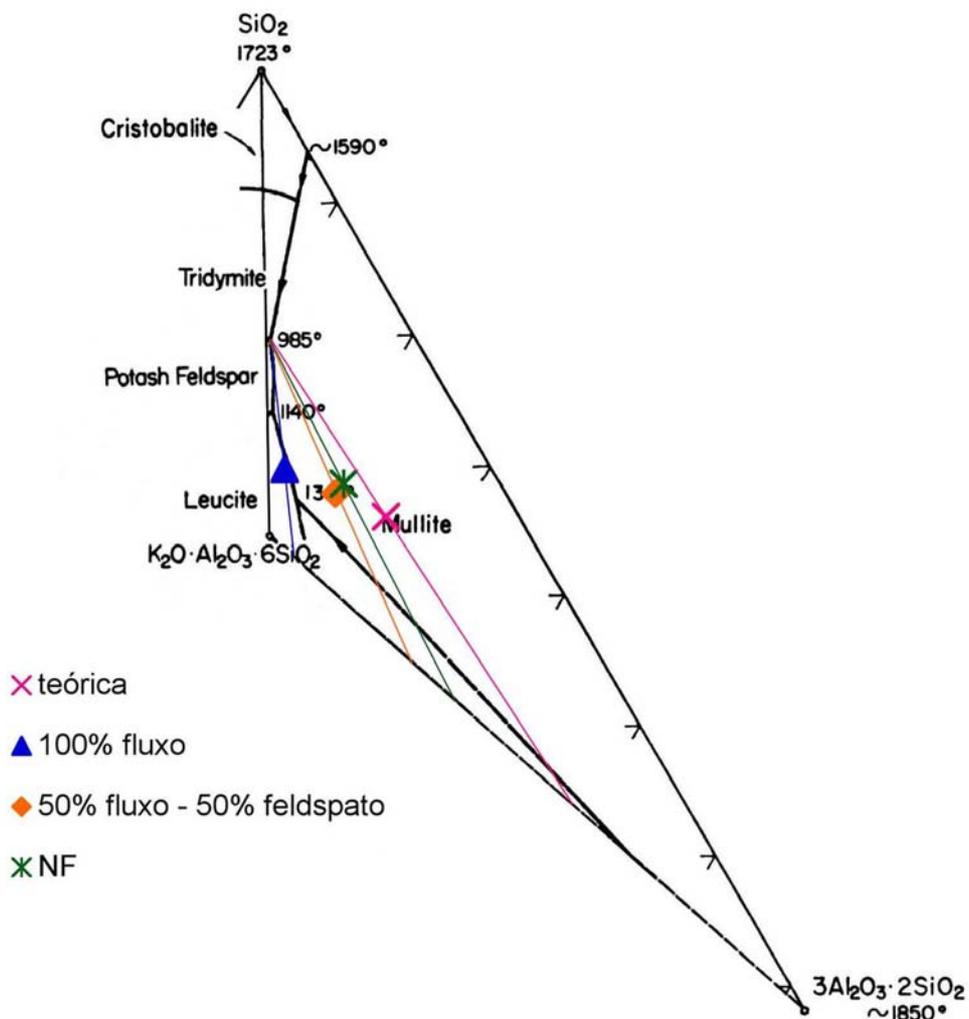


Figura 4.78 - Localização, no triângulo de compatibilidade $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, das composições em estudo, mostrando as alavancas que permitem calcular a quantidade de fase líquida no início da fusão.

Tal como previsto, a substituição integral do feldspato pelo fluxo acarreta o desenvolvimento de uma quantidade de líquido substancialmente maior (de ~39% para ~61%), com implicações óbvias durante a queima (por exemplo, deformação pirolástica das peças), conforme observado experimentalmente (Figura 4.71). A substituição de metade do teor de feldspato reduz a quantidade de líquido e a composição corrigida (NF) desenvolve uma quantidade de líquido praticamente idêntica à esperada para a mistura teórica.

Esta discussão, realizada em termos de quantidade de líquido no início da fusão, pode ser extrapolada para a temperatura de queima que for escolhida, já que, graças à morfologia do diagrama, as proporções relativas da fase líquida das várias composições (que será mais abundante em todas) não se alteram substancialmente.

Com o intuito de se observar a aplicabilidade desse estudo teórico baseado no equilíbrio de fases, uma análise de Rietveld foi realizada para os dados obtidos experimentalmente por difratometria de raios X. Procurou-se correlacionar principalmente o teor de fase líquida predito pelo diagrama de equilíbrio de fases, com o teor de fase vítrea presente no material após sinterização. Para isto, optou-se pela composição NF, dado o fato de que o fluxo substitui toda a quantidade do fundente natural, o feldspato, e pelo fato de que esta composição apresentou o melhor desempenho dentre as demais estudadas.

A seguir, são apresentados os resultados obtidos por meio do método de Rietveld (Tabela 4.20), para a composição NF. São apresentados apenas os resultados das fases majoritárias. As demais fases foram desconsideradas, para facilidade dos cálculos.

Tabela 4.20 - Resultado obtido pelo método de Rietveld para a composição NF.

| Fase | Quantidade (% em peso) |
|-------------|-------------------------------|
| Mulita | 16,2 |
| Anortita | 19,7 |
| Quartzo | 23,9 |
| Fase vítrea | 40,2 |

Vale ressaltar que, como previsto pelos cálculos teóricos realizados por meio do diagrama de equilíbrio de fases (Tabela 4.19), obteve-se um teor de fase vítrea igual ao obtido experimentalmente (40%).

Fato semelhante ocorreu para a composição 50% fluxo – 50% feldspato. Nessa composição, metade da quantidade da matéria-prima de maior custo numa formulação de porcelanato foi substituída pelo fluxo. Ambos os fundentes estão presentes na mesma proporção, ou seja, em uma mesma composição, estariam presentes um líquido mais reativo (oriundo da fase fundente feldspato) e um líquido aparentemente mais inerte, que deve vir da fusão do fluxo a uma temperatura distinta e inferior. Desta forma, procurou-se observar se existe contribuição do líquido advindo do material denominado fluxo ao líquido do feldspato, comparativamente a uma composição em que o equilíbrio foi alcançado, como considerado no tratamento por diagrama de equilíbrio de fases. O resultado obtido por Rietveld forneceu um teor de fase vítrea para a composição 50% fluxo – 50% feldspato igual a 42,4%, ligeiramente inferior àquele previsto pelos cálculos teóricos – 45% (Tabela 4.19).

Apesar do rápido ciclo de queima que, provavelmente, não é suficiente para se alcançar o equilíbrio das fases, o estudo por meio do triângulo de compatibilidade contido no diagrama de equilíbrio, mostrou-se eficaz para as composições estudadas, quando comparados os resultados teóricos com aqueles obtidos experimentalmente, por meio do uso da difração de raios X e do método de Rietveld.

5 CONCLUSÕES

As matérias-primas mostraram-se adequadas para a produção do grês porcelanato, sobretudo, quanto à cor de queima, a absorção de água e a retração linear de queima. Como exemplo, a matéria-prima fluxo apresentou baixos valores de absorção de água em temperaturas na faixa de 650 °C e obteve valores significativos de resistência mecânica à flexão (carga de ruptura e módulo de resistência à flexão).

Com relação às composições estudadas, os resultados obtidos mostraram-se eficientes para o que a literatura e a normalização expõem.

Por meio dos valores de absorção de água, retração linear, porosidade e densidade aparentes, carga de ruptura e módulo de resistência à flexão, conferiu-se a efetividade das adições de fluxo nas composições como alternativo ao uso do feldspato, como fundente.

Os resultados obtidos mostraram que é possível obter composições para finalidades específicas (revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato), variando as matérias-primas de acordo com a propriedade necessária.

Quanto à gresificação, a composição 100% fluxo apresentou o melhor desempenho na temperatura de sinterização ($\cong 1125$ °C) dentre as demais composições estudadas, para amostras de pequeno tamanho (6,0 x 2,5 cm).

No entanto, como essa composição apresentou problema de deformação piropelástica em temperatura de queima em torno de 1125 °C, para as amostras confeccionadas em maiores dimensões (15,6 x 17,1 cm), ela poderia ser usada, por exemplo, na fabricação de grês porcelanato esmaltado (vidrado) ou na produção de placas cerâmicas para revestimento pertencentes ao grupo Blb (valores de absorção de água entre 0,5 % e 3%). Pois, queimando-se a temperaturas de aproximadamente 1050 °C, evita-se a deformação piropelástica e obtêm-se características de absorção de água promissoras, que são necessárias para que o produto possa ser classificado como Blb. Vale ressaltar que é necessária a avaliação das demais características contidas nas normas pertinentes (resistência ao manchamento, resistência ao ataque químico, entre outras), para que esse produto possa ser efetivamente classificado como Blb.

A composição onde foi feita a substituição parcial do feldspato pela matéria-prima denominada fluxo (composição 50% fluxo – 50% feldspato) apresentou resultados muito satisfatórios quanto à porosidade aparente, absorção de água e resistência mecânica.

A composição NF (com um teor de 30% de fluxo) apresentou valores de porosidade aparente e absorção de água baixos e um elevado módulo de resistência à flexão, assim como um comportamento em ensaio de determinação da deformação pirolástica muito satisfatório.

Esses resultados satisfazem os requisitos contidos nas normas técnicas pertinentes e parecem promissores, pois se referem à composição em que há substituição total do feldspato e uma diminuição de 50 °C na temperatura de queima, se considerada 1200 °C uma temperatura genérica utilizada industrialmente.

Um dos fatores de grande valia nesse trabalho é o custo relativamente baixo da matéria-prima fluxo, em comparação ao fundente natural, o feldspato.

A previsão das fases das composições de porcelanato, por meio de diagramas de equilíbrio, fornece subsídios para o estudo de reformulação de porcelanatos, ainda que o equilíbrio termodinâmico não seja atingido devido ao rápido ciclo de queima normalmente utilizado na produção dessas cerâmicas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo aprofundado da deformação piropiástica;
- Estudo da viabilidade econômica da substituição da matéria-prima feldspato pelo fluxo;
- Estudo da interação do fluxo com as demais matérias-primas da composição de grês porcelanato, para se verificar se existe reatividade entre os componentes ou se o fluxo apresenta um caráter inerte, gerando apenas uma fase líquida durante o ciclo de queima (matriz vítrea);
- Estudo da viabilidade da etapa de polimento nas composições estudadas;
- Estudo da resistência ao manchamento e resistência ao ataque químico das composições estudadas;
- Para a composição NF, estudar detalhadamente a influência da taxa de aquecimento;
- Estudo da defloculabilidade dos sistemas visando à otimização do processo de atomização;
- Avaliação da porosidade residual (fechada e aberta) das composições dos sistemas estudados;
- Avaliação sistemática da cor após a queima das composições, em função das matérias-primas utilizadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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, IPEN, São Paulo.
2. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA. **Catálogo Informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira**, ANFACER, 2001
3. ARANTES, F. J. S. **A porosidade fechada de placas de grês porcelanato: uma abordagem da influência de condições de processamento em matérias-primas sobre a resistência ao manchamento**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
4. VOLTOLINI, G. Et al. Introducción a la tecnología del gres porcelánico. **Cuadernos de Cerâmica**, p. 1-7, 2000.
5. HECK, C. Grês porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, n. 4/5, 1997.
6. PRADO, A.C.A. Estudo da viabilidade do uso das argilas da Formação Corumbataí moídas a seco para obtenção de grês porcelanato – Parte 1. **Revista Cerâmica Informação**, n. 28, p. 55-58, 2003.
7. SACMI IMOLA. Laboratorio Ceramico, **Prodotti Greificati**, Imola, 1985.
8. SÁNCHEZ, E. Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelanato e Seus Processos de Manufatura. Parte 1. **Revista Cerâmica Industrial**, n. 8, p. 7-16, 2003.

-
9. OLIVEIRA, A.P.N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos. **Revista Cerâmica Industrial**, n. 3, 1998.
 10. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATIONS. **ISO 13006:2-93** – Classificação.
 11. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10545** – Absorção de Água.
 12. PASCHOAL, J.O.A; MENEGAZZO, A.P.M. Mercado Nacional e Mundial de Grês Porcelanato. **Revista Cerâmica Informação**, n. 18, 2001.
 13. ZAUBERAS, R. T. **Desenvolvimento de uma metodologia racional para a formulação de massas e grês porcelanato**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
 14. **Porcelanato. Crescendo Cada Vez Mais**. *Mundo Cerâmico*, n.67, p. 22-26, 2000.
 15. NEGRI, P.; LLEO, R. Dez Reflexões Sobre o Grês Porcelanato. **Revista Cerâmica Informação**, n.7, p. 35-42, 1999.
 16. SÁNCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Revista Cerâmica Industrial**, n. 6 (5), p.15-22, 2001.
 17. LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Revista Cerâmica Informação**, n. 9, p.51-55, 2000.

-
18. BIFFI, G. **O Grês Porcelanato: Manual de fabricação e técnicas de emprego**. Rio Claro, Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
19. SANTOS, P. S. **Tecnologia das argilas: aplicações**. São Paulo: USP, 1975.
20. RODRIGUEZ, A. M. et al. Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato. **Revista Cerâmica Industrial**, n 9(1), p. 41-46, 2004.
21. SAINZ, J.G.; RIPOLLÉS, R.R. Controles de Laboratório para o Grês Porcelanato. **Revista Cerâmica Informação**, n. 5, 1999.
22. QUINTEIRO, E. **Efeito das características de pós granulados sobre o processamento e qualidade de revestimentos cerâmicos**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
23. NAVARRO, F.J.L. et al. **Depuración de los gases de combustión em la industria cerâmica**. AICE, Castellón, Espana, 1ª Edição, 1998.
24. REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
25. GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
26. SACMI IMOLA. **Gres fine porcellanato**, Imola, 1996.
27. KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York, John Wiley & Sons, 1976.
28. German, R. M. **Liquid Phase Sintering**. Plenum Press, New York, 1985.

-
29. GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
30. KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. New York, John Wiley & Sons, 1976.
31. SUBBANNA, M. et al. Population balance model for solid state sintering – I. Pore shrinkage and densification. **Ceramics International**, v. 27, p. 57-62, 2001.
32. KANG, S. L. et al. Densification and Shrinkage During Liquid-Phase Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74(2), p. 425-427, 1991.
33. BIFFI, G. **O Grês Porcelanato: Manual de fabricação e técnicas de emprego**. Rio Claro, Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
34. RESTREPO, J.J.; DINGER, D.R. Controle da deformação piropiástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica. **Revista Cerâmica Industrial**, n. 8 (4), p.37-47, 2003.
35. 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, IPEN, São Paulo.
36. RODRIGUES, J.A. **Apostila Noções Básicas de Raios X e suas Aplicações**, DEMa, UFSCar, 1978.

-
37. GOMES, K. Q. **Análise quantitativa de fase espinélio do sistema CuO-Al₂O₃ com adições de MnO e NiO.** 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
38. LIU, H.; KUO, C. Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy. **Materials Letters**, 26, 1996.
39. BECHEPECHE, A.P. **Estudo da Estabilização da Zircônia Através dos Métodos de Rietveld e AB Initio.** 1996. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
40. CARDOSO, S. R. F.; ANGELERI, F. B. Métodos utilizados no cálculo das formulações e reformulações de barbotinas de sanitários, fixação de parâmetros para as características fundamentais (chaves indicadoras). **Cerâmica**, 27 (139), 1981.
41. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo: Hemus Editora, 1985. 190 p.
42. IUPAC. Physical chemistry division commission on colloid and surface chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. (Technical report) **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
43. VOLTOLINI, G. Et al. Introducción a la tecnología del gres porcelánico. **Cuadernos de Cerâmica**, p. 1-7, 2000.
44. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6220:** material refratário: determinação da massa específica aparente, massa específica aparente da parte sólida, absorção de água, porosidade aparente e total. Rio de Janeiro, 1980.

-
45. MENEGAZZO, A.P.M. et al. **Ensaio para Certificação de Placas Cerâmicas Conforme Norma 13818 / ISO 10545**. Centro Cerâmico do Brasil, Santa Gertrudes, 2001.
46. NAVARRO, J.E. et al. **Controles de Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**. Castellón. AICE – Asociación de Investigación de Las Industrias Cerámicas, 235p.
47. BARBA. A. , BELTRÁN, V. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón: ITC-Instituto de Tecnología Cerámica, 1997. 291p.

APÊNDICE A

Resistência Mecânica a Seco das Composições Estudadas

Nas Figuras A.1 e A.2 são apresentados os valores médios obtidos de carga de ruptura e módulo de resistência à flexão, para as amostras secas das composições estudadas.

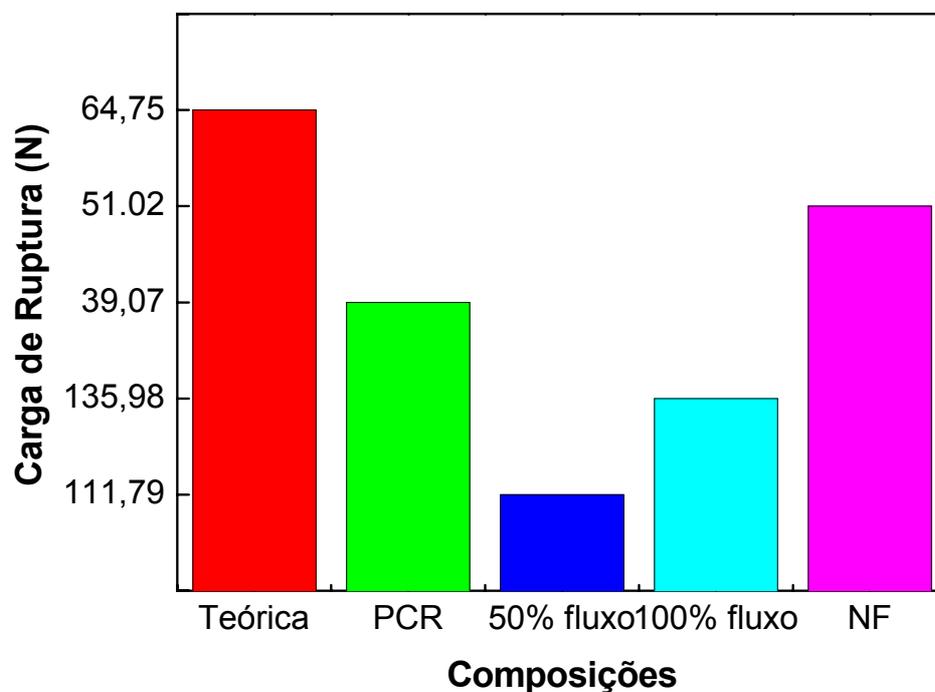


Figura A.1 – Carga de ruptura determinada para amostras secas das composições estudadas

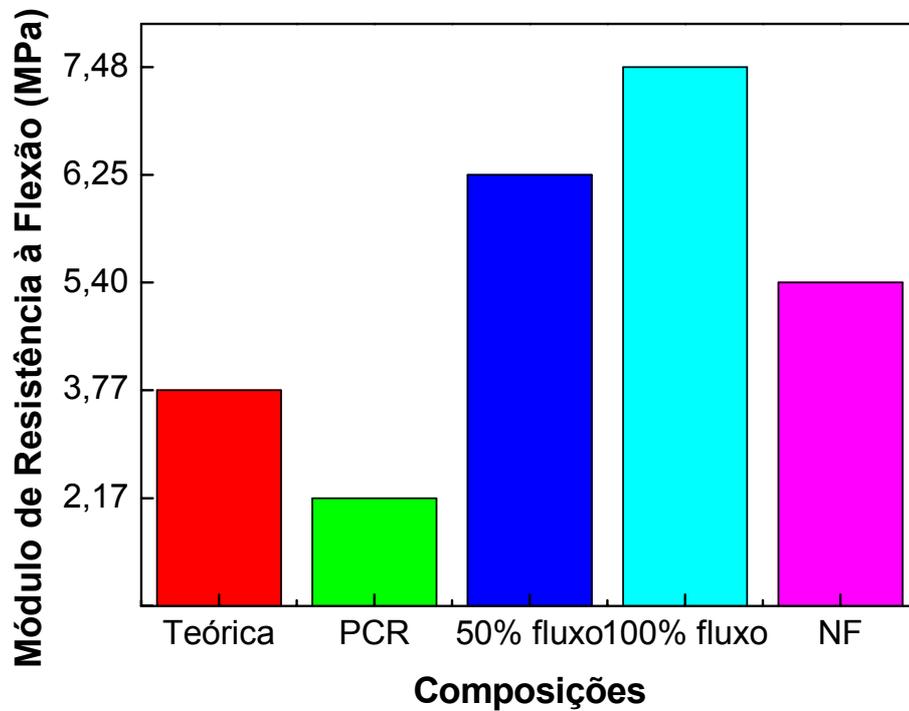


Figura A.2 – Módulo de resistência à flexão para as amostras secas das composições estudadas.

Vale ressaltar que as amostras da composição NF tinham 0,5 cm de espessura, em média, enquanto as amostras das demais composições, 0,7 cm.

As composições nas quais o teor de feldspato foi substituído, total ou parcialmente, pela matéria-prima fluxo, apresentaram valores satisfatórios de módulo de resistência à flexão.