

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROSAURA PICCOLI

FORMULAÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS
PORCELÂNICAS BASEADAS EM DIOPSÍDIO NATURAL

FLORIANÓPOLIS, MARÇO, 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROSAURA PICCOLI

FORMULAÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS
PORCELÂNICAS BASEADAS EM DIOPSÍDIO NATURAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de
Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área: Materiais Cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

FLORIANÓPOLIS, MARÇO, 2005

ROSAURA PICCOLI

FORMULAÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MASSAS
PORCELÂNICAS BASEADAS EM DIOPSÍDIO NATURAL

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Alexandre Lago - UFSC
Coordenador / PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira - UFSC
Orientador

Prof. Dr. Dachamir Hotza – UFSC

Prof^a. Dra. Marilena Valadares Folgueras – UDESC

Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon – UFSC

Ficha Catalográfica

PICCOLI, Rosaura.

Formulação, preparação e caracterização de massas porcelânicas baseadas em diopsídio natural. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2003.

xi, 65 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Cerâmicos)

Orientador: Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

1. Massas Porcelânicas 2. Diopsídio 3. Cerâmica

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

A Deus

“Desde o início de minha caminhada, o Senhor estava comigo. Dias e noites se passaram, vitórias foram conquistadas, derrotas foram superadas, amizades foram criadas. Conhecimentos foram adquiridos... e agora que alcanço mais este objetivo, venho lhe louvar, lhe agradecer e lhe oferecer humildemente a vida, o amor, a felicidade, enfim, a vitória deste momento. Obrigado Senhor.”

Dedico aos meus pais e a minha irmã,
por “tudo” que representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir viver esse momento.

Ao Professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira, pela orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dachamir Hotza, por disponibilizar seu tempo às minhas dúvidas, tornando possível a finalização deste trabalho.

À Professora Ingeborg Khun, por ser inovadora e por incentivar e valorizar o potencial criativo de todas as pessoas que a rodeiam.

Ao colega Oscar Ruben Klegues Montedo, por estar sempre disponível e pelos esclarecimentos que muito contribuíram na elaboração e execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Universidade Federal do Paraná em especial aos meus professores da graduação que tanto contribuíram para minha formação.

Ao SENAI/CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais, pela disponibilidade de seus laboratórios e de seus profissionais que tanto me auxiliaram e também pelo suporte financeiro, através do qual me foi possibilitada a realização deste trabalho.

À empresa Mineração São Judas Ltda., pelo apoio financeiro na realização desta pesquisa.

Às empresas Mineração Aruanã, Esmalglass do Brasil e Mineração Tabatinga, por cederem as matérias-primas para a realização deste trabalho.

Aos colegas do SENAI/CTCmat pela ajuda, apoio e companheirismo durante todos esses anos de convívio.

Aos meus queridos amigos pelo apoio e incentivo que sempre me concederam.

Aos meus avós, Celso Capudi (in memoriam) e Irma Luiza Lenhard Capudi (in memoriam), Isaias Piccoli (in memoriam) e Rita de Cássia Lunardi Piccoli (in memoriam), pelos exemplos de vida.

Aos meus pais, Telmo Piccoli e Irma Piccoli, à minha irmã Rita de Cássia Piccoli, e meus sobrinhos pelo apoio, carinho, atenção e amor dispensados em todos os momentos da minha vida.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Objetivo Geral.....	02
1.2 Objetivos Específicos.....	02
2. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	03
2.1 Histórico.....	03
2.2 Definições.....	04
2.3 Produção Mundial e Nacional de Revestimentos Cerâmicos.....	06
2.4 Características Técnicas do Gres Porcelânico.....	08
2.5 Características Técnicas das Matérias-Primas.....	09
2.5.1 As Argilas e os Caulins nas Massas Cerâmicas.....	09
2.5.2 Os Feldspatos nas Massas Cerâmicas.....	10
2.5.3 Outros Componentes nas Massas de Gres Porcelânico.....	11
2.6 O Diopsídio.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 Esquema Sintetizado do Trabalho.....	16
3.2 Técnicas de Caracterização.....	19
3.2.1 Análise Química.....	19
3.2.2 Análise Mineralógica.....	20
3.2.3 Análise de Fusibilidade da Frita.....	21
3.2.4 Fusibilidade das Matérias-Primas não Plásticas.....	21
3.2.5 Distribuição do Tamanho de Partículas.....	22
3.2.6 Análise Térmica.....	22

3.2.7 Densidade Aparente	23
3.2.8 Densidade Picnométrica	24
3.2.9 Densidade Relativa e Porosidade	24
3.2.10 Absorção de Água.....	25
3.2.11 Retração Térmica Linear	25
3.2.12 Módulo de Resistência à Flexão	26
3.2.13 Resistência a Abrasão Profunda	26
3.2.14 Análise Microestrutural	27
3.2.15 Resistência Química	27
3.2.16 Resistência à Manchas	27
3.2.17 Análise Estatística dos Resultados.....	28
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	29
4.1 Caracterização das Matérias-Primas	29
4.1.1 Análise Química	29
4.1.2 Análise Mineralógica das Matérias-Primas.....	30
4.1.2.1 Análise Mineralógica da Argila	30
4.1.2.2 Análise Mineralógica do Fledspato	31
4.1.2.3 Análise Mineralógica do Diopsídio	32
4.1.3 Análise de Fusibilidade da Frita	32
4.2 Caracterização das Composições Preparadas na Etapa 1	33
4.2.1 Fusibilidade das Composições Preparadas na Etapa 1	33
4.3 Caracterização das Composições Preparadas na Etapa 2	39
4.4 Ensaios Obtidos com a Composição Seleccionada - C1A.....	46
4.4.1 Distribuição de Tamanho de Partículas – C1A.....	46
4.4.2 Análise Térmica.....	47
4.4.3 Densidade Relativa	48
4.4.4 Análise Mineralógica.....	49
4.4.5 Análise Microestrutural	50
4.4.6 Ensaios com o “Produto Final Obtido”	51
5. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA.....	53

6. CONCLUSÕES.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
Trabalhos Publicados Relacionados com o Tema da Dissertação	61
ANEXOS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos 2002.....	06
Figura 2 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos – 2003.....	07
Figura 3 - Foto do mineral diopsídio.....	12
Figura 4 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido neste trabalho.....	17
Figura 5 – Aparato para determinação da densidade aparente em mercúrio.....	23
Figura 6 - Difratoograma da amostra de Argila: C: Caulinita; I: Ilita e Q: Quartzo.....	31
Figura 7 - Difratoograma da amostra de Feldspato: A: Albita; F: Feldspato Potássico e Q: Quartzo.....	31
Figura 8 - Difratoograma da amostra de diopsídio DO Branco: A: Tremolita; D: Diopsídio e Q: Quartzo.....	32
Figura 9 - Botões de fusão da frita estudada.....	33
Figura 10 - Cones de fusão - análise de fusibilidade - matérias-primas não plásticas: (1) composição C1. (2) composição C2; (3) composição C3; (4) composição C4. (5) composição C5 e (6) composição C6.....	33
Figura 11 - Curva de gresificação da composição C1.....	34
Figura 12 - Curva de gresificação da composição C2.....	35
Figura 13 - Curva de gresificação da composição C3.....	35
Figura 14 - Curva de gresificação da composição C4.....	36
Figura 15 - Curva de gresificação da composição C5.....	36
Figura 16 - Curva de gresificação da composição C6.....	37
Figura 17 - Curvas de módulo de resistência à flexão das composições C1, C2 e C3.....	38
Figura 18 - Curvas de módulo de resistência à flexão das composições C4, C5 e C6.....	38
Figura 19 - Curva de gresificação da composição C1A.....	40
Figura 20 - Curva de gresificação da composição C2A.....	41
Figura 21 - Curva de gresificação da composição C3A.....	41
Figura 22 - Curva de gresificação da composição C6A.....	42
Figura 23 - Curvas de módulo de resistência à flexão das composições C1A, C2A, C3A e C6A.....	42
Figura 24 - Curvas de densidade relativa das composições C1A, C2A, C3A e C6A.....	44

Figura 25 - Efeito da temperatura de queima e composição química sobre o desgaste por abrasão profunda das composições C1A, C2A, C3A e C6A.....	45
Figura 26 - Curva de distribuição de tamanho de partículas - composição C1A.....	46
Figura 27 - Efeito da temperatura de queima e composição química sobre as fases cristalinas formadas na composição C1A.....	49
Figura 28 - Micrografias (MEV) - composição C1A com aumento de 200 X: (a) 1150°C; (b) 1200°C; (c) 1250°C.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Confronto entre as especificações das normas EN 176 e ISO 13.006.....	08
Tabela 2 - Composições preparadas com matérias-primas não plásticas.....	18
Tabela 3 - Composições preparadas com adição de uma argila plástica.....	19
Tabela 4 - Composição química das matérias-primas.....	29
Tabela 5 - Variação dimensional dos cones de fusão.....	34
Tabela 6 - Influência da temperatura sobre a expansão térmica da composição C1A.....	47
Tabela 7-Avaliação da porosidade das amostras utilizando-se o método da densidade relativa.....	48
Tabela 8 - Ensaio obtidos com o “produto final obtido” – composição C1A.....	51
Anexo I - Tabela A-1 Absorção de água (%) das formulações estudadas.....	63
Tabela A-2 Retração térmica linear após Queima (%) das formulações estudadas.....	63
Tabela A-3 Módulo de resistência à flexão (N/mm ²) das formulações estudadas.....	64
Tabela A-4 Densidade relativa das formulações estudadas.....	64
Tabela A-5 Desgaste por abrasão profunda das formulações estudadas.....	65

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Cálculo do Volume Aparente.....	23
Equação 2- Cálculo da Densidade Aparente (Dap).....	24
Equação 3- Cálculo da Densidade Relativa (Drel).....	24
Equação 4- Cálculo da Porosidade.....	24
Equação 5- Cálculo da Absorção de Água (AA).....	25
Equação 6- Cálculo da Retração Térmica (RL).....	25
Equação 7- Cálculo do Módulo de Resistência à Flexão (MRF).....	26
Equação 8- Cálculo da Média (X).....	28
Equação 9- Cálculo do Desvio Padrão (S).....	28
Equação 10- Cálculo do Coeficiente de Variação (Cv).....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ANFACER	Associação Nacional de Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos
CERLAB's	Rede Mundial de Laboratórios Cerâmicos da Comunidade Econômica Européia
Cv	Coefficiente de Variação
Dap	Densidade Aparente
Dreal	Densidade Real
DRX	Difratometria de Raios X
EN	Norma Européia
FRX	Fluorescência de Raios X
GL	Glazed
g	grama
LabMat	Laboratório de Materiais da UFSC
LDCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
ISO	Internacional Standard Organization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LDCM	Laboratório de Caracterização de Materiais do SENAI/CTCmat
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRF	Módulo de Resistência à Flexão
NBR	Norma Brasileira
PIB	Produto Interno Bruto
RTL	Retração Térmica Linear
s	segundo
S	Desvio Padrão
SENAI/CTCmat	Centro de Tecnologia de Materiais
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UGL	Unglazed

RESUMO

As indústrias do setor cerâmico, em particular aquelas produtoras de revestimentos cerâmicos, louça de mesa e sanitários têm procurado constantemente por novas matérias-primas e por melhoramentos nas linhas de produção, de modo a garantir um constante aperfeiçoamento dos processos produtivos. Além disso, estas empresas têm buscado modernizar as instalações industriais, racionalizando o uso das matérias-primas e dando atenção especial à redução do consumo energético.

Fazendo-se uso de técnicas de caracterização, como absorção de água, retração térmica linear, módulo de resistência à flexão, análise química, mineralógica, térmica e microestrutural, dentre outras, estudou-se neste trabalho a formulação, preparação e caracterização de composições de massas porcelânicas (em especial gres porcelânico) para uso em baixa temperatura, utilizando-se diopsídio natural associado a uma frita, como opção para redução parcial dos teores de feldspato.

Os resultados demonstram que foi possível obter composições de massa sinterizadas em um intervalo de temperatura compreendido entre 1150 e 1200°C, com absorção de água entre 0,1 e 0,8%. Estas apresentam boa estabilidade dimensional (5,6 a 7,1%) e coloração de queima clara, característica esta de suma importância em aplicações industriais. O módulo de ruptura apresentou-se na faixa de 45,2 a 62,0 MPa. A porosidade ficou entre 7 e 24%. Destaque especial foi a composição C1A, que, sinterizada a 1150°C, apresentou absorção de água de 0,1%, retração térmica linear de 6,4%, módulo de resistência à flexão de 62,0 MPa e 7,0% de porosidade.

Com a introdução de diopsídio natural como matéria-prima integrante da composição de massas porcelânicas, foi possível a obtenção de materiais sinterizados em um intervalo de temperatura inferior aos praticados atualmente. Verificou-se, através deste trabalho, a possibilidade de obter-se gres porcelânico com as mesmas propriedades dos produzidos atualmente, porém utilizando fornos de queima tradicionais, que operam num intervalo de queima compreendido entre 1150 e 1180°C.

ABSTRACT

The ceramic industry, in particular those who produce the wall tiles, tableware, and sanitary wares have been constantly searching for new raw material and improvements for the production lines, in order to guarantee a constant perfection of the productive process. Moreover, these companies have also been trying to modernize the industrial plants, reasoning the use of raw materials and giving special attention to the reduction of energy consumption.

Using characterization techniques such as water absorption, linear thermal shrinkage, modulus of rupture, chemical, mineralogical, thermal and microstructural analysis, among others. The formulation, preparation and characterization of porcelain compositions (specially porcelain tile) to be used in low temperature were studied in this work, using natural diopside associated to a frit, as an option for a partial reduction in feldspar levels.

The results show that it is possible to obtain compositions synthesized between 1150 to 1200 °C temperature range, with water absorption between 0.1 and 0.8 %. These also show good dimensional stability (5.6 to 7.1%) and clear burning coloration, this last characteristic is of utmost importance in industrial applications. The modulus of rupture was from 45.4 to 62.0 MPa. The porosity was between 7.0 and 24.0%. The special prominence was to the C1A composition which was sinterized at 1150 °C, presenting 0.1% water absorption, a linear thermal shrinkage of 6.4%, modulus of rupture of 62.0MPa and 7.0% of porosity.

With the introduction of natural diopside as an integrant raw material of porcelain compositions, it was possible to obtain materials sinterized in an interval of lower temperature to the ones currently practiced. Through this work, it was verified the possibility to obtain stone tile with the same properties of the ones produced nowadays in firing temperatures interval between 1150 and 1180 °C.

1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira ocupa uma posição significativa no cenário econômico nacional, participando com cerca de 1% do PIB (Produto Interno Bruto), destacando-se a indústria de revestimentos cerâmicos como a quarta maior produtora e exportadora mundial.

Após o desenvolvimento da queima rápida (monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do gres porcelânico, produto este que se difere dos demais tipos de revestimentos devido ao elevado nível tecnológico envolvido em seu processo produtivo, o qual envolve uma queima em ciclos rápidos a temperaturas compreendidas entre 1200 e 1250°C e, sobretudo, pelas suas notáveis características técnicas e estéticas, o que o coloca em posição forte e altamente rentável (MENEGAZZO et al., 2001).

Considerando inúmeras pesquisas realizadas nas últimas décadas, no campo de materiais porcelânicos, podem-se destacar dois segmentos que vêm sendo estudados: i) aplicação de novos tipos de matérias-primas para a preparação de composições cerâmicas; e ii) diminuição da temperatura de queima, fator este de suma importância, considerando a economia gerada (OLIVEIRA et al., 2001), uma vez que cerca de 30% do custo final de fabricação de um produto cerâmico de revestimento é representado pelo consumo de energia.

A crescente exigência de qualidade do produto acabado e o desenvolvimento de novos processos tecnológicos conduzem à necessidade de matérias-primas cada vez mais específicas para um determinado processo. A busca de novas matérias-primas mais adequadas à conveniência global da produção se converte em um processo dinâmico permanente (NAVARRO et al., 1981).

Baseando-se nessas premissas, surgiu a motivação para esta pesquisa, originada da solicitação, por parte do mercado, de novas matérias-primas e de inovações nos processos produtivos, visando redução nos custos energéticos. Além disso, de acordo com Vereshchagin e Abakumov (1998), é possível sinterizar e, portanto, produzir materiais com absorção de água compreendida entre 1 e 3%, a temperaturas próximas a 1000°C, pela adição de uma fritas, às formulações estudadas, uma vez que o uso de fluxantes ou formadores de fase vítrea, representa o método mais comum para se reduzir a temperatura de queima (VERESCHANGIN, ABAKUMOV, 1998). De fato, a adição de fritas, em teores de até 25%, em massas de gres porcelânico, já é uma prática comum nas indústrias cerâmicas italianas.

A utilização de diopsídio associado a outras matérias-primas pode representar uma alternativa interessante do ponto de vista aplicativo, podendo colocar os fabricantes de produtos porcelânicos como gres porcelânico e porcelanas em geral em uma posição altamente competitiva, já que há a possibilidade de obter-se materiais à temperaturas relativamente baixas (1150 a 1180°C), em confronto com outros materiais da mesma categoria, porém com características e propriedades otimizadas (OLIVEIRA et al., 2001).

1.1 Objetivo Geral

Formular, preparar e caracterizar massas porcelânicas utilizando diopsídio natural em associação a outras matérias-primas auxiliares e/ou complementares (argila, frita, feldspato), visando reduzir a temperatura de sinterização da mesma, mantendo as propriedades dentro de níveis aceitáveis pelas normas de certificação de produtos cerâmicos acabados.

1.2 Objetivos Específicos

- Obter uma composição de massa porcelânica que apresente características adequadas, quando sinterizada em temperaturas inferiores às praticadas industrialmente;
- Caracterizar os corpos de prova obtidos com respeito à retração térmica linear, absorção de água, módulo de resistência à flexão, resistência à abrasão profunda, resistência química e porosidade.

2. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Histórico

A cerâmica foi a primeira atividade industrial desenvolvida pelo homem e atualmente se inclui, em muitos casos, como tecnologia de ponta entre os esforços da ciência para obter novos materiais (FUENTE, BOIX, SANFELIU, 1999).

O gres porcelânico teve sua origem no final da década de 70 e início da década de 80 na Itália, na região de Sassuolo, por obra de alguns pioneiros (Casalgrande Padana, Nordica, Mirage, Flaviker e Graniti Fiandre) que anteviram neste produto uma elevada potencialidade de sucesso comercial, em um momento em que a maior parte das fábricas se preparava para transformar suas instalações de massa vermelha para massa branca, adotando as linhas de monoqueima.

Nesta época, uma grande onda de renovação atravessava o parque industrial cerâmico de Sassuolo com a entrada em produção dos primeiros fornos a rolos para queima rápida. Com isso, a primeira linha de produção de monoqueima, produzida em massa vermelha, era responsável, como qualidade técnica, por um produto com muitas semelhanças ao atual gres porcelânico.

As linhas de produção de monoqueima eram sinônimo de qualidade e durabilidade para o consumidor final, sendo que os industriais que se preparavam para produzi-las, tinham estes objetivos a serem respeitados.

As características técnicas dos primeiros produtos em monoqueima eram: absorção de água inferior a 3,0%, módulo de resistência à flexão superior a 350 kgf/cm² (~ 35 MPa) e garantia de resistência ao gelo.

Com a maciça difusão da monoqueima, e na acelerada busca em aumentar os níveis de produção, os técnicos foram solicitados a crescentes aumentos de produtividade sobre as mesmas linhas e isto somente era possível aumentando a velocidade dos ciclos de queima, que dos 60 minutos iniciais passaram gradualmente aos 35 minutos. Esta passagem era possível somente com a drástica mudança nas matérias-primas, passando de massa vermelha, que mal suportava os ciclos rápidos, à massa branca que se adaptava com maior facilidade aos novos ciclos de queima.

Sucessivamente, para reduzir os custos da massa, que havia sido desenvolvida para ser um gres branco, foram introduzidas matérias-primas sempre menos brancas e menos puras, consideradas de qualidade inferior, sob os olhos dos industriais que se prepararam para produzir

gres branco de qualidade superior, mas que naquele momento (década de 70) devido à escassez de matérias-primas disponíveis e a necessidade de reduzir custos de produção, era útil introduzir.

Evidentemente que em muitos casos houve a redução final da qualidade das placas cerâmicas produzidas, a ponto de que alguns produtores não conseguissem mais garantir que a absorção de água de seus produtos fosse inferior a 3,0%. Desta forma, os produtos não eram mais declarados antigelivos (resistentes ao gelo).

Face a esta constante redução de quantidade de matérias-primas de qualidade e a adoção de ciclos de queima sempre mais reduzidos, que levaram a placas cerâmicas produzidas pelo processo de monoqueima dotadas, em alguns casos, de qualidade inferior à biqueima, sentia-se a necessidade de um produto que, para o revendedor e o consumidor final, não estivesse ligado à palavra monoqueima e que apresentasse qualidade superior aos produtos fabricados na época.

Entre os diversos tipos de revestimentos cerâmicos produzidos mundialmente, o gres porcelânico destaca-se devido ao alto nível tecnológico de seu processo produtivo e também pelas ótimas características técnicas do produto obtido. Além disso, é um produto de alto valor agregado.

Deste modo, surge originalmente em Sassuolo, um produto antigo denominado gres porcelânico, sinônimo de produto com alta resistência à abrasão, elevado módulo de resistência à flexão e com resistência ao gelo garantida, dando origem então ao fenômeno de produção que hoje é mundialmente conhecido (BIFFI, 2002).

2.2 Definições

O gres porcelânico constitui a evolução do material conhecido com o nome de “gres químico”, tradicionalmente vinculado aos pequenos formatos (5 cm x 5 cm, 10 cm x 10 cm) relacionados às tecnologias hoje não mais utilizadas .

O nome gres porcelânico derivou das seguintes terminologias:

- gres, que consiste em um material cerâmico com estrutura compacta, característica de uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea;
- porcelânico, terminologia esta que se refere às características técnicas do produto, os quais assemelham-se às porcelanas.

Industrialmente, se faz uma distinção entre os porcelânicos não esmaltados, com absorção de água menor que 0,1% e a classe de porcelânicos esmaltados com absorção de água menor que 0,5% (MENEGAZZO et al., 2001).

O gres porcelânico, embora tenha sido desenvolvido para ser um produto que não requeresse esmaltação, se inseriu comercialmente, como característica lógica de sua extrema versatilidade, entre as categorias dos produtos com superfícies esmaltadas e não esmaltadas.

No seu emprego sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que, resistente aos ácidos, oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao gelo. Ressalta-se que o gres porcelânico não esmaltado pode ser desbastado e polido apresentando superfícies que se aproximam sempre mais dos mármore e dos granitos, em relação aos quais apresentam custos de produção mais baixos, mesmo sendo dotado de características técnicas por vezes notavelmente superiores.

Na versão esmaltada que obedece a exigências de utilizar o produto nas residências, onde a estética superficial prevalece sobre a tecnicidade do produto, o gres porcelânico se presta para oferecer uma superfície capaz de ser recoberta com esmaltes de diversas naturezas e efeito estético, com a vantagem de que, sendo a temperatura de queima do produto mais elevada em relação às placas cerâmicas tradicionais, são aplicados esmaltes vítreos dotados de maior resistência ao desgaste, com a possibilidade de uma grande variedade de soluções cromáticas, embora menores do que aquela obtida com a tradicional monoqueima.

Quanto ao método de conformação, o gres porcelânico pertence à classe das placas cerâmicas obtidas por prensagem. Em relação à conformação por extrusão, a prensagem permite controle mais acurado das dimensões, além de um melhor acabamento da superfície. Relativamente à absorção de água, o gres porcelânico se distingue pelos valores nitidamente mais baixos em relação aos outros tipos de placas cerâmicas.

Ressalta-se que a absorção de água fornece uma medida da porosidade aberta: quanto mais baixa a absorção de água de um dado produto cerâmico, tanto menor é a sua porosidade e então, tanto maior é a sua densidade. Este é o dado fundamental, uma vez que a porosidade influencia de modo marcante as características técnicas das placas cerâmicas. De fato, compreende-se, mesmo intuitivamente, como um material caracterizado por uma estrutura marcadamente compacta, tenha, por exemplo, características mecânicas superiores, sejam maciças (resistência à flexão e carga de ruptura) sejam superficiais (dureza e resistência à abrasão) (BIFFI, 2002).

2.3 Produção Mundial e Nacional de Revestimentos Cerâmicos

A produção mundial de revestimentos cerâmicos apresenta uma concentração acentuada em cinco países: China, Itália, Espanha, Brasil e Turquia, os quais respondem por cerca de 60% desta produção, conforme mostrado na Figura 1 (ANFACER, 2002).

Neste contexto, o Brasil se destaca como o quarto maior produtor e exportador mundial de placas cerâmicas, apresentando uma produção de 508,3 milhões de metros quadrados durante o ano de 2002, com uma estimativa de produção 533,7 m² para 2003, o Brasil ocupa a quarta posição entre os principais produtores cerâmicos do mundo e possui o segundo mercado consumidor de revestimentos cerâmicos do mundo (453,2 milhões de metros quadrados em 2002). A exportação brasileira de revestimentos cerâmicos chega a 121 países e apresentou um crescimento de 24,3% entre 2001 e 2002.

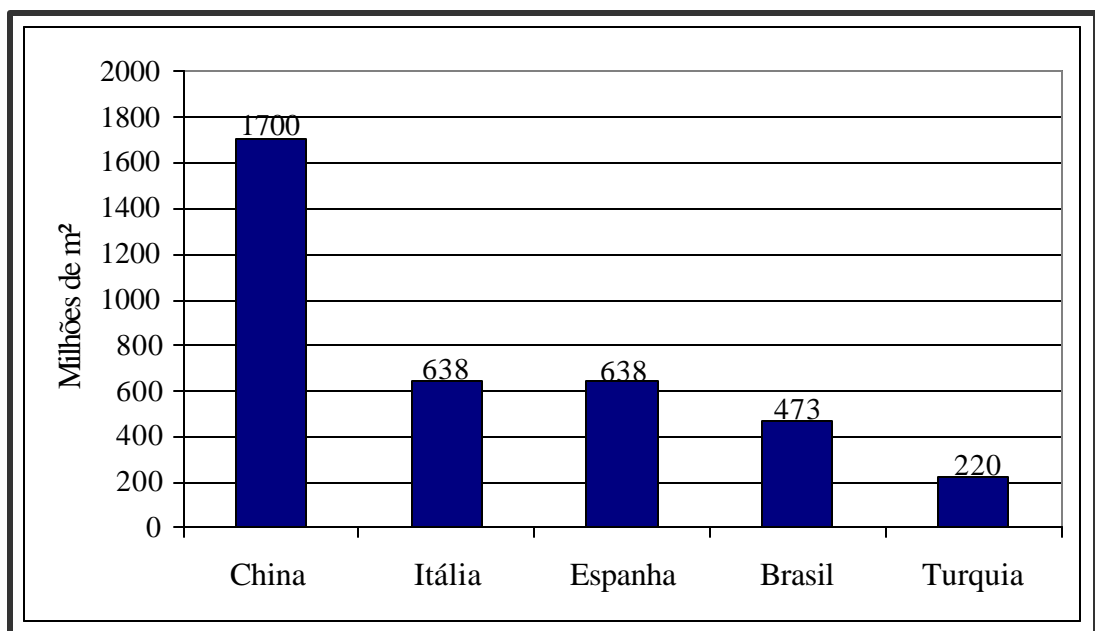


Figura 1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos - 2002 (ANFACER, 2002).

Analisando-se a Figura 2, verifica-se que houve um crescimento na produção brasileira de placas cerâmicas de 8,5% ao ano, de 1997 até 1999. No ano de 2002 este crescimento foi de 7,4% em relação a 2001. No ano de 2001, a produção brasileira de revestimentos cerâmicos atingiu 473,4 milhões de metros quadrados, em 2002 de 508,3 milhões de metros quadrados, e em 2003, estimado em 533,7 milhões de metros quadrados, representando um crescimento de 5,0% em relação ao ano anterior (BOSCHI, 2004).

Em virtude desse crescimento, estima-se que a previsão para os próximos anos, é que a produção de gres porcelânico também aumente consideravelmente, visto que vários fabricantes de revestimentos cerâmicos pelo processo de monoqueima, têm buscado inovação em suas linhas de produção, e para isso, o gres porcelânico mostra-se como uma excelente alternativa, pois é um produto com alto valor agregado.

No ano de 2000, a produção de gres porcelânico no Brasil foi de aproximadamente 0,8% da produção total de placas cerâmicas, ou seja, cerca de 3,4 milhões de metros quadrados, valor este muito baixo comparado à produção da Itália que foi de 143 milhões de m², (ANFACER, 2003).

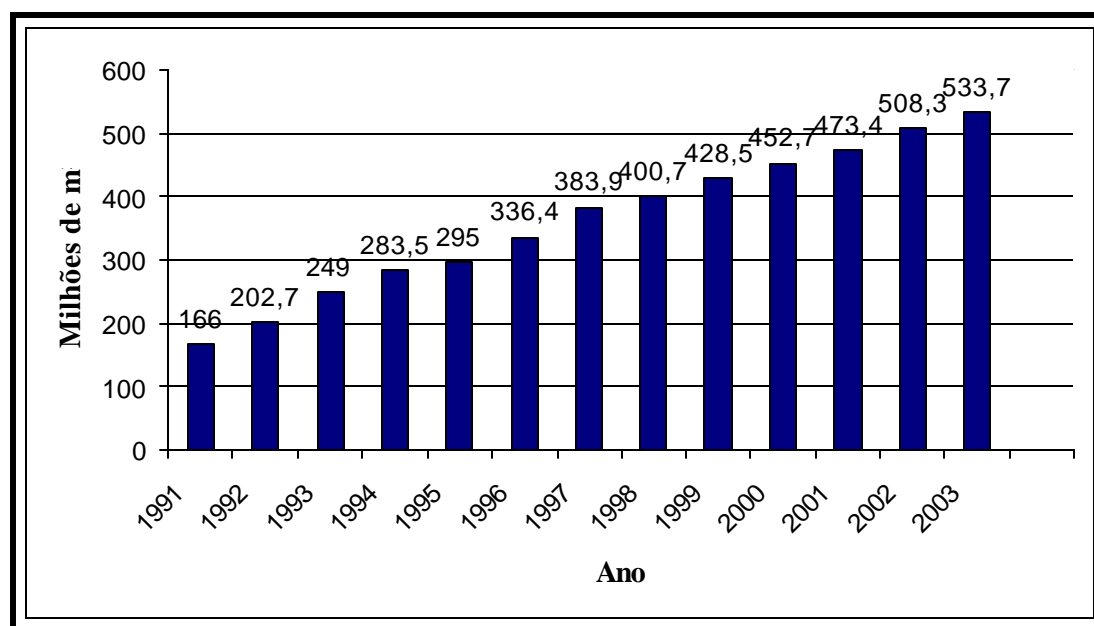


Figura 2 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos - 2003 (ANFACER, 2003).

No mercado de revestimentos cerâmicos, os principais concorrentes do gres porcelânico são as pedras naturais (mármore e granito). Atualmente, a produção mundial de mármore e granito está estimada em 48 milhões de toneladas/ano, sendo que 80% desta produção é destinada a placas para revestimento (60% para pisos, 16% para fachadas, 14% para paredes internas e 10% para acabamentos), 15% para peças funerárias e 5% para outros ramos.

No ano de 1999, a produção brasileira de mármore e granito foi estimada em 2,46 milhões de toneladas, sendo que 80% desta produção referem-se aos granitos e 20% aos mármore.

Fazendo-se um cálculo aproximado do que representa este valor em metros quadrados de placas de granito, supondo-se que toda esta produção fosse destinada à confecção de placas de granitos de 30 cm x 30 cm com 1,5 cm de espessura e peso médio de 3,5 kg, este valor representaria cerca de 50 milhões de m²/ano, ou seja, um mercado muito expressivo, cerca de dez vezes superior à atual produção nacional de gres porcelânico (MENEGAZZO et al., 2001). Isto significa que existe muito espaço no mercado para produtos como gres porcelânico, já que os recursos naturais aos poucos vão ficando escassos.

2.4 Características Técnicas do Gres Porcelânico

Entre as normas internacionais mais utilizadas para a classificação de revestimentos cerâmicos, destacam-se as normas Européia EN 176 e a ISO 13006. Dentre estas, as normas ISO - International Standard Organization são as mais detalhadas e são utilizadas pela CERLAB's - Rede Mundial de Laboratórios Cerâmicos da Comunidade Econômica Européia, da qual fazem parte os grandes laboratórios mundiais certificadores de produtos cerâmicos.

Na Tabela 1 é mostrado um comparativo entre as normas EN 176 (Grupo BI) e ISO 13006 - BIa (produto cerâmico prensado com absorção de água menor ou igual a 3,0%).

A norma ISO 13006 Anexo BIa define os critérios de aceitação e as características técnicas específicas para as placas cerâmicas, que podem ser esmaltadas (GL) ou não esmaltadas (UGL) (BIFFI, 2002).

Tabela 1: Confronto entre as especificações das normas EN 176 e ISO 13006

Requisitos Técnicos		Especificação EN 176	Especificação ISO 13006 - BIa
Absorção d'água (%)	Média	< 3,0	< 0,5
	Máxima	3,3	0,6
Carga de ruptura (N)	Espessura > 7,5 mm	Não declarado	Mínimo 1300
	Espessura < 7,5 mm	Não declarado	Mínimo 700
Módulo de resistência à flexão (N/mm ²)		Mínimo 27	Mínimo 32
Resistência à abrasão Profunda (mm ³)		Máxima 205	Máxima 175
Resistência à abrasão PEI		Depende do uso	Declarada
Resistência à gretagem		Necessária	Necessária
Resistência ao gelo		Necessária	Necessária
Resistência à manchas	Produtos esmaltados	Mínimo classe 2	Mínimo classe 3
	Produtos não esmaltados	Não declarado	Necessária
Resistência ao Ataque Químico	Produtos esmaltados	----	Mínimo GB
	Produtos não esmaltados	----	Mínimo UGB

2.5 Características Técnicas das Matérias-Primas

As matérias-primas usadas na formulação de massas de gres porcelânico assumem configurações mineralógicas distintas e cada uma exerce uma função própria e específica: as matérias-primas de origem argilosa conferem plasticidade à massa, enquanto aquelas complementares, não plásticas, caracterizadas por minerais fundentes e refratários, são responsáveis pela densificação e resistência mecânica do produto, respectivamente.

De modo geral, as matérias-primas cerâmicas podem ser divididas em dois grupos: plásticas e não plásticas. As matérias-primas plásticas atuam como suspensivos, facilitam a modelagem da peça e proporcionam a resistência mecânica para a sua manipulação. Além disso, aportam óxidos de silício (SiO_2) e de alumínio (Al_2O_3), que em certas ocasiões participam para a formação de parte da fase vítrea, formando fases cristalinas entre si (mulita – $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$) ou por reação com outros óxidos (anortita – $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaO}$). Dentre as principais matérias-primas plásticas que compõem as composições de massas para gres porcelânico podemos citar as argilas e os caulins (BIFFI, 2002).

As matérias-primas não plásticas aumentam a permeabilidade, facilitando a secagem e as degaseificações na queima. Melhoram a densidade a verde, diminuindo a retração térmica linear, quando não adicionados em excesso. Neste grupo estão os feldspatos, areias silicosas, carbonatos cálcicos, dolomitas, talcos e inertes (chamotes) (SÁNCHEZ; GARCIA & OCHANDIO, 1998).

2.5.1 As argilas e os Caulins nas Massas Cerâmicas

As argilas são matérias-primas básicas para todas as composições de massas cerâmicas. Nas massas cerâmicas para gres porcelânico, as argilas exercem as seguintes funções principais:

- conferir coloração clara à composição;
- conferir características ligantes e plastificantes à massa cerâmica;
- conferir propriedades reológicas, facilitando a fluidez;
- conferir, com as próprias características fundentes, uma boa densidade após queima;
- elevar a resistência mecânica após a queima.

Para a produção do gres porcelânico são utilizadas freqüentemente misturas de argilas plásticas, ricas em minerais argilosos como illita e montmorilonita e de argilas pouco plásticas, ricas em minerais argilosos como a caulinita.

A adição de caulins nas composições de massa de gres porcelânico é importante, pois incorporam teores de caulinita entre 10 a 15%. Além de conferir brancura à massa, a caulinita é um aportador de 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 pode ser encontrada predominantemente no final da queima, como a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que, pela sua estrutura cristalina contribui para o aumento da resistência mecânica dos produtos obtidos (BIFFI, 2002).

2.5.2 Os Feldspatos nas Massas Cerâmicas

Nome que se origina do alemão feld (campo) + spath (pedra).

Do grupo dos aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio que compreende os plagioclásios e os feldspatos alcalinos. Têm fórmula geral AB_4O_8 , onde $\text{A} = \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}$ e $\text{B} = \text{Al}, \text{Si}$. Ocorre em todos os principais tipos de rochas, principalmente nas ígneas, encontrados em 60% da crosta terrestre (BARBA et al, 1997).

Os feldspatos ocupam um papel fundamental nas composições de gres porcelânico. Devem-se a estes minerais a elevada gresificação (densificação) e boa resistência mecânica após queima (módulo de resistência à flexão), apresentada pelos produtos obtidos.

Os feldspatos empregados no setor cerâmico costumam apresentar composições que vão desde a albita (sílico-aluminato de sódio - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) à anortita (sílico-aluminato de cálcio - $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$) e ao ortoclásio (sílico-aluminato de potássio - $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$) (BRANCO, 1979).

Os feldspatos são caracterizados por não apresentarem um ponto definido de temperatura de fusão, mas sim um intervalo de temperatura, normalmente compreendido entre 1140 e 1280°C. Suas propriedades físicas são influenciadas diretamente pelo teor de Na_2O , K_2O e CaO , teores estes que não são constantes, podendo variar de acordo com cada jazida.

Como produto da dissociação dos feldspatos tem-se caulinita, sílica e carbonatos. A caulinita transforma-se em meta-caulinita, que por sua vez pode formar mulita e sílica. Durante o processo de sinterização, a matriz sintética, rica em óxidos fundentes, forma um líquido viscoso que preenche a porosidade inerente ao processo de fabricação, provocando uma densificação com diminuição do volume total do produto cerâmico. Durante o resfriamento, esse líquido não

se recristaliza completamente, dando origem a uma fase vítrea. A quantidade de fase vítrea formada depende de parâmetros do processo, como a taxa de resfriamento, e propriedades do líquido, tais como a viscosidade. Este fato é importante, pois aumenta a resistência mecânica do produto, produzindo valores moderados de retração térmica linear (AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRAN, V., 1994).

Em pavimentos porosos, o uso de feldspatos sódicos, ou misturas de potássico e sódico, é mais indicado devido aos menores valores de temperatura de amolecimento e de viscosidade da albita quando comparada com a microclina ($3\text{SiO}_2.1/2\text{Al}_2\text{O}_3.1/2\text{K}_2\text{O}$). Já na fabricação de gres porcelânico, os feldspatos são os principais responsáveis pelas características finais do produto. Neste caso, utiliza-se preferencialmente a microclina, sendo a albita utilizada em menor proporção, para evitar grandes deformações no produto durante sinterização.

Os feldspatos também podem ser utilizados na fabricação de vidros e vitrocerâmicos, sendo de fundamental importância a ausência de impurezas e contaminantes, uma vez que para estes processos os critérios de seleção são bem mais rigorosos que para o uso em cerâmica tradicional. Utilizados também na fabricação de porcelanas, próteses dentárias, abrasivos, sabões, etc (BARBA et al., 1997).

2.5.3 Outros Componentes nas Massas de Gres Porcelânico

Sob a denominação de “outros componentes” entram alguns minerais que nem sempre podem estar presentes nas massas e quando estão, podem ser considerados como importantes pelas modificações que criam nas características das próprias massas. O mais importante neste grupo é o talco, que é empregado nas massas de gres porcelânico em quantidades variáveis até 10% para aumentar a fusibilidade formando eutéticos com os feldspatos.

O talco é um filossilicato de magnésio ($3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$). A adição de talco em composições de massas cerâmicas induz: melhorias na resistência à manchas; elevação do módulo de resistência à flexão em até 30,0%; e favorecimento do aumento do índice de alvura das composições cerâmicas quando em presença de zircônio.

Além do talco também podem ser utilizados areias, quartzo, wolastonita, dolomita, magnesita e nefelina. As areias são compostas pelos quartzitos, areias e arenitos, responsáveis pela inclusão de sílica nas composições de massas cerâmicas. O papel do quartzo nas massas cerâmicas é o de regulador da retração térmica linear e das deformações na queima (BIFFI, 2002).

2.6 O Diopsídio

Nome de origem grega dis (dois) + opsis (aspecto), porque a zona prismática vertical, aparentemente, pode ter dupla orientação. Este mineral é um silicato de cálcio e magnésio do grupo dos clinopiroxênicos ($MgO.CaO.2SiO_2$). Na natureza, apresenta-se em forma prismática, maciço, granular, lamelar ou colunar com freqüentes maclas polissintéticas. A cor depende do teor de ferro. Ocorre em rochas metamórficas, especialmente as de metamorfismo de contato sobre calcários e também em meteoritos (BARBA et al.,1997).

Apresenta hábito esferolítico acicular, ou em forma de lamelas, semelhante a mulita e a wolastonita- β . Possui cristais básicos positivos com um ângulo ótico de 59° , que se diferencia dos correspondentes a essas duas fases por seus índices de refração mais elevados ($n_\alpha = 1,665$; $n_\beta = 1,665$; $n_\gamma = 1,665$), por sua birrefringência consideravelmente mais elevada (0,30) e, especialmente, por possuir ângulo de extinção oblíqua com um valor de 44° (NONAMI; TSUTSUMI, 1999). A Figura 3 mostra em detalhe uma foto do mineral diopsídio “in natura”.

Importante mineral do grupo dos piroxenos, sistema de cristalização monoclinico, apresenta dureza entre 5 a 6 na escala Mohs. As fases mineralógicas presentes são diopsídio, quartzo e anfibólios.



Figura 3 - Foto do mineral diopsídio.

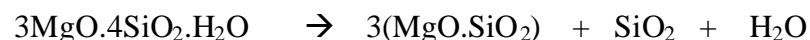
Encontram-se na literatura estudos de aplicações para o uso do diopsídio, dentre eles podem ser citados:

- estudo de diopsídio para biomateriais (POGREBENKOV; SEDEL'nikova; VERESHCHAGIN, 1998): neste estudo, os autores Nonami e Tsutsumi (1999) demonstram que materiais cerâmicos têm sido utilizados como matérias-primas para a fabricação de corpos artificiais. Materiais cerâmicos a base de fosfato de cálcio, apresentam afinidade biológica. Principalmente hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$) e fosfato tricálcico ($Ca_3(PO_4)_2$) são

usados em biomateriais. Entretanto, apresentam baixa resistência à fratura, o que torna sua aplicação limitada.

Com a introdução de diopsídio em composições cerâmicas com hidroxiapatita, a resistência à fratura eleva-se duas a três vezes mais em comparação com a composição citada anteriormente, não apresentando toxicidade em testes de células de cultura. Neste estudo ficou comprovado que composições sinterizadas, a base de diopsídio, com elevada resistência mecânica, apresentam atividade biológica satisfatória.

- produção de pigmentos cerâmicos (LEONELLI et al., 1991): A produção de pigmentos baseados em silicatos é atualmente uma importante linha de pesquisa e desenvolvimento. Os conceitos fundamentais da síntese de pigmentos cerâmicos estão sendo expandidos e oportunamente, surge como opção, o uso de minerais naturais que torna possível a redução da temperatura de síntese, bem como a redução dos custos de produção destes pigmentos. Neste estudo, os autores Pogrebenkov, Sedel'nikova e Vereshchagin (1998) verificaram que é possível desenvolver pigmentos cerâmicos utilizando diopsídio. Os autores admitem que minerais contendo óxidos de cálcio e/ou magnésio podem representar uma mudança adicional na base de sínteses de pigmentos cerâmicos. Pelos estudos realizados, os autores identificam que o talco é o melhor mineral com esta finalidade, pela própria peculiaridade da estrutura dos cristais. O talco quando submetido ao aquecimento produz metassilicato de magnésio e libera sílica, conforme mostrado na equação, a seguir:



A mudança na estrutura do metassilicato de magnésio favorece a formação da estrutura dos piroxenos com diopsídio, possuindo carga adicional. Podem ser introduzidos óxidos de cálcio e silício através da wolastonita, ajustando estequiometricamente a reação com óxidos de cálcio e magnésio.

No processo de produção de pigmentos com a estrutura do diopsídio proveniente do talco e da wolastonita, duas reações podem ser destacadas:





- uso na composição de engobes e esmaltes cerâmicos:
Atualmente os coloríficos, que são empresas fabricantes de esmaltes e engobes cerâmicos, estão utilizando o diopsídio na fabricação dos esmaltes cerâmicos como matizante e também em engobes cerâmicos para minimizar o efeito da mancha d'água. A mancha d'água consiste em um defeito que tem trazido sérios inconvenientes aos fabricantes de produtos cerâmicos, visto que é alvo de uma série de reclamações por parte dos consumidores. Resolver este problema tem sido alvo de exaustivos estudos por parte de pesquisadores, coloríficos e mesmo dos fabricantes de revestimentos cerâmicos.
- em vidros e materiais vitrocerâmicos (NAVARRO, 1991; MARCONCELI, 1985):
vitrocerâmicos são materiais policristalinos contendo, em geral, uma quantidade variável de fase vítrea residual e cristais em grande número e muito pequenos (na ordem de microns), obtidos de um vidro precursor. Como regra geral, pode-se dizer que os materiais vitrocerâmicos possuem como propriedades baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência química e à choques térmicos. Recentemente, algumas composições têm encontrado aplicação prática, como revestimentos cerâmicos esmaltados, resultando em placas cerâmicas com elevada resistência à abrasão e com propriedades mecânicas melhoradas.

Vitrocerâmicos obtidos pela cristalização de composições vítreas pertencendo ao sistema CaO-MgO-SiO₂, podem dar origem a fases cristalinas como a forsterita, diopsídio, protoenstatita e acermanita. Devido às propriedades peculiares como durabilidade química e propriedades mecânicas das fases de silicato, que podem estar presentes nos materiais vitrocerâmicos, estes produtos são apropriados para muitas aplicações, assim como na produção de fibras quimicamente resistentes. Neste trabalho, os autores estudaram como obter vitrocerâmicos de baixo custo partindo de um sistema ternário CaO-MgO-SiO₂, contendo forsterita na composição como estabilizador do meio de reação, devitrificando o diopsídio sob a forma cristalina durante o tratamento térmico.

- adição em composições de massa para gres porcelânico (KARA; CAVAC, 2002): estudos demonstram que em composições de massa para gres porcelânico que necessitem apresentar elevado índice de alvura, contendo no entanto, uma quantidade substancial de matérias-primas com elevados teores de metais alcalinos com o objetivo de formar cristais de diopsídio (ou wolastonita se for necessário) durante a queima e também de impurezas, como o óxido de ferro, podem ser utilizadas com êxito. As impurezas contidas nestas matérias-primas, principalmente o óxido de ferro, é incorporado na rede cristalina do diopsídio, substituindo o magnésio. Desta forma, é possível obter-se composições com elevado índice de alvura em comparação com as placas cerâmicas de gres porcelânico convencionais, utilizando-se matérias-primas impuras (Fe_2O_3 e TiO_2).

Na indústria cerâmica, pode-se utilizar o diopsídio em composições para revestimentos cerâmicos visando substituir parcialmente os feldspatos (OLIVEIRA et al., 2001 & VERESHCHANGIN, ABAKUMOV; 1998). Esta aplicação será detalhadamente apresentada e discutida neste trabalho, como uma alternativa na fabricação de massa para gres porcelânico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.

Para aos experimentos foram utilizadas quatro diferentes matérias-primas:

- feldspato sódico-potássico (F-1) fornecido pela Mineração Tabatinga (Tijucas do Sul/PR);
- frita transparente brilhante (FT-229) fornecida pela Esmalglass do Brasil (Morro da Fumaça/ SC);
- diopsídio (DO branco) fornecido pela Mineração São Judas Ltda (São Paulo/ SP);
- argila plástica (Florero), fornecida pela mineração Aruanã (Campo Largo/ PR).

Os experimentais pertinentes a este trabalho foram realizados nos laboratórios do CTCmat – Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI de Criciúma/SC, no LabMat - Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – de Florianópolis/SC, e no Laboratório de difração de raios X do Departamento de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – de Porto Alegre/ RS.

3.1 Esquema Sintetizado do Trabalho

O fluxograma mostrado na Figura 4 apresenta de forma sucinta os experimentos realizados. Cada item será descrito detalhadamente no decorrer deste capítulo.

Como etapa inicial do trabalho, foram selecionadas as matérias-primas a serem utilizadas. Estas, conforme já mencionadas anteriormente, foram: feldspato sódico-potássico (F-1), frita transparente brilhante (FT-229), diopsídio (DO branco) e argila plástica (Florero).

Para confirmar a possibilidade de emprego destas matérias-primas para o alcance do objetivo proposto, estas foram devidamente caracterizadas segundo análises química, mineralógica e de fusibilidade.

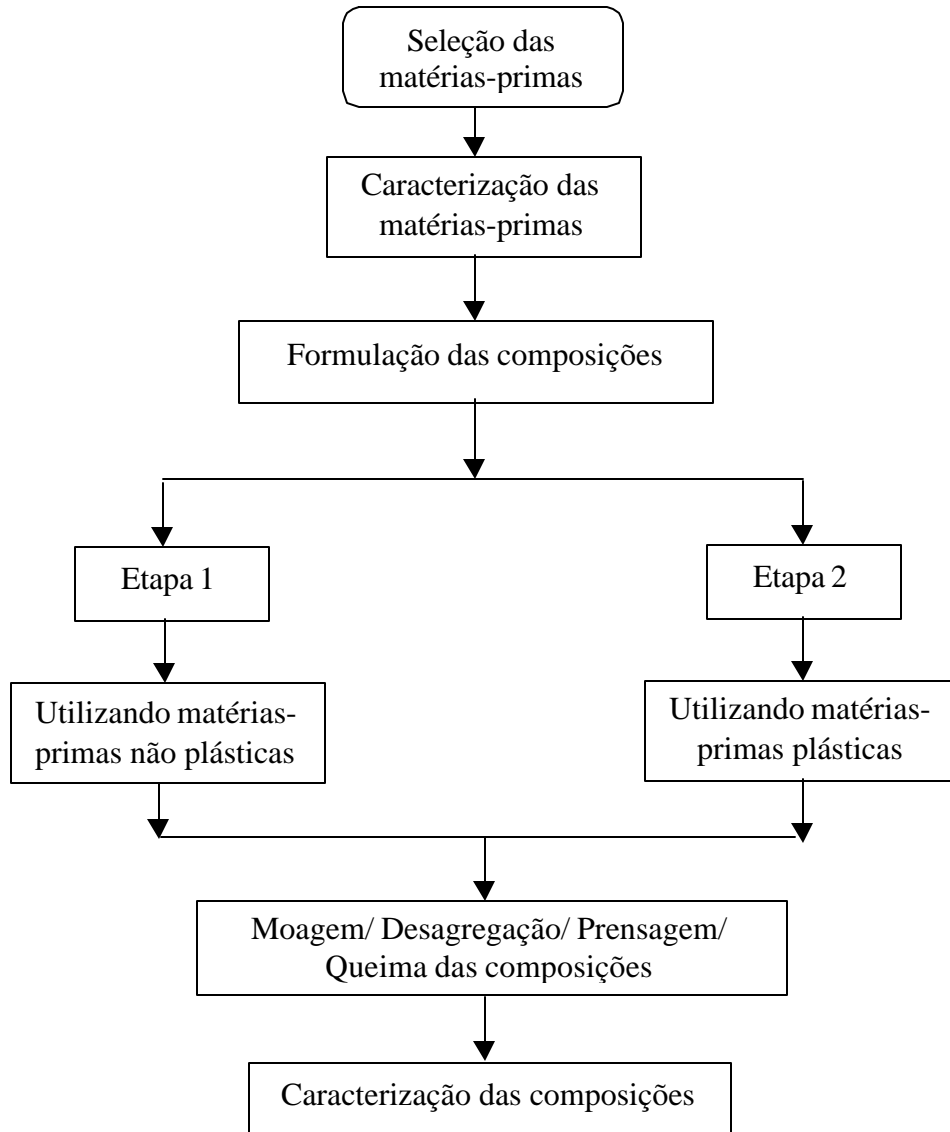


Figura 4: Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido neste trabalho.

Para verificar o efeito do principal agente formador de fase líquida viscosa (frita) foram inicialmente preparadas (conforme Tabela 2) três composições contendo quantidades variadas de frita (5 - 25%) e feldspato (10 - 30%) e uma quantidade constante de dióxido de silício (65%). O teor de dióxido de silício foi selecionado com base na literatura (VERESHCHANGIN, ABAKUMOV, 1998).

Para avaliar o comportamento do dióxido de silício frente às demais matérias-primas foram formuladas dois tipos de composições diferenciadas. Na primeira etapa de formulações foram testadas seis composições empregando matérias-primas não-plásticas (Tabela 2) e na segunda etapa foram testadas quatro composições adicionando uma argila plástica (Tabela 3).

Tabela 2 - Composições preparadas com matérias-primas não plásticas.

Matérias-primas	Composições (% em peso)					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Diopsídio	65,0	65,0	65,0	86,7	76,5	68,4
Frita	25,0	15,0	5,0	-----	-----	-----
Feldspato	10,0	20,0	30,0	13,3	23,5	31,6

As composições preparadas foram moídas a úmido em moinho (moinho de jarras Z5 - Netzsch) com revestimento e bolas de alumina por 30 min tal a obter-se, após moagem, um resíduo menor que 1,0% em peneira com malha 250 mesh (63 μm). Após processo de moagem, as barbotinas resultantes de cada composição foram submetidas à secagem (120°C), em mufla elétrica de laboratório (CL 001 - Ceramic Instruments), até peso constante. O aglomerado resultante foi desagregado a seco em moinho de alta rotação (SRL MILL-2 - Gabrielli), sendo então umidificado (6,0%) e peneirado em malha 120 mesh (122 μm) para posterior compactação.

Para verificar o comportamento térmico das composições elaboradas, foram preparadas, mediante compactação uniaxial a 45 MPa (prensa L4/110 A - Gabrielli), cinco corpos de prova com dimensões nominais de 120 x 50 x 5 mm para cada composição e condição térmica. Foram preparados também, para avaliar a fusibilidade das composições, cones de fusão, conforme mostrados na Figura 8. Os corpos de prova obtidos por compactação foram, em uma etapa posterior, sinterizados (processo de queima) em um forno de laboratório de ciclo rápido (CV - Nanetti) no intervalo de temperatura compreendido entre 1050 e 1250°C com patamar de 10 min na temperatura máxima e com taxa de aquecimento e resfriamento de 30°C.min⁻¹.

Após processo de queima, os corpos de prova foram avaliados segundo a cor de queima e estabilidade dimensional (análise visual), retração térmica linear e absorção de água (curvas de gresificação) e módulo de resistência à flexão. A retração térmica linear foi obtida pela medida do corpo de prova, antes e após queima, mediante a utilização de um paquímetro digital Mitutoyo (resolução de $\pm 0,01$ mm). O teste para a determinação da absorção de água foi realizado em uma cuba termostática de imersão (Ebonorm - Gabrielli), conforme os procedimentos da norma ISO 10545 / parte 3 (1995). Por fim, os corpos de prova foram submetidos à flexão a três pontos, em um crômetro digital (CRAB 424 - Gabrielli), de acordo com os procedimentos da norma ISO 10545 / parte 4 (1994).

Baseando-se nas observações obtidas na primeira fase do experimento, foram escolhidas as formulações que apresentaram os melhores resultados, ou seja, C1, C2 e C3 e adicionou-se então uma argila plástica para auxiliar na prensagem das composições e conseqüentemente

e elevar a resistência mecânica dos corpos de prova. Trabalhou-se também com a composição C6, com o objetivo de verificar seu comportamento frente às demais, já que esta não apresenta fritas em sua composição (Tabela 3).

As composições foram preparadas utilizando-se exatamente as mesmas condições já descritas, justamente para evitar que pudessem ocorrer quaisquer variações no experimento.

Como na primeira parte do experimento verificou-se que as temperaturas de 1150 e 1200°C eram as que apresentavam melhores resultados, os corpos de prova nesta etapa foram sinterizados utilizando-se apenas estas duas temperaturas.

Tabela 3 - Composições preparadas adicionando uma argila plástica.

Matérias-primas	Formulações (% em peso)			
	C1A	C2A	C3A	C6A
Diopsídio	35,7	35,7	35,7	37,6
Frita	13,7	8,2	2,8	-----
Feldspato	5,6	11,10	16,5	17,4
Argila	45,0	45,0	45,0	45,0

A Tabela 3 reporta as quatro composições consideradas neste trabalho. Como pode ser verificado, as composições preparadas foram mantidas as mesmas com a adição de uma quantidade constante (45% em peso) de uma argila. Tal quantidade de argila foi determinada tendo como base a experiência prática e as recomendações observadas na literatura (MENEGAZZO et al., 2001). O objetivo da adição da argila é tornar possível, pelo aumento da plasticidade do sistema, a compactação do material (pó cerâmico) e a definição de uma dada geometria (forma) com propriedades adequadas para as operações industriais as quais as placas cerâmicas são submetidas após a prensagem (secagem, esmaltação, etc.).

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Análise Química

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é o método usual para caracterizar quimicamente os materiais cerâmicos.

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

Esta técnica destina-se a analisar amostras sólidas, líquidas e gasosas, detectando elementos com número atômico superior a 11 até o urânio (último elemento natural existente na tabela periódica), em concentração variando de traços até a sua máxima concentração na amostra analisada.

Desta forma, as análises químicas quantitativas foram realizadas em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio. Os procedimentos de ensaio e operação do equipamento utilizado são baseados nas normas brasileiras NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986).

Para que fosse possível efetuar a leitura da composição química no equipamento, as amostras foram previamente moídas em moinho de carbeto de tungstênio durante 10 segundos para obter-se partículas com granulometria inferior a 100 μm . Em seguida foram homogeneizadas com tetraborato de lítio, que atua como fundente, e com nitrato de lítio, que serve para reduzir possíveis metais que provocariam oxidação no cadinho de platina. Em seguida, as amostras foram fundidas a 1000°C formando um disco de vidro denominado “pérola” com 40 mm de diâmetro e, ao final deste procedimento de preparo, levadas ao equipamento para leitura.

3.2.2 Análise Mineralógica

A identificação das fases e do grau de cristalinidade da amostra foi realizada mediante técnica de difratometria de raios X (DRX), no LabMat. A identificação das fases presentes é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips, modelo X’Pert, com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Ångstrons), potência de 40 kW e corrente de 30 mA. Para a caracterização do material, as amostras foram cominuídas em almofariz de ágata para redução do tamanho das partículas

(<44 μm). Em seguida, foram compactadas em um porta-amostras, para que a leitura fosse feita na superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar os efeitos de orientação preferencial. Para determinar as fases presentes nas amostras, foram feitas varreduras com velocidade de $0,02^\circ.\text{s}^{-1}$, com tempo de passo de 1 s e intervalo de medida na faixa de 5 a 70° em 2θ .

3.2.3 Análise de Fusibilidade da Frita

A frita utilizada nas composições formuladas foi submetida ao ensaio de fusibilidade por meio de botões de fusibilidade, conforme mostrado na Figura 6.

O objetivo deste ensaio foi determinar o comportamento da frita em estudo com a variação da temperatura. O ensaio foi realizado da seguinte forma: tomou-se uma amostra da frita em questão e levou-se ao moinho excêntrico de laboratório para moagem da amostra a ser ensaiada até resíduo entre 0,5 a 1,5% em malha 325 mesh (45 μm). Em seguida, utilizando-se uma prensa de laboratório, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos pesando 2,5 g e com dimensões de 12,5 mm de diâmetro e 14,5 mm de altura, mediante a aplicação de uma pressão específica de 25 kgf/cm^2 (~ 2,5 MPa). Após a conformação os botões são secos em estufa a 120°C por 120 min e, posteriormente, sinterizados em uma faixa de temperatura compreendida entre 800 e 1200°C , com intervalo de 50°C de uma temperatura para a outra, com o propósito de estudar o comportamento da frita durante o aquecimento.

3.2.4 Fusibilidade das Matérias-Primas

As composições formuladas foram preparadas e analisadas por meio da verificação da fusibilidade usando cones de fusão.

Os cones de fusão são preparados da seguinte forma: prepara-se a amostra a ser analisada até resíduo entre 0,5 a 1,5% em malha 325 mesh (45 μm). Em seguida, coloca-se a amostra dentro de um molde cônico com diâmetro interno e altura de 35 mm. Após a conformação dos cones, estes são secados em estufa a 120°C por 120 min e, posteriormente, sinterizados a 1280°C com taxa de aquecimento de 5°Cmin^{-1} e patamar de queima de 6 min. Este procedimento é

padronizado e adotado pelo laboratório de processos do LDCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) do SENAI/CTCmat para todos os tipos de avaliações desta natureza.

Em seguida, os corpos de prova são retirados do forno e determina-se a fusibilidade, medindo-se, com auxílio de um paquímetro, as dimensões finais (diâmetro e altura) do corpo de prova ensaiado, calculando-se assim a variação percentual ocorrida.

3.2.5 Distribuição do Tamanho de Partículas

Para a realização deste ensaio, tomou-se uma amostra da formulação preparada por moagem a úmido em moinho com revestimento e bolas de alumina por 30 min até obter-se, após moagem, um resíduo inferior a 1% em peneira com malha 250 mesh (63 μm).

Em seguida, a amostra foi analisada em um analisador de tamanhos de partículas por difração a laser CILAS modelo 1064L. Utilizou-se água deionizada como meio suspensor e a temperatura de realização do ensaio foi de $22,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

3.2.6 Análise Térmica

O termo análise térmica envolve uma série de técnicas que analisam os fenômenos de transformação que ocorrem nas matérias-primas isoladas e nas composições a serem estudadas, em função do tratamento térmico a ser empregado. Essas reações podem ser desidratações, decomposições, transformações de fase, reações químicas associadas a efeitos endotérmicos e exotérmicos.

A amostra da composição escolhida para estudo foi caracterizada mediante análise dilatométrica, com o objetivo de verificar características como o comportamento durante a queima. O estudo do comportamento de queima foi feito em um dilatômetro (DIL 402 C - Netzsch,) em ar e uma taxa de aquecimento de $7,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.2.7 Densidade Aparente

A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por conseqüência, não penetra espontaneamente em pequenos orifícios ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma determinada pressão sobre ele.

Neste experimento, utilizou-se um densímetro Gabbrielli (Figura 5). As amostras são imersas em um recipiente contendo mercúrio como líquido picnométrico. Ao pressionar a amostra para dentro do mercúrio, e este cobrir totalmente a amostra, ocorre o deslocamento do nível do líquido (empuxo). De posse da massa de amostra imersa em mercúrio e dividindo-se este valor pela densidade do mercúrio, obtém-se o volume aparente da amostra, de acordo com a Equação 1.

A determinação da densidade aparente é dada pela razão entre a massa original da amostra pelo volume aparente, de acordo com a Equação 2.



Detalhe do posicionamento da haste sobre a amostra

Figura 5: Aparato para determinação da densidade aparente em mercúrio.

$$V_A = \frac{MI}{DHg}$$

(Equação 1)

Onde: V_A = volume aparente (cm^3);

MI = massa imersa (g);

DHg = densidade corrigida do mercúrio (g/cm^3).

$$D_{ap} = \frac{M}{V_A}$$

(Equação 2)

Onde: D_{ap} = densidade aparente da amostra (g/cm^3);

M = massa da amostra (g);

V_A = volume aparente (cm^3).

3.2.8 Densidade Picnométrica

A densidade de uma partícula é a razão entre a massa e o volume destas partículas. A medida da densidade teórica das amostras foi realizada em um picnômetro com volume conhecido (100 ml), usando água como líquido picnométrico.

3.2.9 Densidade Relativa e Porosidade

A densidade relativa é a razão entre a densidade aparente e a densidade picnométrica dos sólidos, de acordo com a Equação 3. Utilizou-se este método para determinar a porosidade total das amostras estudadas, dada pela subtração da unidade e a densidade relativa, multiplicando-se o resultado por 100, conforme Equação 4.

$$D_{real} = \frac{D_{ap}}{D_{teórica}}$$

(Equação 3)

$$Porosidade = (1 - D_{relativa}) * 100$$

(Equação 4)

Onde: D_{real} = densidade real

$D_{relativa}$ = densidade relativa;

D_{ap} = densidade aparente (g/cm^3);

$D_{picnométrica}$ = densidade picnométrica (g/cm^3).

3.2.10 Absorção de Água

Este ensaio é largamente utilizado no setor de revestimentos cerâmicos. Estabelece os campos de aplicação de um determinado material e a sua qualidade.

Os corpos de prova sinterizados, depois de secos em estufa a temperatura de 120°C durante 24 horas, são pesados e submersos em água quente durante 2 horas em uma cuba termostática de imersão (Gabrielli), conforme os procedimentos da norma ISO 10545 / parte 3 (1995). Decorrido este tempo, os corpos de prova são novamente pesados e a absorção de água (AA) é dada pela razão entre a diferença dos pesos final e inicial pelo peso inicial dos corpos de prova, conforme Equação 5 de acordo com a norma ISO 10545 / parte 3 (1995).

$$AA(\%) = \frac{(Pf - Pi)}{Pi} * 100$$

(Equação 5)

Onde: AA = absorção de água (%);

Pf = peso final (g);

Pi = peso inicial (g).

3.2.11 Retração Térmica Linear

A retração térmica linear (RL) é dada pela medida do corpo de prova, antes e após a queima, mediante a utilização de um paquímetro digital Mitutoyo (precisão de $\pm 0,01$ mm), conforme Equação 6.

$$RL = \frac{(Li - Lf)}{Li} * 100$$

(Equação 6)

Onde: RL = retração térmica linear (%);

Li = comprimento inicial (mm);

Lf = comprimento final (mm).

3.2.12 Módulo de Resistência à Flexão

A determinação do módulo de resistência à flexão (MRF) é importante para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova. É um dado de suma importância para avaliar a qualidade das composições. Os corpos de prova foram submetidos à flexão a três pontos, em um crômetro digital (CRAB 424 - Gabrielli), de acordo com os procedimentos da norma ISO 10545 / parte 4 (1994).

$$MRF = \frac{(3 * F * L)}{(2 * b * e^2)} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: MRF = módulo de resistência à flexão (MPa);

L = distância entre os apoios (mm);

e = mínima espessura do corpo-de-prova, ao longo da seção de ruptura (mm);

F = força de ruptura (N);

b = largura da peça (mm).

3.2.13 Resistência a Abrasão Profunda

A determinação da resistência ao desgaste por abrasão profunda é também uma característica importante a ser avaliada para produtos cerâmicos não esmaltados. Esta propriedade é medida utilizando-se um abrasímetro (CAP – Gabbrielli), de acordo com a norma ISO 10545 / parte 6 (1995).

3.2.14 Análise Microestrutural

A caracterização da amostra estudada foi feita utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LabMat utilizando um microscópio (XL 30 – Philips), com filamento de tungstênio. Este tipo de equipamento, com funcionamento termoiônico possui resolução de 3,5 nm.

Esta técnica apresenta grande profundidade de campo, permitindo a análise de superfícies irregulares e ricas em detalhes, fornecendo, dentre outras, importantes informações sobre a morfologia do material em estudo.

Para esta análise, as amostras foram preparadas utilizando-se uma máquina de corte, de modo a obterem-se corpos de prova com cerca de 0,5 cm² e em seguida, por não possuírem um caráter condutor, foram recobertas com uma fina camada de ouro.

3.2.15 Resistência Química

As amostras do “produto final obtido” após a caracterização física, foram submetidas à caracterização química onde os corpos de prova foram expostos à soluções de cloreto de amônio (concentração de 100 g/l por 24 horas), hipoclorito de sódio (concentração de 20 mg/l por 24 horas), ácido clorídrico (concentração de 3 e 18% V/V por 4 dias), ácido cítrico (concentração de 100 g/l por 24 horas) e hidróxido de potássio (concentração de 100 g/l por 4 dias), conforme especificado na norma ISO 10545 / parte 13 (1995).

3.2.16 Resistência à Manchas

A determinação da resistência à manchas dos corpos de prova foi feita mediante à exposição das amostras à soluções de verde de cromo em óleo leve, iodo em solução alcoólica (concentração de 13 g/l) e óleo de oliva, conforme especificado na norma ISO 10545 / parte 14 (1997).

3.2.17 Análise Estatística dos Resultados

Fez-se uma análise estatística dos resultados obtidos para os métodos de determinação da absorção de água, retração térmica linear, módulo de resistência à flexão, densidade relativa e abrasão profunda, para uma série de cinco medidas para cada propriedade física e condição determinada.

Como medida da dispersão foram adotados a média (X), o desvio padrão (S) e o coeficiente de variação (cv) dos valores experimentais obtidos. Estes parâmetros podem ser expressos pelas equações 8, 9 e 10, respectivamente (SPIEGEL, 1993).

$$X = \sum \frac{Xi}{n}$$

(Equação 8)

$$S = \sqrt{\sum \frac{(Xi - X)^2}{n}}$$

(Equação 9)

$$Cv = \left(\frac{S}{X} \right) \times 100$$

(Equação 10)

Onde: S = desvio padrão;

Xi = valor experimental obtido;

X = média dos valores obtidos;

n = número de dados experimentais.

Os resultados estatísticos são reportados no Anexo 1.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de acordo com os materiais e métodos descritos no Capítulo 3.

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1 Análise Química

A Tabela 4 apresenta o resultado de análise química por fluorescência de raios X (FRX), das quatro matérias-primas utilizadas neste estudo.

Tabela 4 - Composição química das matérias-primas.

Óxidos Constituintes (% em peso)	Matérias-Primas			
	Diopsídio	Frita	Feldspato	Argila
SiO ₂	56,0	62,89	71,8	45,34
Al ₂ O ₃	1,62	7,97	17,0	36,29
Fe ₂ O ₃	0,62	0,10	0,20	2,12
CaO	18,0	3,14	0,75	0,05
Na ₂ O	0,04	6,27	5,30	0,10
K ₂ O	0,17	2,05	3,20	1,24
MnO	0,03	0,01	---	0,02
TiO ₂	0,05	0,11	0,01	1,09
MgO	20,0	0,03	0,04	0,37
P ₂ O ₅	0,01	0,05	0,8	0,08
BaO	---	4,13	---	---
B ₂ O ₃	---	9,16	---	---
PbO	---	0,72	----	---
CaO + MgO	38,0	3,17	0,79	0,42
Na ₂ O + K ₂ O	0,21	8,32	8,50	1,25
ZnO	---	3,36	---	---
Perda ao Fogo	3,45	---	1,02	13,40

Como se vê pela análise da Tabela 4, a frita apresenta composição típica de um vidro a base de boro, contendo entre outros elementos bastante frequentes nas composições de fritas, o óxido de bário, que em teores acima de 0,3% (SÀNCHEZ, 1991) induz a devitrificação, sendo também um fundente muito eficiente. No entanto, o principal propósito da utilização desta frita

foi o de diminuir a temperatura de sinterização pela formação de fase líquida viscosa. De fato, de acordo com Werescchagin e Abakumov (1998), a adição de 25% de uma frita contendo 5% de B_2O_3 em composições porcelânicas baseadas em diopsídio e feldspatos, produziu um efeito muito positivo sobre a temperatura de sinterização dos materiais preparados. No trabalho eles demonstraram que é possível obter porcelanas sinterizadas entre 950 e 1050°C com absorção de água entre 1 e 3%, embora seja importante ressaltar que os materiais foram mantidos por 45 minutos na temperatura de sinterização.

Com relação ao feldspato, trata-se de um feldspato sódico-potássico usualmente empregado na indústria cerâmica. Seu papel neste estudo foi como regulador da viscosidade do sistema em associação com a frita utilizada. O diopsídio por sua vez apresenta, em confronto com outras matérias-primas empregadas em cerâmica, uma baixa perda ao fogo e uma coloração muito branca após queima o que se atribui ao seu relativamente baixo teor de Fe_2O_3 (0,62%) e de TiO_2 (0,05%) encontrado pela análise química.

A argila apresenta coloração de queima clara apesar de conter 2,11% de Fe_2O_3 e de 1,05% TiO_2 e também boa plasticidade, qualidades estas importantes para a aplicação desejada.

4.1.2 Análise Mineralógica das Matérias-Primas

4.1.2.1 Análise Mineralógica da Argila

Analisando-se o difratograma de raios X da Figura 6, identifica-se a presença das fases cristalinas Caulinita, Ilita, e Quartzo na argila em estudo. As proporções de minerais argilosos confirmam a boa plasticidade apresentada. Além disso, a jazida desta matéria-prima situa-se na região de Campo Largo/PR, consideravelmente perto dos grandes centros consumidores. Face às características químicas, físicas, mineralógicas e pela localização, esta argila foi escolhida para a realização dos experimentos requeridos neste trabalho.

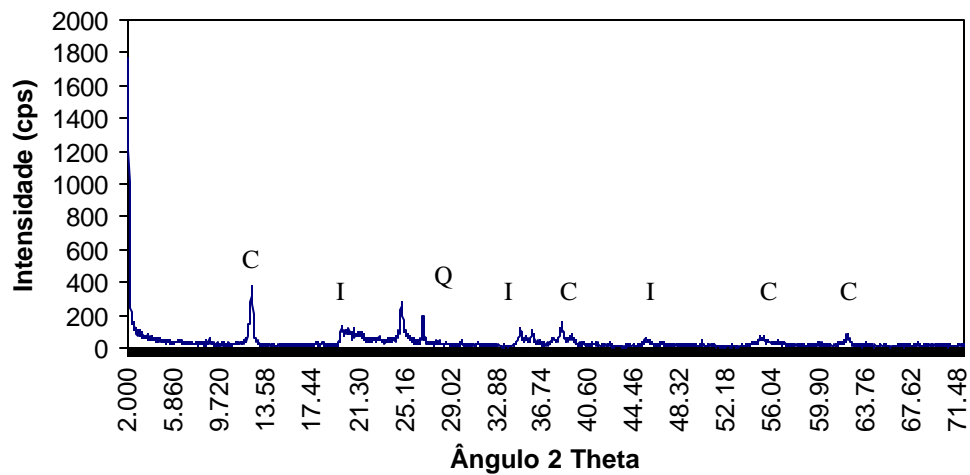


Figura 6: Difratoograma da amostra de Argila:

C: Caulinita; I: Ilita; Q: Quartzo.

4.1.2.2 Análise Mineralógica do Feldspato

Analisando-se o difratograma de raios X da Figura 7, identifica-se a presença das fases cristalinas Albita (ortoclásio), Feldspato Potássico e Quartzo. Com base na análise química e na difratometria de raios X, confirma-se que esta matéria-prima trata-se de um feldspato sódico potássico, escolhido pelas suas características químicas e mineralógicas e também pela localização desta jazida, pois situa-se no estado de Santa Catarina, reduzindo consideravelmente o preço final da mesma.

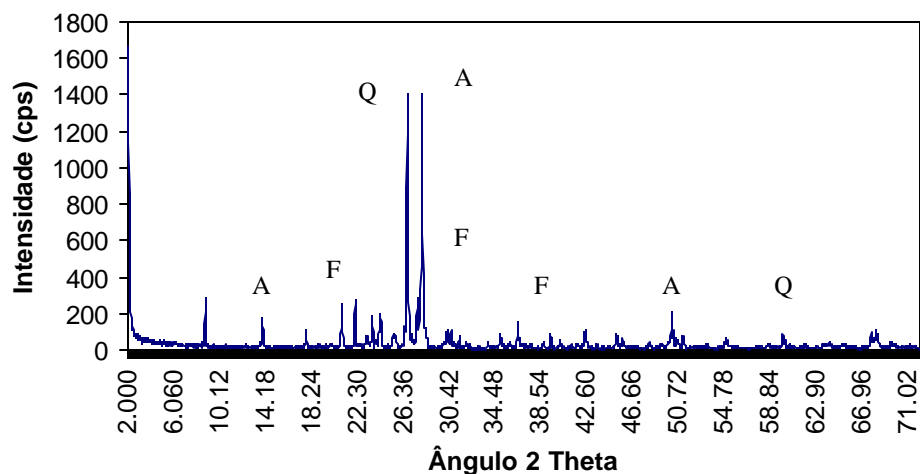


Figura 7: Difratoograma da amostra de Feldspato:

A: Albita; F: Feldspato Potássico; Q: Quartzo.

4.1.2.3 Análise Mineralógica do Diopsídio

O difratograma de raios X da Figura 8 confirma a presença majoritária do diopsídio, quartzo e fases cristalinas do grupo dos anfíbólios (tremolita) em menores proporções.

Com base nas análises e nos ensaios realizados, a partir das amostras das matérias-primas fornecidas, pode-se concluir que:

- O diopsídio, identificado pelo fornecedor como DO branco, de acordo com a análise química e difração de raios X, trata-se de um silicato de magnésio e cálcio, caracterizando, portanto, uma matéria-prima rica em diopsídio, com pequenas quantidades de outros elementos como quartzo e tremolita, conforme pode ser visto na Tabela 4.

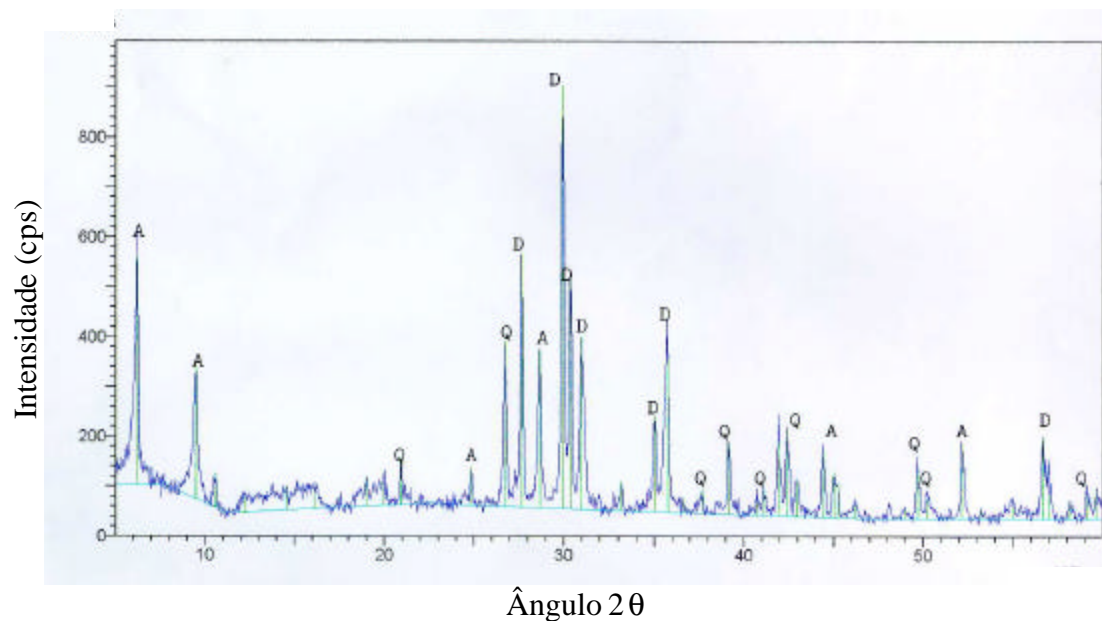


Figura 8: Difratograma da amostra de diopsídio DO Branco:

A: Tremolita; D: Diopsídio e Q: Quartzo.

4.1.3 Fusibilidade da Frita

A frita utilizada neste trabalho foi sinterizada a diferentes temperaturas, em uma faixa compreendida entre 800 e 1200°C, com intervalo de 50°C de uma temperatura para a outra, com propósito de estudar o comportamento da mesma.

Analisando-se a Figura 9 pode-se observar que acima da temperatura de 1000°C, o ângulo de molhamento da amostra permaneceu inalterado.



Figura 9: Botões de fusão da frita estudada.

4.2 Caracterização das Composições Preparadas na Etapa 1

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na primeira fase do trabalho, onde foram estudadas somente as formulações contendo matérias-primas não plásticas.

4.2.1 Fusibilidade das Composições Preparadas na Etapa 1

As formulações compostas por matérias-primas não plásticas foram submetidas ao ensaio de cone de fusibilidade, conforme mostrado na Figura 10.



Figura 10: Cones de fusão - análise da fusibilidade - matérias-primas não plásticas:

- (1) composição C1; (2) composição C2; (3) composição C3; (4) composição C4;
(5) composição C5 e (6) composição C6.

As composições foram sinterizadas a temperatura de 1250°C e avaliadas as variações dimensionais ocorridas, conforme mostrado na Tabela 5.

Analisando-se a Figura 10, observa-se que a frita, em associação com as demais matérias-primas, exerce forte influência sobre a densificação das composições investigadas, fato este comprovado pelas variações dimensionais sofridas pelos cones de fusão, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Variação na altura dos cones de fusão.

Composições	Variação na altura (%)
C1	44,3
C2	34,8
C3	27,1
C4	15,4
C5	20,6
C6	21,1

Analisando-se a Tabela 5, observa-se que as composições que contém maiores percentuais de frita apresentaram maior fusibilidade (Composições C1, C2 e C3). Em contrapartida, as composições C4, C5 e C6, apresentam uma evolução na fusibilidade proporcional aos percentuais de feldspato contido nestas composições. Tal efeito pode ser muito bem visualizado pela análise dos gráficos das Figuras 11, 12 e 13 e que correspondem às composições C1, C2 e C3, respectivamente.

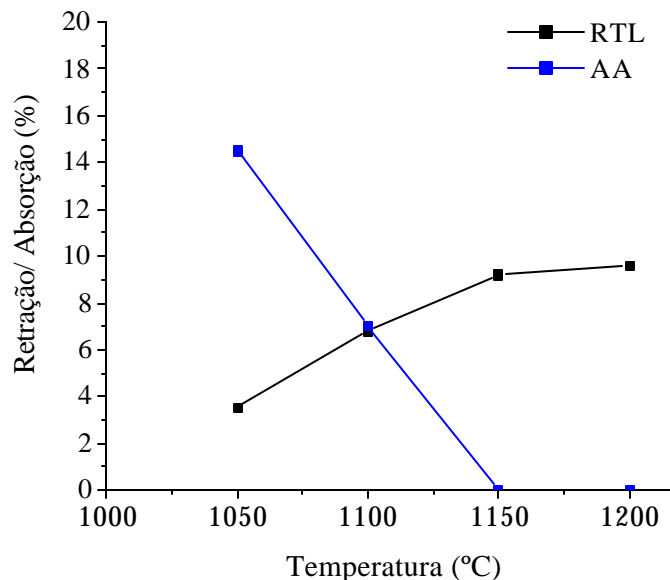


Figura 11: Curva de gresificação da composição C1.

Como se pode ver pela análise dos gráficos, exceto pela composição C3 onde a absorção de água atinge 0% a 1200°C, as composições C1 e C2 apresentaram valores de absorção de água

igual a zero no intervalo de temperatura compreendido entre 1150°C e 1200°C. Neste intervalo, a retração térmica linear se manteve praticamente constante, demonstrando uma excelente estabilidade dimensional. A retração térmica linear destas duas composições, embora possa ainda ser ajustada mediante intervenção no processo, encontra-se dentro de limites usuais (8 - 9,2%) de fabricação de gres porcelânico.

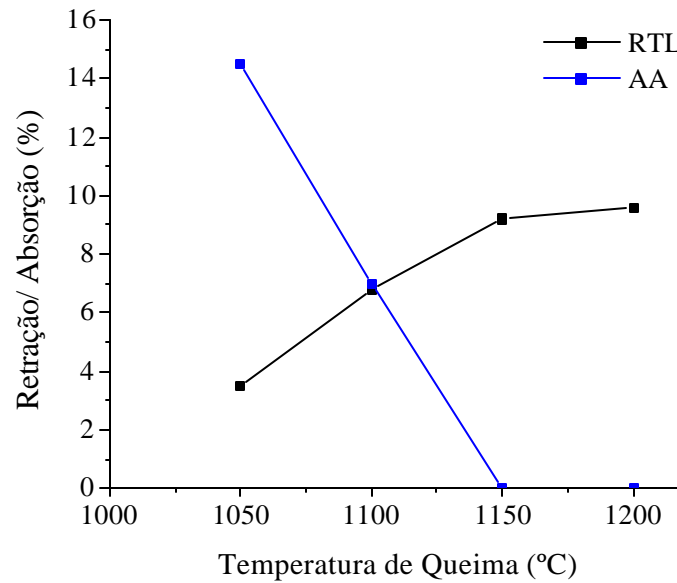


Figura 12: Curva de gresificação da composição C2.

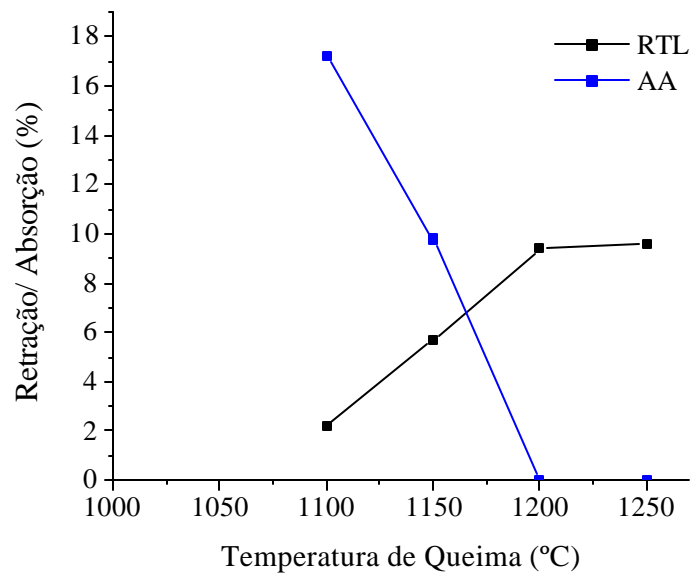


Figura 13: Curva de gresificação da composição C3.

Com o objetivo de verificar se a densificação obtida com as composições C1, C2 e C3 independe da frita, foram preparadas, mantidas as devidas proporções de matérias-primas, outras três composições não contendo evidentemente frita. Como se vê pela análise das Figuras 14, 15 e 16 a adição de feldspato ao diopsídio promove uma certa densificação, porém a temperaturas muito elevadas (acima de 1250°C, conforme Figura 16, para absorção de 0%) reforçando dessa maneira o uso da frita no sentido de reduzir a temperatura de sinterização.

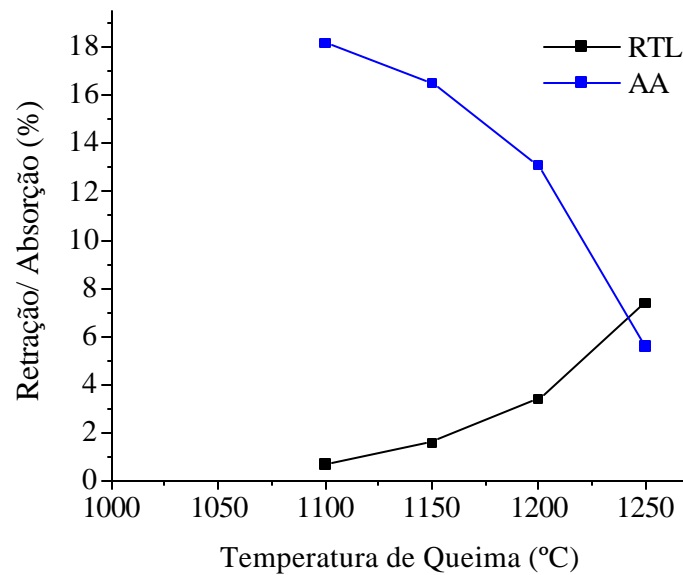


Figura 14: Curva de gresificação da composição C4.

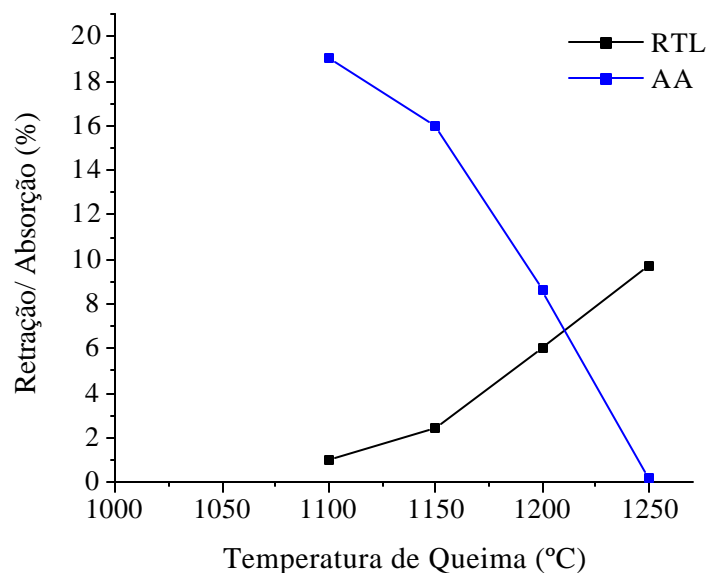


Figura 15: Curva de gresificação da composição C5.

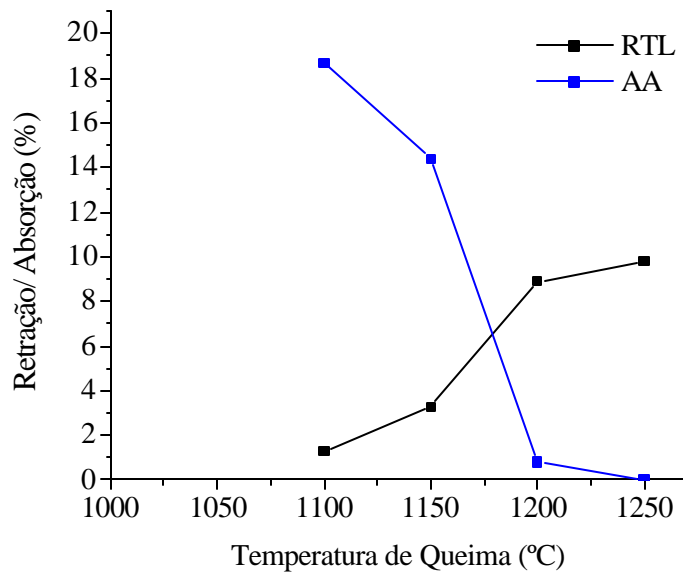


Figura 16: Curva de gresificação da composição C6.

Com relação ao módulo de resistência à flexão, os gráficos das Figuras 17 e 18 apresentam os resultados dos ensaios realizados em corpos de prova referentes às composições formuladas as quais foram sinterizadas, após compactação e secagem, a temperaturas oportunamente selecionadas. Como pode ser verificado, pela análise dos gráficos, o módulo de resistência à flexão, como era esperado, aumenta com a diminuição dos valores de absorção de água e com o aumento dos valores de retração térmica linear em consequência de uma maior densificação dos materiais obtidos. Entre as composições que contêm frita (composições C1, C2 e C3) a que apresentou o valor mais elevado de módulo de resistência à flexão foi a composição C1, que corresponde àquela com maior teor de frita. Este resultado é consistente já que demonstra o papel da frita no sentido de densificar o material a temperaturas mais baixas (1150°C) pela formação de um maior volume de fase vítrea. Se considerarmos esta mesma temperatura como referencial de comparação, podemos verificar que ocorreu uma diminuição do módulo de resistência à flexão em consequência de uma menor densificação. A partir de 1200°C a composição C3 atinge valores de módulos de resistência à flexão semelhantes àqueles da composição C1 a 1150°C. Este comportamento também era esperado já que com o aumento de temperatura de queima a cinética de sinterização por fluxo viscoso aumenta em consequência da formação ulterior de fase líquida originada pela fusão do feldspato, o que se traduz em uma maior densificação ou gresificação, com consequente aumento dos valores de módulo de resistência à flexão.

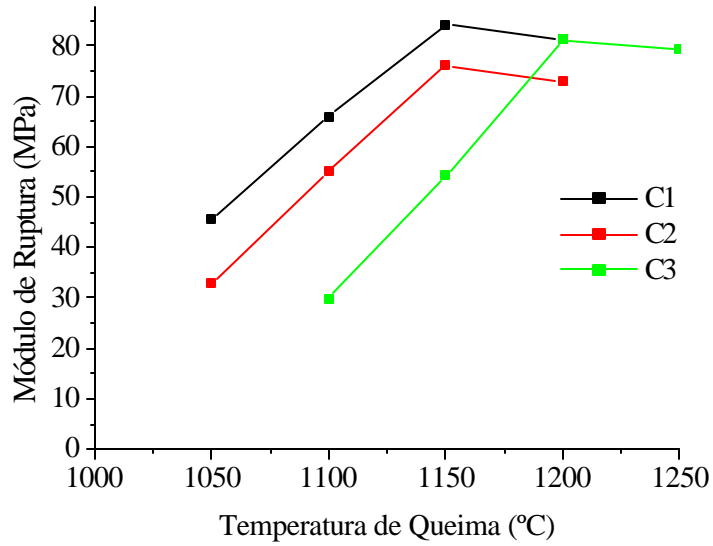


Figura 17: Curva de módulo de resistência à flexão das composições C1, C2 e C3 em função da temperatura de sinterização.

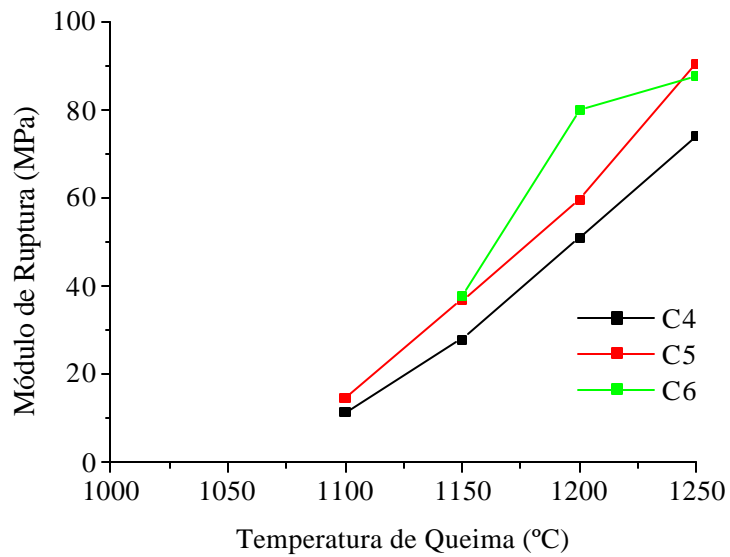


Figura 18: Curva de módulo de resistência à flexão das composições C4, C5 e C6 em função da temperatura de sinterização.

Embora para temperaturas superiores a 1150°C, para as composições C1 e C2, e superiores a 1200°C para a composição C3, se observa uma pequena diminuição do módulo de

resistência à flexão. A tendência é análoga ao comportamento das curvas de gresificação, que indicam patamares para a absorção de água e retração térmica linear em um intervalo de temperatura correspondente a 50°C.

Por outro lado, as composições C4, C5 e C6, Figura 18, apresentam um comportamento distinto, isto é, a 1150°C apresentam valores de módulo de resistência à flexão relativamente inferiores àqueles obtidos com as composições C1, C2 e C3, Figura 17. Tal comportamento se deve seguramente a ausência da frita (fase líquida viscosa naquela temperatura). No entanto, a 1250°C, os valores do módulo de resistência à flexão, em particular para as composições C5 e C6, são um pouco superiores àqueles obtidos com as composições C1, C2 e C3.

Estes resultados confirmam o papel do feldspato como formador de fase líquida viscosa e controlador da viscosidade, a temperaturas mais elevadas, já que a absorção de água atinge o valor de 0% nesta temperatura e somente quando os teores de feldspato foram de 23,5 e 31,6%, em correspondência às composições C5 e C6, respectivamente. Entretanto, exceto a composição C6, no caso das formulações do segundo grupo (sem adição de frita), não existe um intervalo de sinterização definido, como se pode observar pelos gráficos das Figuras 14, 15 e 18, para as composições C4 e C5.

Portanto, estes resultados levam a crer, já que o feldspato esteve sempre presente nas formulações estudadas, que seja possível substituir parcialmente o feldspato por frita e dióxido de silício, seguramente com baixos teores de feldspato entre 10 e 20%, para a obtenção de materiais porcelânicos de alta densidade com absorção de água nula, sinterizados mediante a aplicação de ciclos rápidos de queima e temperaturas compreendidas entre 1150 e 1200°C, como as composições C1 e C2. O feldspato (ou eventualmente o talco em pequenas quantidades) é uma matéria-prima fundente nos usuais níveis técnicos de temperatura de queima (1200-1230°C). Quando funde, em associação com a sílica, é um componente que equilibra a viscosidade e o fluxo viscoso.

4.3 Caracterização das Composições Preparadas na Etapa 2

Com base nos resultados da primeira etapa de experimentos, foram selecionadas as formulações que apresentaram os melhores resultados, ou seja, C1, C2 e C3 e adicionou-se então uma argila plástica para auxiliar na prensagem das composições. Trabalhou-se também com a composição C6, com o objetivo de verificar seu comportamento frente às demais, já que esta não apresenta frita em sua composição. Após a adição da argila plástica as composições passam a ser

codificadas como composição C1A, C2A, C3A e C6A. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 19 a 25.

As Figuras 19 a 22 apresentam as curvas de gresificação (retração/absorção de água x temperatura) das composições estudadas. Como pode-se observar pela análise dos gráficos, a absorção de água atinge 0,1% na faixa de temperaturas entre 1150°C e 1200°C, para as composições C1A, C2A e C3A, com retração térmica linear entre 5,9 a 7,1% . Como pode-se verificar, a frita em associação com as demais matérias-primas exerce uma forte influência sobre a densificação das formulações estudadas. Com o objetivo de verificar a densificação obtida com as composições C1A, C2A e C3A independentemente da frita, foi preparada outra composição C6A não contendo frita. Nesta composição, a 1200°C, a absorção de água é de 0,8%. A retração térmica linear do mesmo modo apresentou-se dentro dos limites usuais (5,6 a 7,1%) praticados na indústria de cerâmica de revestimento.

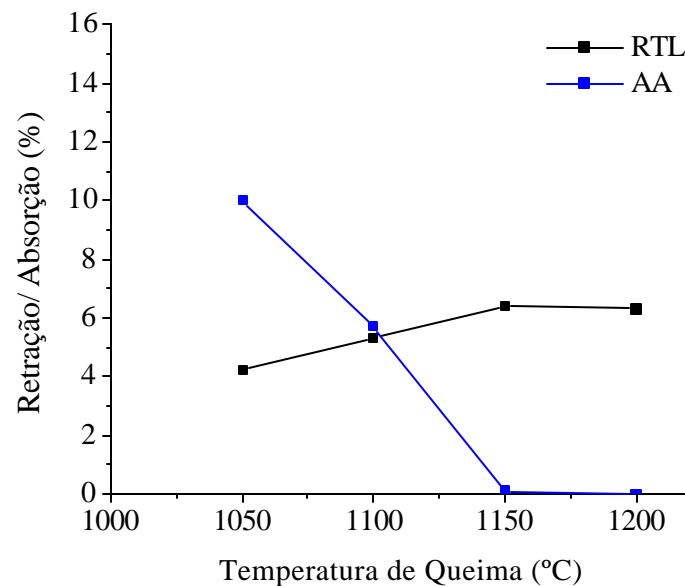


Figura 19: Curva de gresificação da composição C1A.

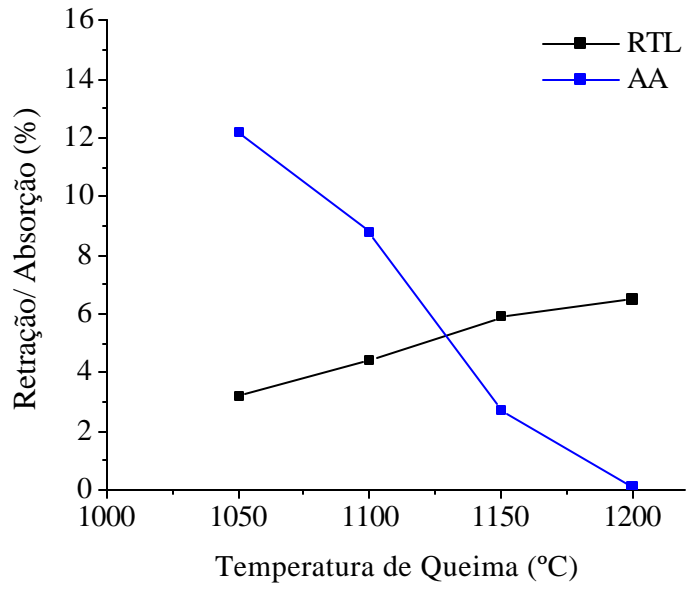


Figura 20: Curva de gresificação da composição C2A.

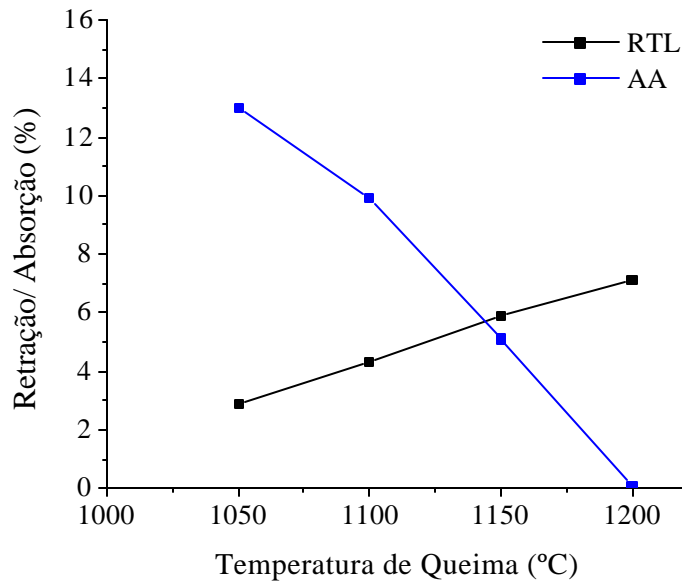


Figura 21: Curva de gresificação da composição C3A.

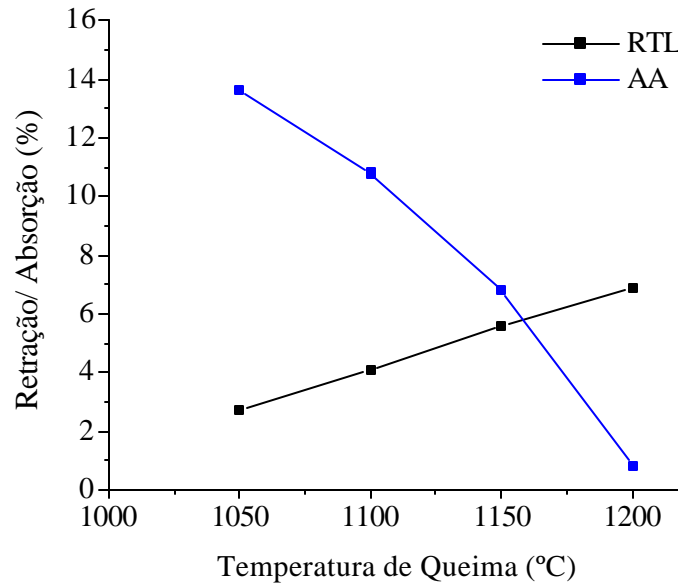


Figura 22: Curva de gresificação da composição C6A.

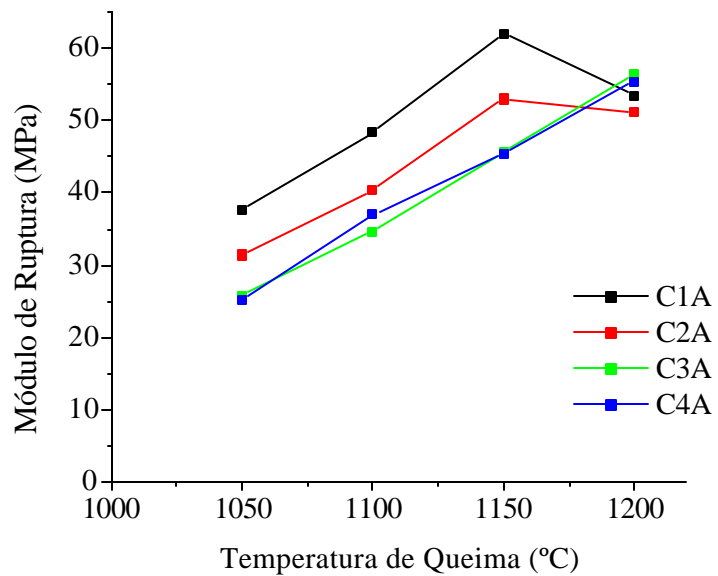


Figura 23 - Curvas de módulo de resistência à flexão das composições ensaiadas.

Com relação ao módulo de resistência à flexão, o gráfico da Figura 23 apresenta os resultados dos ensaios realizados em corpos de prova referentes às composições formuladas as quais foram sinterizadas, após compactação e secagem, a temperaturas oportunamente

selecionadas. Como pode ser verificado, pela análise do gráfico, o módulo de resistência à flexão, como era esperado, aumenta com a diminuição dos valores de absorção de água e com o aumento dos valores de retração térmica linear em consequência de uma maior densificação dos materiais obtidos.

Entre as composições que contém frita (composições C1A, C2A e C3A) a composição C1A, correspondente à composição que contém maior teor de fritas, é aquela que apresenta o valor mais elevado de módulo de resistência à flexão (62,0 MPa), na temperatura de 1150°C. Este resultado é consistente já que demonstra o papel da frita no sentido de densificar o material a temperaturas mais baixas. Se considerarmos esta mesma temperatura como referencial, pode-se verificar que ocorreu uma diminuição do módulo de resistência à flexão devido a uma menor densificação ocorrida nas demais composições. De fato, embora a composição C2A tenha também apresentado absorção de água de 0,1%, valor este que expressa a porosidade aberta do material, a sua retração foi menor o que indica que a porosidade fechada e, portanto, a porosidade total é maior. Para temperaturas maiores que 1150°C a composição C3A atinge valores de módulo de resistência à flexão semelhantes àqueles da composição C1A e C2A. Este comportamento também era esperado, já que com o aumento de temperatura de queima a cinética de sinterização por fluxo viscoso aumenta em consequência da ulterior formação de fase líquida originada pela fusão do feldspato, o que se traduz em uma maior densificação ou gresificação com conseqüente aumento dos valores de módulo de resistência à flexão. Embora para temperaturas superiores a 1150°C, para as composições C1A e C2A, se observe uma ligeira diminuição do módulo de resistência à flexão, a tendência é análoga ao comportamento das curvas de gresificação, que indicam patamares para a absorção de água e retração térmica linear em um intervalo de temperatura correspondente a 50°C. Por outro lado, as composições C3A e C6A (gráfico da Figura 21) apresentam um comportamento distinto, isto é, a 1150°C apresentam valores de módulo de resistência à flexão relativamente inferiores àqueles obtidos com as composições C1A e C2A. Tal comportamento se deve seguramente a uma menor quantidade de frita na composição C3A e à ausência da frita (fase líquida viscosa naquela temperatura) na composição C6A. No entanto, a temperaturas maiores que 1150°C, os valores do módulo de resistência à flexão, em particular para as composições C3A e C6A, são ligeiramente superiores àqueles obtidos com as composições C1A e C2A. Estes resultados confirmam o papel do feldspato como formador de fase líquida viscosa e controlador da viscosidade, a temperaturas mais elevadas, já que a absorção de água atinge o valor de 0,1% a 1200°C quando os teores de feldspato foram de 5,6%, 11,1% e 16,5% em correspondência as composições C1A, C2A e C3A

respectivamente. Entretanto, a composição C6A, formulação sem adição de frita, apresenta absorção de água de 0,8% a uma temperatura de queima de 1200°C .

A Figura 24 mostra a densidade relativa das composições em função da temperatura de sinterização. Como se vê, pela análise da figura, a densidade relativa aumenta no intervalo de temperatura considerado neste estudo, exceto pela composição C1A que à temperatura de 1200°C manteve-se em um patamar igual àquele observado a 1150°C e com valores de densidade relativa inferiores aos obtidos com as composições C3A e C6A. Este comportamento, provavelmente, está relacionado à presença de fase vítrea residual que a elevadas temperaturas (1200°C) se expande o que leva à formação de poros. Esta evidência, de fato, pode explicar a diminuição do módulo de resistência à flexão das composições C1A e C2A queimadas a 1200°C.

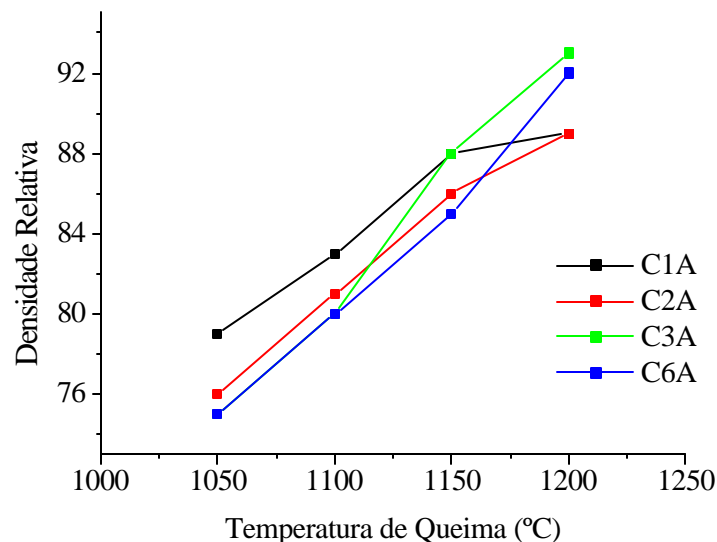


Figura 24 - Curvas de densidade relativa das composições ensaiadas.

A Figura 25 apresenta os resultados de abrasão profunda das composições estudadas em duas diferentes temperaturas de queima (1150 e 1200°C). Como se pode observar, pela análise da figura, a resistência à abrasão profunda, a 1150°C, aumenta com o aumento do conteúdo de fritas atingindo valores compreendidos entre 243 e 175 mm³. Este resultado é consistente já que a formação de uma fase vítrea, pela adição de quantidades crescentes de frita, leva a maiores valores de densidade relativa (menor porosidade) como de fato foi observado no gráfico da Figura 24, embora a composição C3A tenha apresentado um valor de densidade relativa ligeiramente maior que os das composições C6A e C2A. Por outro lado, a 1200°C, exceto pela

composição C3A, as demais composições apresentam valores de abrasão profunda praticamente iguais e de mesma magnitude daquela referente à composição C1A a 1150°C. Tal comportamento, relacionado com a máxima densidade relativa observada e provavelmente à pequena quantidade de fase vítrea residual, já que esta composição apresenta a menor quantidade de frita adicionada (2,8%), leva a crer que o valor mais elevado de resistência à abrasão profunda, obtido a 1200°C para esta composição, pode ser um indicativo da otimização da composição formulada. Convém salientar que a resistência a abrasão profunda pode ser significativamente melhorada pela adição de 5 a 10% de silicato de zircônio e/ou alumina, que, aliás, aumenta o índice de alvura, o que é uma prática comum nas indústrias de cerâmica.

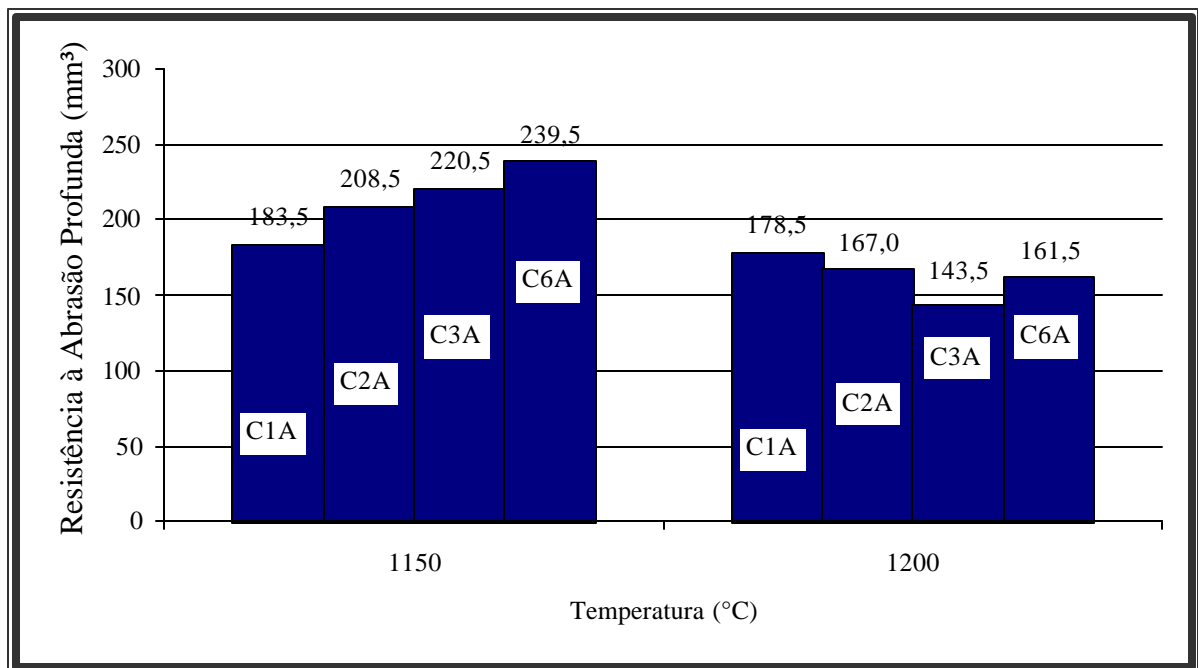


Figura 25: Efeito da temperatura de queima e composição química sobre o desgaste por abrasão profunda das composições estudadas.

Espera-se desta forma, um ganho econômico já que as temperaturas de queima neste caso, em confronto com aquelas empregadas na fabricação de gres porcelânico (1230 - 1250°C) e porcelanas (1250 -1400°C) (VERESHCHANGIN, ABAKUMOV; 1998), são significativamente menores. Tal resultado, sem considerar para o momento, os custos específicos envolvidos com as matérias-primas, traz outros benefícios, incluindo aqueles econômicos, e facilidades operacionais já que os fornos tradicionais de produção de cerâmica de revestimento poderão ser utilizados, ao invés de se optar pela aquisição de um dispendioso forno para gres porcelânico que, além disso, consome mais energia térmica.

4.4 Ensaio com a Composição Seleccionada - C1A

De posse dos resultados obtidos com os ensaios realizados com as composições testadas na etapa 2, escolheu-se a composição C1A, como sendo a composição de maior interesse para o estudo em questão, pois a mesma apresenta melhores propriedades na temperatura de 1150°C, isto é, absorção de água de 0,1%, módulo de resistência à flexão maior (62 N/mm²).

4.4.1 Distribuição do Tamanho de Partículas

Analisando-se a curva da Figura 26 observa-se que 10% das partículas estão abaixo de 0,94 µm, 50% das partículas estão abaixo de 5,59 µm, 90% das partículas estão abaixo de 18,65 µm, sendo que 100% das partículas estão abaixo de 45,00 µm.

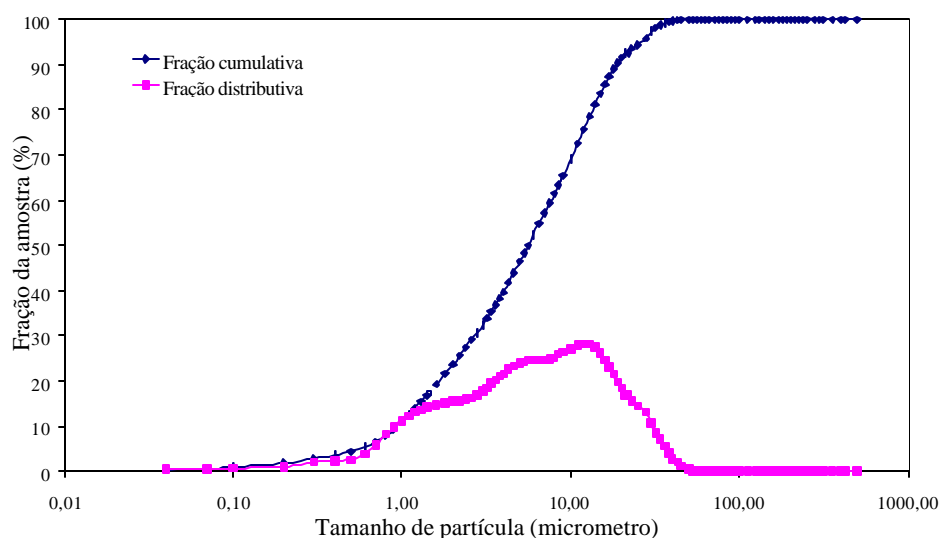


Figura 26: Curva de distribuição de tamanhos de partículas - composição C1A.

A composição escolhida foi submetida à queima a diferentes temperaturas a fim de avaliar suas propriedades à temperaturas de 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C e com a composição no estado verde.

As propriedades analisadas foram: coeficiente de expansão térmica linear, porosidade, fases cristalinas e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 6 e 7, e nas figuras 27 e 28.

4.4.2 Análise Térmica

A expansão térmica de materiais polifásicos é consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia). Assim o coeficiente de expansão é resultado da somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente e sua fração volumétrica, somados aos efeitos da microestrutura (MARINO & BOSCHI, 1998).

A Tabela 6 mostra a variação da temperatura sobre o coeficiente de expansão térmica linear da composição C1A.

Tabela 6 - Influência da temperatura sobre a expansão térmica da composição C1A.

Temperatura (°C)	Coeficiente de Expansão Térmica Linear Composição C1A ($\times 10^7 \cdot C^{-1}$)
1000	58,2
1050	57,7
1100	58,4
1150	54,0
1200	48,3
1250	46,5

Em concordância com Amorós e Belba (1992), o efeito do aumento da temperatura de queima sobre o coeficiente de expansão térmica linear (α) de revestimentos cerâmicos é fundamentalmente uma consequência do somatório de dois fatores que têm efeitos opostos:

- a diminuição do número de microtrincas e do tamanho dos grãos de quartzo, que leva ao aumento do α e;
- a diminuição do teor de quartzo que leva à diminuição do α .

Conforme se observa na Tabela 6, a partir da temperatura de 1150°C o coeficiente de expansão térmica linear se reduz, este fato é devido às fases mineralógicas formadas, e a consequente redução significativa no percentual da fase quartzo, conforme pode ser observado no difratograma da Figura 27.

4.4.3 Densidade Relativa

Objetivando avaliar as propriedades do “produto obtido”, foram acrescentados ainda o ensaio de determinação da densidade aparente, utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes e usando como meio de imersão o mercúrio, e o ensaio de densidade teórica, utilizando o método de picnometria onde o meio de imersão utilizado foi água destilada.

Utiliza-se na prática o método da densidade relativa para a determinação da porosidade de materiais cerâmicos não esmaltados.

A determinação da porosidade de materiais cerâmicos consiste numa importante análise do produto acabado, com o propósito de estabelecer os parâmetros de processo mais adequados, de modo a melhorar a qualidade do produto final obtido.

Tabela 7 : Resultados da porosidade da composição C1A pelo método da densidade relativa.

Temperatura	Densidade Aparente (g/cm³)	Densidade Picnométrica (g/cm³)	Densidade Relativa	Porosidade (%)
1000°C	2,08	2,70	0,77	23,0
1050°C	2,18	2,77	0,78	22,0
1100°C	2,29	2,77	0,82	18,0
1150°C	2,37	2,55	0,93	7,0
1200°C	2,20	2,50	0,88	12,0
1250°C	2,10	2,76	0,76	24,0

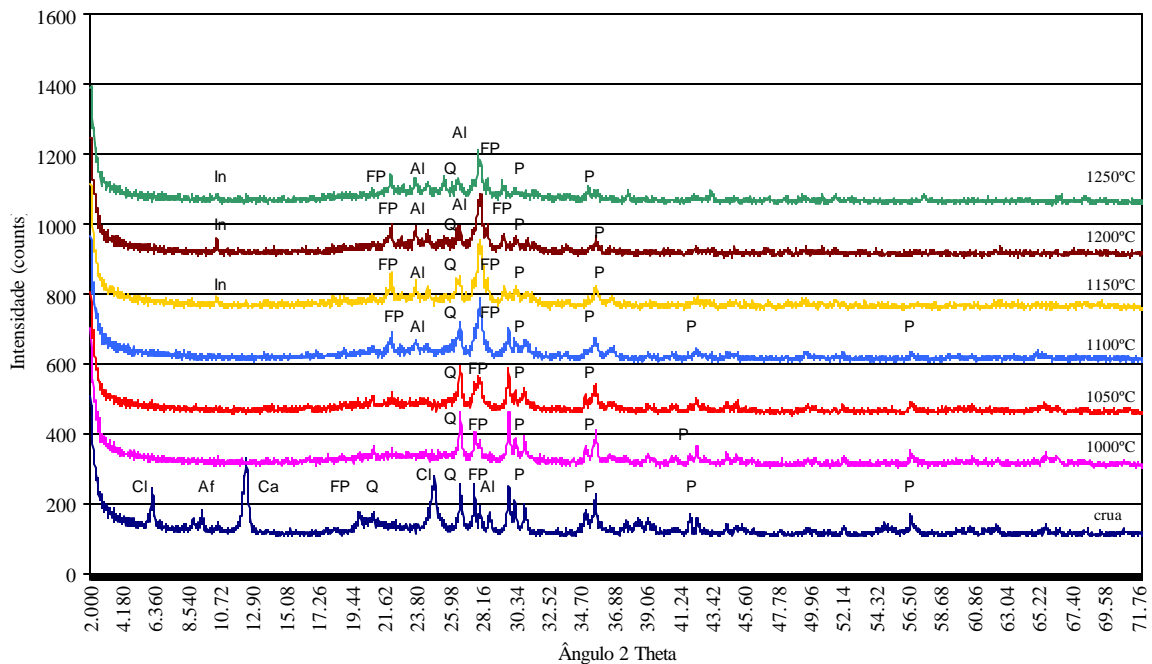
Os dados obtidos na Tabela 7 demonstram que o material sinterizado a temperaturas acima de 1150°C começa a expandir, provocando assim um aumento no tamanho dos poros e conseqüentemente elevando a porosidade final, comprovado pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, conforme Figura 28, mostrada a seguir.

4.4.4 Análise Mineralógica

Na Figura 27 são mostradas as transformações de fases cristalinas que ocorreram durante a sinterização da composição C1A. Foram determinadas as fases cristalinas presentes na composição crua e nas temperaturas de 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1250°C utilizando-se a técnica de difração de raios X.

Analisando-se a Figura 27 observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre a diminuição do teor da fase quartzo, fato este comprovado anteriormente pela determinação do coeficiente de expansão térmica linear. Ocorre também um aumento gradativo no teor da fase feldspato potássico e da fase albita com o aumento da temperatura. O teor da fase piroxênio diminui gradativamente com o aumento da temperatura de sinterização. A partir de 1150°C inicia-se a formação da fase Indialita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$).

Figura 27: Efeito da temperatura de queima sobre a composição C1A: Cl = Clorita,



Af = Anfibólio, Ca = Caulinita, FP = Feldspato Potássico, Q = Quartzo, Al = Albita,
P = Piroxênio, In = Indialita.

4.4.5 Análise Microestrutural

Foram retiradas amostras da composição C1A, sinterizadas nas temperaturas de 1000 a 1250°C, com o objetivo de estudar a microestrutura das mesmas.

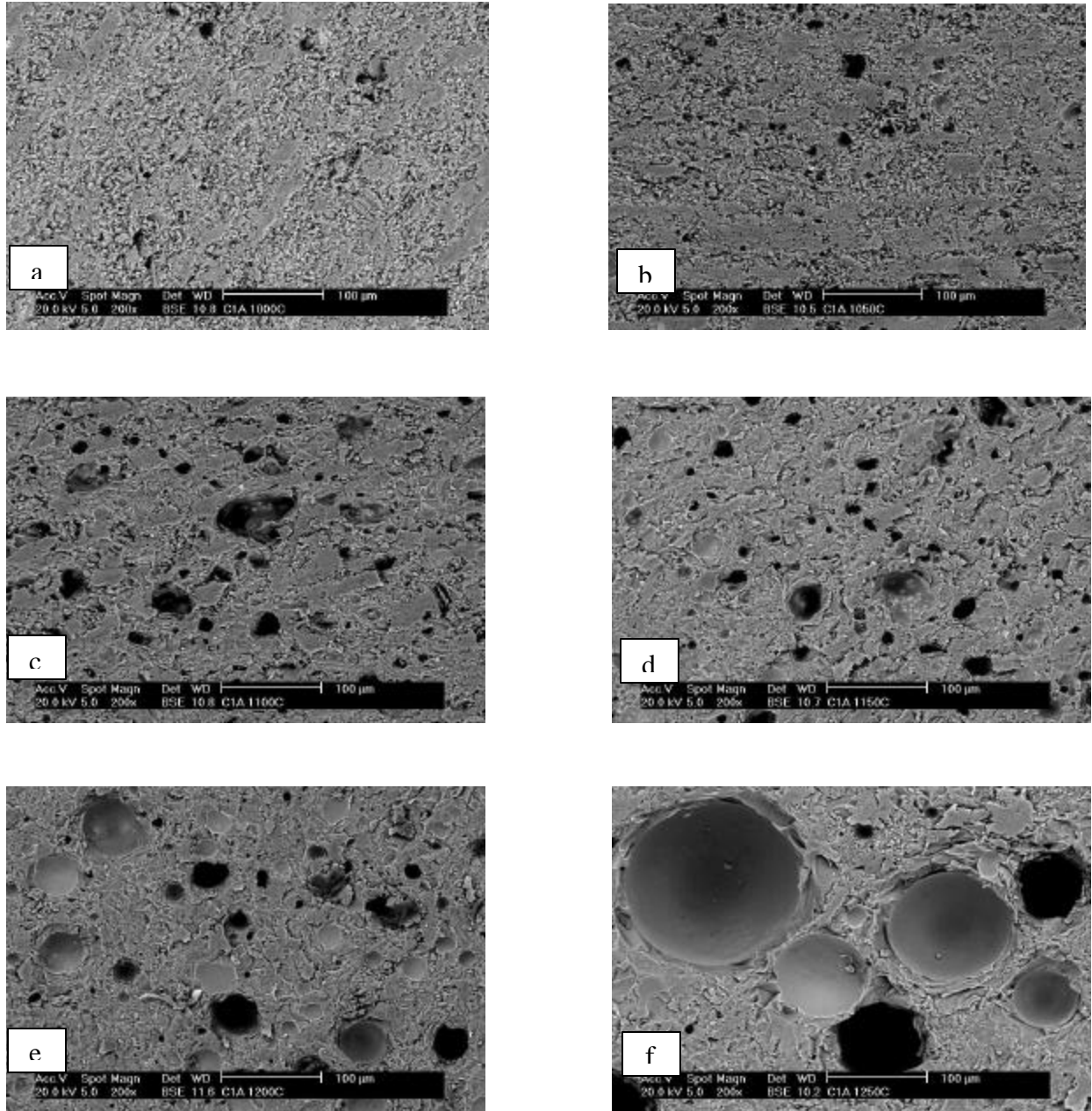


Figura 28: Micrografias obtidas por MEV - Composição C1A com aumento de 200 X:
(a) 1000°C; (b) 1050°C; (c) 1100°C; (d) 1150°C; (e) 1200°C; (f) 1250°C.

Analisando-se as micrografias da Figura 28, observa-se que de fato as amostras sinterizadas a temperatura de 1150°C apresentam menos poros. Por outro lado, à medida que se eleva a temperatura, a incidência de poros aumenta aumentando também o tamanho dos poros presentes, conforme visto na Tabela 7.

Observa-se que acima de 1150°C ocorre expansão da composição, fazendo com que haja um aumento exagerado do tamanho dos poros, justificando-se desta forma os resultados obtidos

para o desgaste por abrasão profunda realizado com corpos de prova sinterizados a esta temperatura.

De fato, embora a composição C2 tenha apresentado absorção de água igual a 0%, valor este que expressa a porosidade aberta do material, a sua retração foi menor o que indica que a porosidade fechada e, portanto, a porosidade total é maior.

4.4.6 Ensaio com o “Produto Final Obtido”

Os corpos de prova referentes à composição C1A, após polimento, foram submetidos aos ensaios de resistência química, de acordo com a norma ISO 10545/parte 13 (1995), e de resistência à manchas, conforme especificado pela norma ISO 10545/parte 14 (1997).

Os resultados dos ensaios com o produto final obtido estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Ensaio com “produto final obtido” - Composição C1A.

Características		Valores Prescritos na Norma	Valores Reais Massa Formulada	Norma de Ensaio
Resistência à Manchas	Agente Manchante Ação Penetrante	A declarar	4	ISO 10545 NBR 13818/ABR 1997 anexo G
	Agente Manchante Ação Oxidante	A declarar	4	
	Agente Manchante Formação de Película	A declarar	1	
Resistência ao Ataque Químico	Cloreto de Amônio	≤ UB	UA	ISO 10545-13/95 NBR 13818 anexo H
	Hipoclorito de Sódio	≤ UB	UA	
	Ácido Clorídrico	A declarar	UC	
	Ácido Cítrico	A declarar	UC	
	Hidróxido de Potássio	≤ UB	UA	

Analisando-se os resultados obtidos para a composição C1A testada, frente ao ensaio de resistência à manchas, observa-se que os corpos de prova apresentaram bom comportamento, exceto para o agente manchante com formação de película, pois sabe-se da limitação quanto à resistência à manchas existentes em composições de gres porcelânico.

Quanto ao ataque ácido, houve bom desempenho quando da exposição dos corpos de prova a soluções de cloreto de amônio, hipoclorito de sódio e hidróxido de potássio. Os resultados obtidos para os ácidos clorídrico e cítrico são condizentes com a grande maioria das composições de gres porcelânico, uma vez que este tipo de produto apresenta uma sensibilidade muito grande ao ataque ácido, ficando a especificação a critério dos fabricantes.

5. ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA

Com base nos resultados obtidos, neste trabalho fez-se uma análise econômica comparando os resultados com as condições produtivas atuais.

Considerando-se que, para cada metro quadrado de gres porcelânico produzido, consome-se aproximadamente 22 kg de matérias-primas, levando-se em conta o custo do kwh, do GLP (gás liquefeito de petróleo) e do gás natural, tem-se que o consumo de energia elétrica médio associado a um forno a rolo para queima de gres porcelânico é de aproximadamente 21,40 kwh/ton de peças cerâmicas produzidas, e para monoqueima em torno de 17,95 kwh/ton de peças cerâmicas produzidas. Neste caso, existe uma diferença de custo na energia elétrica de um processo para outro de 16,12%. Por outro lado, considerando-se o consumo de energia térmica, temos que, para produção de gres porcelânico, este consumo é da ordem de 690,00 kcal/kg de peças produzidas, sendo que para o processo de monoqueima é da ordem de 626,50 kcal/kg de peças produzidas, apresentando uma diferença de consumo entre estes dois processos produtivos de 9,2%. Levando-se em conta toda a problemática que envolve a questão energética mundial, pode-se verificar que além das composições testadas apresentarem características técnicas bastante interessantes, a redução de temperatura de queima do material implica em economia nos gastos com energia elétrica e no consumo de GLP, da ordem de 25,32%, se considerarmos o gás natural esta economia pode chegar até 35,45%, fato este de suma importância, visto que praticamente 30,0% dos custos de produção em uma unidade industrial estão relacionados com gastos com energia. Além disso, pode-se ter uma economia na composição da massa que pode variar de 4 a 26%, em função da formulação escolhida. Por fim, é importante considerar-se que além de se estar introduzindo uma nova matéria-prima (Dióxido de Titânio - DO branco) em composições porcelânicas, o produto obtido apresenta melhores características técnicas, devendo este fato ser analisado de forma bem criteriosa, levando-se em conta a relação custo/benefício.

6. CONCLUSÕES

Com base nos experimentos feitos no capítulo 3, foi possível formular, preparar e caracterizar massas porcelânicas utilizando-se dióxido de silício natural em associação a outras matérias-primas, conforme mostrado a seguir:

- **Etapa I: Composições preparadas com matérias-primas não plásticas**

- As formulações C1 e C2 com adição de frita na faixa de 15 a 25% em peso, apresentaram absorção de água igual a zero (0%) no intervalo de temperatura compreendido entre 1150 e 1200°C. A composição C3 com 5% de frita apresentou absorção de água igual a zero a 1200°C. A retração térmica linear neste mesmo intervalo de temperatura manteve-se entre 8 e 9,2%, para as condições de processamento utilizadas.
- As formulações baseadas apenas em dióxido de silício (DO amorfo branco) e feldspato, exceto pela composição C4 que apresentou valores de absorção de água superiores a 0% mesmo a elevadas temperaturas, apresentaram valores de absorção de água igual a zero para temperaturas maiores ou iguais a 1250°C demonstrando desta forma a importância da adição da frita selecionada como agente fluxante para a redução da temperatura de queima.
- A resistência mecânica (módulo de resistência à flexão) de uma maneira geral aumentou com a temperatura de queima, isto é, com a diminuição da absorção de água, atingindo valores, para absorção de água igual a 0% a 1150°C, entre 76,1 e 84,1 MPa.

- **Etapa II: Composições preparadas com adição de matéria-prima plástica**

- A formulação C1A, com adição de 13,7% de frita, apresenta absorção de água de 0,1% no intervalo de temperatura compreendido entre 1150 e 1200°C. A composição C2A, com 8,2% de frita, apresenta absorção de água igual a 2,7 e 0,1% neste mesmo intervalo de temperatura. A retração térmica linear neste mesmo intervalo de temperatura manteve-se entre 6,4% e 6,3%, para a composição C1A, e entre 5,9% e 6,5% , para a composição C2A. A composição C3A, com adição de 2,8% de frita, apresenta 5,1 e 0,1 % de absorção de água e retração térmica linear de 5,9 e 7,1%, respectivamente. Por fim a composição C6A, sem adição de frita, apresenta 0,8% de absorção de água e 6,9% de retração térmica linear na temperatura de 1200°C.

- O módulo de resistência à flexão, de uma maneira geral aumentou com a temperatura de queima, isto é, com a diminuição da absorção de água, atingindo valores, entre 62,0 e 53,0 MPa, para temperatura de 1150°C, e 53,5 e 51,1 MPa, para a temperatura de 1200°C, para as composições C1A e C2A, respectivamente. As composições C3A, com menor teor de frita de 2,8% e a C6A sem a adição de frita, apresentaram valores de módulo de resistência à flexão inferiores (45,7 e 45,4 MPa) na temperatura de 1150°C, porém superiores na temperatura de 1200°C (56,4 e 55,4 MPa, respectivamente). Tais resultados são muito bons já que normalmente se requer de produtos de gres porcelânico, módulos de ruptura superiores a aproximadamente 21 MPa, ainda se no mercado a maioria dos produtos apresentam valores da ordem de 50 MPa.
- A densidade relativa, de uma maneira geral, aumentou com o aumento da temperatura e do teor de fritas, exceto pelas composições C1A e C2A que, a 1200°C, apresentaram uma pequena redução.
- Os resultados de abrasão profunda atendem, em alguns casos, as especificações das normas de certificação (ISO/NBR) já que os valores obtidos, de uma maneira geral, são menores que 175 mm³. Estes resultados podem ser drasticamente melhorados, pela adição de 5,0 a 10,0% de silicato de zircônio e/ou alumina.

Com base nestas conclusões, pode-se dizer que a associação das matérias-primas utilizadas neste trabalho para a formulação de massas porcelânicas, em particular o dióxido de titânio (DO Branco), pode representar uma alternativa interessante do ponto de vista aplicativo que pode colocar os fabricantes de produtos porcelânicos como gres porcelânico e porcelanas em geral, em uma posição altamente competitiva já que os resultados demonstraram que é possível obter-se materiais, à temperaturas relativamente baixas (1150°C), em confronto com outros materiais da mesma categoria, com características e propriedades otimizadas para uma dada aplicação.

Espera-se desta forma um ganho econômico, já que as temperaturas de queima, neste caso, em confronto com aquelas empregadas na fabricação de gres porcelânico (1230 - 1250°C) e porcelanas (1250 – 1400°C), são significativamente menores. Tal resultado, sem considerar para o momento os custos específicos envolvidos com as matérias-primas, traz outros benefícios incluindo aqueles econômicos e facilidades operacionais, já que os fornos tradicionais de produção de cerâmica de revestimento poderão ser utilizados, ao invés de se optar pela aquisição de um dispendioso forno para gres porcelânico que, além disso, consome mais energia térmica.

Com o uso do procedimento experimental e das técnicas adotadas neste trabalho, foi possível obter uma composição de gres porcelânico utilizando-se diopsídio natural com propriedades físicas e químicas similares aos produtos existentes no mercado, porém com ganho substancial de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRAN, V. **Estructuras Cristalinas de Los Silicatos y Oxidos de las Materias Primas Ceramicas**, Intituto de Tecnologia Cerâmica, AICE, 1ª edição , Imprenta Sichert, S.L. 1994.

AMORÓS, J. L.; BELBA, A. **Expansion Térmica de Piezas de Pavimento Cerámico Gresificado. Influencia de las Variables de Prensado y de la Temperatura de Cocción**, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 31, 2, 104-114, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9644: 1986. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12860: 1997. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13006: 1993. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818:1997. 78 p.

BALDI, G.; GENERALI, E.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; SILIGARDI, C. **Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application**. Journal of Materials Science nº 30 (1995) 3251-3255.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; et al. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**, ITC - Instituto de Tecnología Cerámica - AICE, 1997.

BIFFI, GIOVANNI. **O Grês Porcelanato**, Manual de Fabricação e Técnicas de Emprego, Faenza Editrice do Brasil Ltda., Faenza, 2002. 262 p.

BOSCHI, ANSELMO O. **La Industria Cerámica Brasileña**, Qualicer 2004, PGI 339, Tomo I, Caltellon, Espanha, 2004.

BRANCO, PÉRCIO DE MORAES. **Dicionário de Mineralogia**, 3ª edição revisada e ampliada, Editora Sagra, 1982, 362 p.

Catálogo informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira - ANFACER 2002.

Catálogo informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira - ANFACER 2003.

FUENTE, C. DE LA; BOIX, A.; SANFELIU, T. La investigación mineralógica en las materias primas cerámicas, **Técnica Cerâmica**, nº 207, Castellón.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 13006: 1995. 2 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10545: Parte 3. 1995. 3 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10545: Parte 4. 1994. 4 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10545: Parte 6. 1995. 4 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10545: Parte 13. 1995. 5 p.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. ISO 10545: Parte 14. 1997. 6 p.

JCPDS (Powder Diffraction File Search Manual) International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S.A., 1989.

KARA, F. ; CAVAC, M. **Gres Porcelánico Blanco a Base de Diópsido**, Conferencias Generales Ponencias Posters, Tomo III, Qualicer 2002, Cartellon España, 2002

LEONELLI, C.; MANFREDINI, T.; PAGANELLI, M., POZZI, P.; PELLACANI, G. C. **Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors**. Journal of Materials Science nº 26 (1991) 5041-5046.

- MARCONCELI, M.; TIMELLINI, G.; EVANGELISTI, R. **I consumi energetici nella produzione delle piastrelle ceramiche**, Ceramica e energia, Centro Ceramico Bologna, n° 1/85, 162 p.
- MENEGAZZO, A P.; LEMOS, F. L. N.; PASCHOAL, J. O. A., ET AL. **Gres Porcelanato - Parte I : Uma Abordagem Técnica e Mercadológica**, Cerâmica Informação, n° 14, Janeiro/Fevereiro, 2001.
- NAVARRO, J. E.; AMORÓS ALBARO, J. L. **Matérias Primas para la fabricacion de pavimentos y revestimientos ceramicos**, Técnica Ceramica, p. 119 a 130, 1981.
- NAVARRO, JOSE MARIA FERNANDES. **El Vidrio**, 2ª edição, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Textos Universitários n° 6, Real Fabrica de Cristales de La Granja, Madrid, 1991, 277 p.
- NONAMI, TORU; TSUTSUMI, SADAMI. **Study of diopside ceramics for biomaterials**, Journal of materials science: materials in medicine 10, 1999, 475-479 p., Japan.
- NORMA EUROPÉIA. EN 176: Espanha 1992.
- OLIVEIRA, A. P. NOVAES DE; PICCOLI, R.; SILVA, A. OLIVEIRA. **Emprego de Diopsídio para fabricação de massas porcelânicas - Parte I**, Cerâmica Industrial, Vol.14, Janeiro/Fevereiro, 2001.
- OLIVEIRA, A. P. NOVAES DE; PICCOLI, R.; SILVA, A. **Emprego de Diopsídio para fabricação de massas porcelânicas - Parte II**, Cerâmica Industrial, Vol.16, Maio/Junho, 2001.
- PIASTRELE CERAMICHE & ENERGIA, **Banca dati dei consumi energetici nell'industria delle piastrelle di ceramica**, Assopiastrelle, Centro Ceramico Bologna, 1998.
- POGREBENKOV, V. M.; SEDEL'NIKOVA, M. B.; VERESHCHAGIN, V. I. **Production of ceramic pigments with diopside structure from talc**, Glass and Ceramics, vol 55, n° 5 - 6 , 1998.

SÁNCHEZ, E.; GARCIA, J.; SANZ, V.; OCHANDIO, E. **Criterios de Selección de Materias Primas Para La Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos**, Cerámica Información, nº 157 - Julio – Agosto, 1990.

SPIEGEL, M. R. **Estatística**. Coleção Schaum. 3 ed. São Paulo: Makron Books, 1993, 104 p.

TOURNOUR, Christopher C.; SHELBY, James E. **Effect of diopside and wollastonite on the melting of soda-lime-silicate glasses**, New York State College of Ceramics, Alfred University, Alfred, New York.

VERESHCHANGIN, V. I.; ABAKUMOV, A. E. **Diopside porcelain produced by low-temperature firing**, Glass and Ceramics, Vol. 55 Nos. 7-8, 1998.

Trabalhos Publicados Relacionados com o Tema da Dissertação:

Em Anais de Congressos

Participação no 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica 2001: Referência : 2/047

Emprego do Diopsídio para fabricação de massas porcelânicas.

OLIVEIRA, A. P. Novaes de; SILVA, A. Oliveira; PETERSON, M.; PICCOLI, R.

Participação do *Qualicer 2002*: Referência 137

Application of Diopside Mineral in Low Temperature Porcelain Production

OLIVEIRA, A. P. Novaes de; HOTZA, D.; PETERSON, M.; SILVA, A. Oliveira; PICCOLI, R.

Participação no *SULMAT 2002*: Referência C 5-8

“Diopsídio como Matéria-Prima para Composição de Massas Porcelânicas“

PICCOLI, R.; OLIVEIRA, A. P. Novaes de

Em Periódicos

OLIVEIRA, A. P. Novaes de; PICCOLI, R.; SILVA, A. Oliveira. **Emprego de Diopsídio para fabricação de massas porcelânicas - Parte I**, Cerâmica Industrial, Vol.14, Janeiro/Fevereiro, 2001.

OLIVEIRA, A. P. Novaes de; PICCOLI, R., SILVA, A. Oliveira. **Emprego de Diopsídio para fabricação de massas porcelânicas - Parte II**, Cerâmica Industrial, Vol.16, Maio/Junho, 2001.

ANEXOS

Tabela A – 1 Absorção de Água das formulações (%) estudadas

Temperatura de Queima	Amostra	C1A	C2A	C3A	C4A
1150°C	01	0,12	3,09	5,99	7,43
	02	0,17	2,84	5,17	6,58
	03	0,10	2,28	4,27	6,94
	04	0,13	2,87	4,63	6,63
	05	0,12	2,28	5,26	6,85
Média		0,13	2,67	5,06	6,88
Desvio padrão		0,004	0,004	0,009	0,013
Coeficiente de variação		3,440	0,167	0,177	0,195
1200°C	01	0,03	0,05	0,07	0,84
	02	0,07	0,07	0,07	0,85
	03	0,07	0,07	0,07	0,86
	04	0,04	0,06	0,07	0,85
	05	0,05	0,07	0,08	0,84
Média		0,05	0,06	0,07	0,85
Desvio padrão		0,004	0,009	0,004	0,004
Coeficiente de variação		8,944	14,907	6,389	0,526

Tabela A-2 Retração térmica linear de Queima (%) das formulações estudadas

Temperatura de Queima	Amostra	C1A	C2A	C3A	C4A
1150°C	01	6,63	5,79	5,88	5,49
	02	6,21	6,16	5,85	5,75
	03	6,47	5,66	5,96	5,48
	04	6,32	6,22	5,87	5,52
	05	6,61	5,84	5,98	5,62
Média		6,45	5,93	5,91	5,57
Desvio padrão		0,004	0,004	0,004	0,004
Coeficiente de variação		0,069	0,151	0,076	0,080
1200°C	01	6,57	6,36	7,18	6,91
	02	6,40	6,82	7,44	7,00
	03	5,93	6,34	6,76	6,83
	04	6,52	6,42	7,30	6,85
	05	6,10	6,71	6,95	7,12
Média		6,30	6,53	7,13	6,94
Desvio padrão		0,009	0,000	0,009	0,004
Coeficiente de variação		0,142	0,000	0,125	0,064

Tabela A-3 Resistência à Ruptura (N/mm²) das formulações estudadas

Temperatura de Queima	Amostra	C1A	C2A	C3A	C4A
1150°C	01	61,50	53,01	44,45	41,33
	02	65,71	54,66	46,53	52,54
	03	58,21	51,37	46,34	42,31
	04	63,32	53,05	44,62	44,15
	05	61,25	52,46	46,51	46,89
Média		62,00	53,00	45,70	45,44
Desvio padrão		0,004	0,201	0,022	0,009
Coeficiente de variação		0,007	0,380	0,049	0,020
1200°C	01	50,29	51,12	58,86	53,36
	02	56,69	51,51	55,29	53,32
	03	53,49	50,34	55,12	59,44
	04	53,62	51,43	56,25	55,42
	05	53,39	51,08	56,42	55,68
Média		53,50	51,10	56,40	55,44
Desvio padrão		0,009	0,009	0,027	0,009
Coeficiente de variação		0,017	0,018	0,048	0,016

Tabela A-4 Densidade Relativa das formulações estudadas

Temperatura de Queima	Amostra	C1A	C2A	C3A	C4A
1150°C	01	0,88	0,86	0,89	0,84
	02	0,87	0,85	0,88	0,86
	03	0,89	0,87	0,88	0,85
	04	0,89	0,85	0,89	0,84
	05	0,89	0,87	0,87	0,86
Média		0,88	0,86	0,88	0,85
Desvio padrão		0,009	0,000	0,004	0,000
Coeficiente de variação		1,016	0,000	0,508	0,000
1200°C	01	0,88	0,88	0,84	0,82
	02	0,89	0,89	0,82	0,83
	03	0,87	0,89	0,83	0,82
	04	0,89	0,89	0,84	0,83
	05	0,87	0,89	0,82	0,82
Média		0,88	0,89	0,83	0,82
Desvio padrão		0,000	0,004	0,000	0,009
Coeficiente de variação		0,000	0,502	0,000	1,091

Tabela A-5 Desgaste por Abrasão Profunda das formulações estudadas

Temperatura de Queima	Amostra	C1A	C2A	C3A	C4A
1150°C	01	181	194	220	211
	02	190	206	251	266
	03	156	211	248	253
	04	185	198	230	235
	05	163	210	254	249
Média		175	204	240	243
Desvio padrão		0,000	0,447	1,342	0,200
Coeficiente de variação		0,000	0,219	0,559	0,184
1200°C	01	213	172	138	178
	02	129	174	159	170
	03	178	170	148	169
	04	176	173	140	173
	05	168	172	155	171
Média		173	172	148	172
Desvio padrão		0,447	0,447	0,000	0,447
Coeficiente de variação		0,259	0,260	0,000	0,260