

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE
PARTÍCULA DO QUARTZO NAS PROPRIEDADES DE PLACAS CERÂMICAS
MONOPOROSAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

RODRIGO TOGNOTTI ZAUBERAS

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 1999

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE
PARTÍCULA DO QUARTZO NAS PROPRIEDADES DE PLACAS CERÂMICAS
MONOPOROSAS**

RODRIGO TOGNOTTI ZAUBERAS

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, ESPECIALIDADE MATERIAIS
PARTICULADOS: CERÂMICA E METALURGIA DO PÓ E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

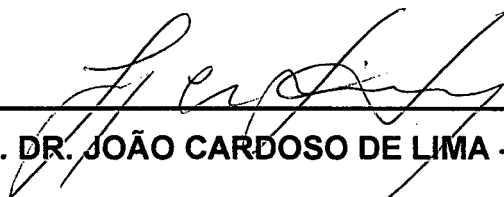


PROF. DR. HUMBERTO GRACHER-RIELLA - ORIENTADOR

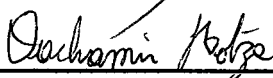


PROF. DR. CARLOS VIANA SPELLER - COORDENADOR DO CURSO


BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. JOÃO CARDOSO DE LIMA - PRESIDENTE



PROF. DR. DACHAMIR HOTZA



PROF. DR. DANIEL ENRIQUE GARCIA



PROF. DR. MARCIO CELSO FREDEL

AOS MEUS PAIS, QUE TORNARAM ISTO POSSÍVEL

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação.

À CAPES pela concessão de bolsa.

À Rosângela Livramento pela amizade e atenção no atendimento quando procurada.

À todos os colegas do Centro de Tecnologia em Cerâmica, em especial ao Michael, Rozilene, Cristiano e Mainnuncia, pelo auxílio nos ensaios de laboratório.

Aos colegas Adilson, Adriano e Etney, pela paciência e o "apoio logístico" em Criciúma.

Aos colegas do LabMat, pela convivência e amizade.

Ao pessoal do raio-X, Elza, Henrique e Diego, pelo auxílio nos ensaios.

À Cristina Doneda, pelo exemplo de dedicação e seriedade no que faz.

À Mariana, pela companhia, amizade e, sobretudo, paciência.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE

1. Introdução e objetivo	1
2. Revestimentos cerâmicos porosos	4
2.1 Processamento de revestimentos monoporosos – considerações gerais	6
2.1.1 Moagem	7
2.1.2 Atomização	8
2.1.3 Prensagem	9
2.1.4 Secagem	11
2.1.5 Esmaltação	15
2.1.6 Queima	16
2.2 Matérias-primas – características físicas, químicas e mineralógicas	19
2.2.1 Matérias-primas plásticas	19
2.2.2 Matérias-primas não-plásticas	27
2.2.3 Aditivos de processamento e impurezas das matérias-primas	32
2.3 Formulações para monoporosas	33
2.4 Inversão do quartzo e influências no produto acabado	35
3. Procedimento experimental	42
3.1 Técnicas e equipamentos utilizados	43
3.2 Obtenção da amostra de referência M0-27	47
3.3 Preparação das formulações com adições de quartzo	52
3.4 Compactação	54
3.5 Queima	55
4. Resultados e discussão	57
4.1 Caracterização de M0-27	57
4.2 Definição das pressões de compactação	61
4.3 Queima	62
4.4 Caracterização após a queima	64
4.4.1 Absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e perda de massa	64
4.4.2 Módulo de resistência à flexão	66

4.4.3 Dilatometria.....	68
4.4.4 Análise mineralógica.....	71
4.4.5 Análise microestrutural.....	73
5. Conclusões e sugestões.....	83
5.1 Conclusões.....	83
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	84
6. Bibliografia.....	85
Anexo I: Difractogramas das matérias-primas.....	90
Anexo II: Curvas de compactação das formulações.....	93
Anexo III: Curvas dilatométricas das formulações com adição de quartzo.....	96
Anexo IV : Difractogramas de M33-32, M33-37, M48-32, M48-37, M70-32, M70-37, M96-32 e M96-37 após a queima.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificado da produção de revestimentos cerâmicos	6
Figura 2: Estágios da compactação	11
Figura 3: Velocidade de secagem em função da umidade	12
Figura 4: Distribuição da água entre as partículas na secagem	13
Figura 5: Unidade tetraédrica de sílica individual e em arranjo hexagonal	20
Figura 6: Unidade octaédrica individual e em estrutura em camadas	21
Figura 7: Diagrama da estrutura em camadas da caulinita	22
Figura 8: Análise térmica diferencial do grupo da caulinita, genérica	23
Figura 9: Diagrama da estrutura da illita	25
Figura 10: Curva de ATD de uma illita	26
Figura 11: Curvas de ATD para calcita e dolomita	29
Figura 12: Expansões térmicas lineares do quartzo e de uma cerâmica triaxial	36
Figura 13: Arranjo espacial dos tetraedros de SiO_4 no quartzo α	37
Figura 14: Distribuição dos átomos de silício no quartzo β e α	37
Figura 15: Fraturas em grão de quartzo	40
Figura 16: Difrátograma de raios-X da massa M0-27	58
Figura 17: Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica de M0-27	59
Figura 18: Distribuição do tamanho das partículas da massa M0-27	60
Figura 19: Dilatometria de M0-27, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	62
Figura 20: Curva de queima das nove formulações	63
Figura 21: Retração linear, perda de massa, absorção de água e porosidade aparente para as nove formulações	65
Figura 22: Módulo de resistência à flexão em três pontos para as formulações	68
Figura 23: Dilatometria de um corpo de prova de M0-27	69
Figura 24: Coeficientes de variação térmica linear (α) para as nove formulações, em três segmentos de temperatura	70
Figura 25: Difrátograma de M0-27 após queima	72
Figura 26: Micrografia da formulação M0-27, observando-se poros, mulita e fase vítrea finamente dispersas, fase vítrea e quartzo	73
Figura 27: Micrografia da formulação M96-37, com grãos de quartzo com trincas internas e periféricas	74

Figura 28: Formulação M96-37, fraturas em grãos de quartzo	75
Figura 29: M0-27, partícula com porosidade interna associada a poros externos	75
Figura 30: Formulação M0-27, partícula porosa e EDAX da partícula	76
Figura 31: Formulação M0-27, grão de quartzo fraturado envolto por matriz vítrea com fraturas ramificadas e algumas partículas escuras, EDAX da partícula 1 e EDAX da partícula 2	77
Figura 32: Formulação M33-37, grão de feldspato potássico (gretado) e EDAX da partícula de feldspato	78
Figura 33: Formulação M33-37, possíveis cristais de enstatita e EDAX dos cristais ...	78
Figura 34: Formulação M33-37, cristais prismáticos, provavelmente diopsita, EDAX dos cristais e EDAX da partícula à esquerda dos cristais	79
Figura 35: M48-37, trincas na matriz ao redor das partículas de quartzo	80
Figura 36: Formulação M70-37, partículas de quartzo com intensa fratura periférica e EDAX da fase vítrea	80
Figura 37: M96-37, grão de quartzo com fratura interna e destacamento da matriz.....	81
Figura 38: Fratura interna em partícula de quartzo menor que 6 μ m	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição teórica em óxidos dos feldspatos	28
Tabela 2: Percentual em massa normalizado para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	33
Tabela 3: Percentual em massa para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações quartzo + feldspatos / argilominerais (exceto clorita) / carbonatos + óxidos de ferro + clorita + acessórios.....	34
Tabela 4: Percentual em massa para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações quartzo / argilominerais / feldspatos + carbonatos + óxidos de ferro + acessórios.....	34
Tabela 5: Características do quartzo α e β	38
Tabela 6: Coeficientes de dilatação térmica linear médio (α) de algumas fases encontradas em revestimentos após a queima.....	39
Tabela 7: Composição química em óxidos das matérias-primas utilizadas	47
Tabela 8: Fases cristalinas nas matérias-primas	48
Tabela 9: Análise racional das fases mineralógicas presentes nas matérias-primas....	50
Tabela 10: Composição mineralógica semi-quantitativa da formulação M0-27	51
Tabela 11: Carga de alimentação do moinho de bolas para a formulação M0-27	52
Tabela 12: Tamanho das partículas e percentual em massa do quartzo adicionado nas formulações.....	53
Tabela 13: Composição química em óxidos da formulação de referência M0-27	57
Tabela 14: Pressão utilizada na compactação de cada formulação	61
Tabela 15: Absorção de água, porosidade aparente, retração linear e perda de massa	64
Tabela 16: Módulo de resistência à flexão em três pontos para as formulações.....	66
Tabela 17: Coeficientes de variação térmica linear (α) para as nove formulações, em três segmentos de temperatura	69
Tabela 18: Fases cristalinas identificadas nas formulações após a queima e respectivos hábitos cristalinos.....	71

RESUMO

O quartzo é uma fase mineral da sílica encontrada nas matérias-primas utilizadas na produção de azulejos. A 573°C, uma transformação de inversão ocorre reversivelmente entre o quartzo α (baixa temperatura) e o quartzo β (alta temperatura), acompanhada de uma brusca mudança de volume. No resfriamento de um azulejo após a queima, a aproximadamente 574°C, as partículas de quartzo β no produto invertem para quartzo α , e a variação volumétrica origina um campo de tensões trativas na matriz ao redor, que não acompanha a contração do quartzo. Ocorre um intenso trincamento através e ao redor das partículas de quartzo e na matriz, causando redução na resistência mecânica. Os defeitos induzidos pela inversão do quartzo em azulejos foram o assunto deste trabalho. Utilizando-se uma composição típica de azulejo produzido por monoqueima rápida, foram feitas adições de quartzo em tamanho de partículas e teores definidos. A análise dos defeitos nas peças queimadas envolveu teste de flexão em três pontos para determinação do módulo de ruptura, além da caracterização térmica, mineralógica e microestrutural por Análise Térmica Simultânea, Dilatometria, Difração de raios-X e Microscopias Ótica e Eletrônica de Varredura. As adições de quartzo causaram maior redução na resistência e microtrincamento mais intenso com o aumento tanto do tamanho das partículas quanto do teor adicionado.

ABSTRACT

Quartz is a silica mineral phase found in raw materials used in the wall tile production. At 573°C, an inversion transformation occurs reversibly between low temperature α -quartz and high temperature β -quartz, followed by a sudden volume change. In tile cooling after firing, at about 574°C, β -quartz particles in the product invert to α -quartz, and the volume changes originates a tensile stress field in the surrounding matrix, which doesn't follow the quartz contraction. Extensive cracking through and around the quartz particles and in the matrix occurs, causing mechanical strength reduction. The defects induced by quartz inversion in wall tiles were the subject of this thesis. Using a typical single fast-firing wall tile composition, quartz additions were made in defined particle size and quantities. The analysis of defects in the fired samples involved three-point bending test for modulus of rupture determination, besides thermal, mineralogical and microstructural characterisation through Simultaneous Thermal Analysis, Dilatometry, X-Ray Diffraction and Optical and Scanning Electron Microscopies. Quartz additions caused higher strength reduction and more often microcracking with increasing particle size as well as increasing quantities.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A indústria de revestimentos cerâmicos porosos (azulejos) passou por muitas evoluções tecnológicas nas últimas décadas. A necessidade de redução dos custos e tempos envolvidos na fabricação motivou a pesquisa e o desenvolvimento no setor. As mais significativas alterações no processamento foram a automação das linhas de produção e o rápido regime de queima. A biqueima (queima do suporte cerâmico com subsequente queima do esmalte) foi gradualmente substituída pela monoqueima (queima simultânea do suporte cerâmico e do esmalte) e os longos ciclos, que chegavam a durar mais de um dia, foram reduzidos para até menos de uma hora, os chamados ciclos rápidos.

A produção de revestimentos cerâmicos tem início na escolha da formulação mais adequada à obtenção das características necessárias ao processamento e às propriedades do produto acabado. As matérias-primas empregadas (argilas, feldspatos, calcários, entre outras), os aditivos e o processamento serão os responsáveis pela microestrutura do material e, conseqüentemente, pela sua qualidade final.

Durante a queima em ciclo rápido de um azulejo, as reações que acontecem entre as matérias-primas geralmente não chegam a se completar, devido à elevada viscosidade de algumas fases vítreas desenvolvidas, à lenta cinética de certas reações e ao pouco tempo em que o material permanece em temperaturas elevadas. Estes fatores contribuem para a cristalização de fases parcialmente formadas, a ocorrência de transformações incompletas e excessivas heterogeneidades microestruturais. Como conseqüência, as propriedades mecânicas não são as melhores possíveis para aquela formulação, mas são adequadas às exigências determinadas pelas normas técnicas e às expectativas do mercado.

Uma característica da indústria azulejeira é o uso de matérias-primas vindas de jazidas preferencialmente próximas à fábrica, sendo utilizadas no estado bruto (in natura). Presente naturalmente e em teores apreciáveis em quase todas as argilas como "sílica livre", o quartzo é uma forma cristalina da sílica (SiO_2). Sua presença entre as matérias-primas é necessária devido à sua função estrutural após a queima. Contribui para a resistência mecânica do produto acabado e é utilizado como principal controlador do coeficiente de dilatação térmica da massa, de forma que haja uma

compatibilidade entre os coeficientes do biscoito (suporte cerâmico sob o esmalte) e do esmalte. Por apresentar elevada dureza, é um dos minerais que permanece com maior tamanho de partículas após a moagem e, conseqüentemente, com uma superfície específica menor que a dos outros minerais, pouco contribuindo nas reações durante a queima.

A presença da sílica livre pode exercer um efeito prejudicial ao produto acabado. A aproximadamente 574°C, o quartzo sofre uma transformação polimórfica reversível entre as fases β (alta temperatura) e α (baixa temperatura), com densidades diferentes. Cada partícula de quartzo β , ao transformar-se em α , sofre uma retração súbita no resfriamento, retração esta que não é acompanhada pela matriz vítrea e pelas partículas das outras fases ao seu redor. Devido à ausência de ductilidade das cerâmicas, as retrações diferenciais surgidas no biscoito geram tensões internas e microtrincas dentro das partículas, nas interfaces partícula/matriz e na matriz vítrea, sendo este fenômeno potencializado quando existem gradientes térmicos na peça.

Em uma indústria, quando a manifestação de defeitos relacionados com a inversão do quartzo acontece, o prejuízo associado à perda do produto é grande. Estes defeitos surgem na zona de resfriamento do forno e são notados apenas quando a peça queimada sai deste, isto é, quando o produto está nas últimas etapas do processamento e com alto valor agregado. Provavelmente toda a barbotina (suspensão das matérias-primas moídas, água e aditivos relativamente estável com o tempo) utilizada na produção do atomizado (grânulos aproximadamente esféricos formados pela secagem da barbotina em um atomizador) empregado na fabricação daquele lote está com quartzo em altos teores ou com partículas grosseiras, tornando-se inadequada ao processamento.

A produção brasileira de azulejos em 1998 foi de 60 milhões de metros quadrados (Ramiro, 1999), mantendo-se estável desde 1995. As exportações, entretanto, têm aumentado neste período. Em 1997 exportou-se 14,7 milhões de metros quadrados de azulejos, dos quais praticamente 40% destinados aos Estados Unidos e Europa, mercados altamente exigentes, evidenciando o reconhecimento da qualidade do produto nacional (ANFACER, 1999). Porém, para manter esta qualidade, o processo produtivo e as transformações que ocorrem no material ao longo do processamento necessitam ser cada vez melhor compreendidos.

O estudo da influência do quartzo nas propriedades após a queima em massas de monoporosas (revestimento cerâmicos porosos obtidos por uma única queima) foi pouco explorado cientificamente. As bibliografias pesquisadas tratam do assunto quase exclusivamente em produtos porcelânicos, que possuem composição químico/mineralógica, aplicações e propriedades diferentes, além de porosidade próxima a zero, dificultando obter-se correlações entre os comportamentos dos dois produtos. Assim, este trabalho teve como objetivo estudar, a partir de uma composição típica de formulação para monoporosa, o efeito da adição de quartzo em teores e em distribuições de tamanho de partículas definidas. Buscou-se uma densidade aparente do material prensado e seco constante para todas as formulações e a avaliação da influência das adições de quartzo foi realizada a partir dos resultados dos ensaios de resistência à flexão, de dilatométrica e da análise microestrutural em microscópios ótico e eletrônico de varredura.

Devido à diversidade de matérias-primas existentes na indústria cerâmica de revestimentos e à influência das variáveis de processamento nas características do produto final, os resultados e as conclusões deste trabalho aplicam-se diretamente às massas ensaiadas somente, mas permitem que alguns paralelos sejam traçados entre estas e outras formulações para monoporosa.

2. REVESTIMENTOS CERÂMICOS POROSOS

Quando um produto é fabricado, deve-se ter em mente quais serão as propriedades finais que este deve possuir para desempenhar suas funções adequadamente. Tais propriedades, de forma geral, são determinadas pela microestrutura do material, cuja formação é dependente das matérias-primas e do processamento a que estas foram submetidas até a obtenção do produto acabado.

Os revestimentos cerâmicos têm como principal função recobrir pisos e paredes. Segundo Verduch (1997), as exigências que um revestimento cerâmico deve satisfazer são:

- uniformidade de tamanho e formato das peças, de modo que os desvios produzidos sejam inferiores às tolerâncias admitidas;
- reprodutibilidade da composição e das propriedades em grandes séries de peças;
- homogeneidade de composição e de textura dentro de uma mesma peça;
- ausência de defeitos visíveis ou ocultos.

Pode-se acrescentar, além das acima descritas, as exigências ditadas pelo consumidor (fundamentais na aceitabilidade do produto), como a facilidade de limpeza e os aspectos visuais e táteis.

Em função do local de aplicação do produto, a solicitação mecânica em uso determinará a principal diferença microestrutural entre pisos e azulejos: a porosidade. Revestimentos para pisos devem possuir baixa porosidade, apresentando melhores propriedades como resistência à flexão e absorção de água, ao passo que revestimentos para parede ou azulejos necessitam de alta porosidade (que conseqüentemente traz consigo uma menor resistência) para garantir baixa retração de queima, alta estabilidade dimensional e facilidade de instalação.

A porosidade, entretanto, facilita a absorção de água pelo azulejo. De acordo com Barba, Feliu, García et al. (1997), a hidratação das fases vítreas e amorfas presentes traz consigo um aumento do tamanho do suporte queimado que pode chegar a produzir curvaturas nas peças e rachaduras no esmalte. Assim, é necessário que as peças queimadas apresentem uma elevada proporção de fases cristalinas com uma mínima presença de fases amorfas. A composição química e mineralógica deve se adequar para que as transformações físico-químicas que acontecem na queima

confirmam ao produto acabado as características desejadas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica, porosidade) e ainda tolerar variações na temperatura de queima até certos limites.

De acordo com a norma NBR 13817 (ABNT, 1997), os revestimentos fabricados por prensagem adequados para fixação em paredes são classificados como BIII e devem ter absorção de água superior a 10%. Segundo a norma NBR 13818 (ABNT, 1997), produtos do grupo de absorção BIII devem apresentar módulo de resistência à flexão igual ou superior a 15 MPa (espessura maior ou igual a 7,5 mm) ou igual ou superior a 12 MPa para espessuras menores que 7,5 mm.

A seguir, visando auxiliar a compreensão do tema deste trabalho, o processamento de revestimentos porosos para paredes internas (ou simplesmente azulejos) obtidos por monoqueima e as matérias-primas convencionais para a sua fabricação serão abordados, assim como o fenômeno da inversão do quartzo e suas conseqüências ao produto cerâmico acabado.

2.1 PROCESSAMENTO DE REVESTIMENTOS MONOPOROSOS – CONSIDERAÇÕES GERAIS

No Sul do Brasil, praticamente toda a produção de revestimentos porosos para parede segue um processamento semelhante, convenientemente representado pelo fluxograma apresentado na Figura 1.

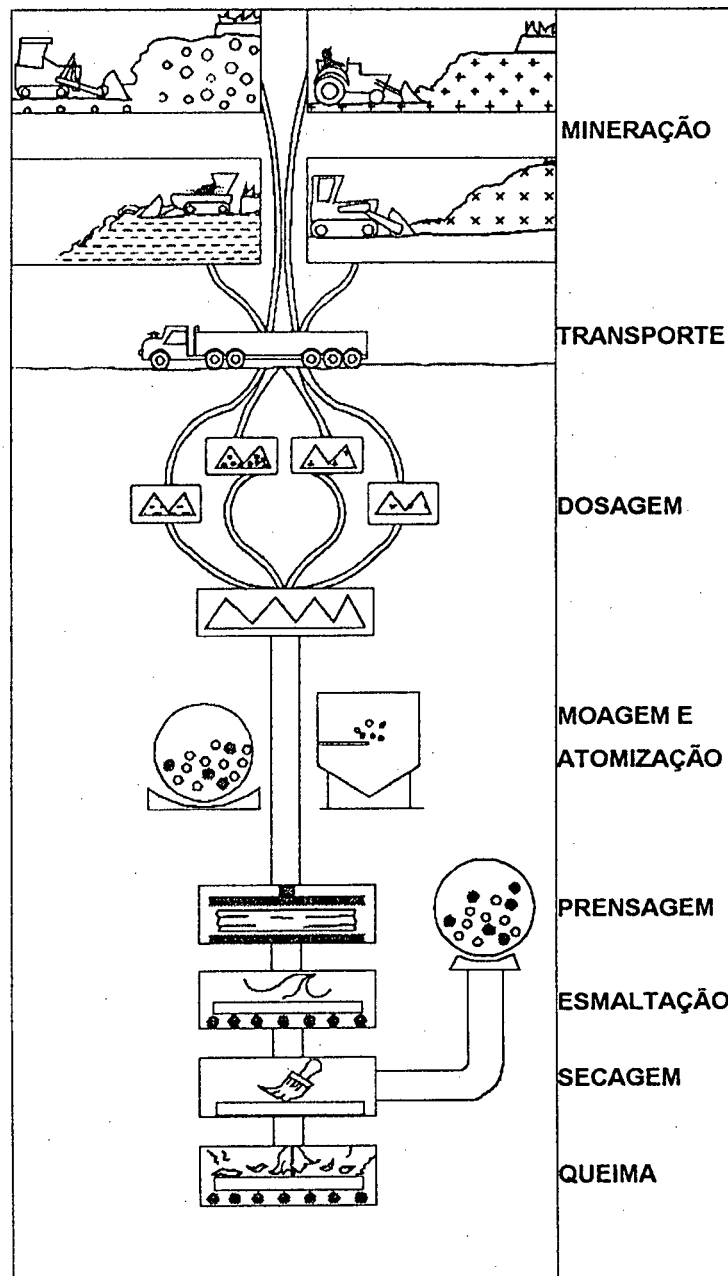


Figura 1: Fluxograma simplificado da produção de revestimentos cerâmicos (adaptado de Motta, Cabral Jr. e Tanno, 1998)

A escolha das matérias-primas e aditivos a serem utilizados é feita considerando-se as propriedades de interesse tecnológico de cada material (como composição química e mineralógica, comportamento térmico, fração de colóides, entre outras), características de mercado, fatores econômicos (custo dos materiais, proximidade das mineradoras ou fornecedores e abundância das jazidas) e condições de processamento.

2.1.1 Moagem

Definidas as matérias-primas e os aditivos, realiza-se a dosagem da massa para a formulação desejada. O equipamento utilizado para a moagem é o moinho de bolas, que é alimentado com as matérias-primas e água. O moinho de bolas é um cilindro ou cone, oco e rotatório, parcialmente preenchido com meios duros e resistentes à abrasão em formato de hastes, cilindros curtos, bolas ou seixos, e o material de alimentação (Reed, 1995). É revestido internamente para minimizar a contaminação por desgaste das paredes do moinho, utilizando-se para tal polímeros, cerâmicas ou aços endurecidos. A rotação do moinho no sentido axial, sob certa velocidade, gera em seu interior um efeito cascata dos meios de moagem e da barbotina, onde as partículas cerâmicas movem-se entre os meios e a parede. Através do impacto e atrito ocorre a redução do tamanho, desaglomeração e desagregação do material.

A moagem é responsável pelas primeiras alterações nos materiais empregados. Cada agregado moído ou fraturado cria novas superfícies, possibilitando a liberação de impurezas e redução da porosidade interna. Como conseqüências diretas, a adsorção dos aditivos pelas partículas e a molhabilidade destas pelo meio líquido são favorecidas. Consegue-se, então, um melhor controle das propriedades reológicas da barbotina, que deve ter uma viscosidade tal que recubra as bolas durante a moagem, aumentando a quantidade de partículas nas zonas de impacto e minimizando a contaminação por desgaste.

O aumento de energia superficial das partículas, associado à maior superfície específica após a moagem, também favorece a cinética das reações e transformações que ocorrem na queima. Ciclos de queima mais curtos ou a temperaturas mais baixas podem ser empregados conforme o tamanho das partículas do material moído diminui.

Por outro lado, a viscosidade da barbotina aumenta com a decréscimo do tamanho das partículas, dificultando a sua homogeneização e estabilidade antes da atomização.

O controle desta operação é geralmente feito através de duas análises que são relacionadas com a distribuição do tamanho das partículas e o comportamento reológico da barbotina: resíduo em peneira e viscosidade. Se os valores são adequados ao adotado como controle do processo, o material é descarregado do moinho e segue para alimentar o atomizador.

2.1.2 Atomização

Após a moagem, a barbotina está com cerca de 35 a 40 % de água em relação à massa de material seco. Tal volume de meio líquido foi necessário para a individualização das partículas e a formação de uma suspensão concentrada e relativamente estável em função do tempo, a barbotina defloculada. Entretanto, para a compactação, o material deve possuir um teor de água muito menor, isto é, somente o necessário para permitir a prensagem do biscoito fornecendo uma plasticidade adequada para a movimentação e rearranjo dos grânulos e partículas.

Pós finos normalmente possuem baixa densidade de enchimento e alta relação de compactação (densidade de enchimento/densidade do compacto). Pós finos também não escoam bem quando o molde é preenchido. Para aliviar estes problemas, realiza-se a granulação da barbotina através do atomizador, onde gotas do líquido contendo o pó são pulverizadas em uma câmara e caem entre gases quentes ascendentes que evaporam o líquido. A tensão superficial do líquido mantém as gotas em formato esférico que, quando secas, escoam melhor, preenchem uniformemente o molde e geram pouco pó fino. O material obtido é homogêneo, com umidade baixa e elevada superfície, características desejadas na queima.

A barbotina que alimenta o atomizador pode ser transformada em gotas de diversas maneiras. Porém, todas têm como princípio a aplicação de energia suficiente para causar instabilidade no fluxo da barbotina. Quando isso ocorre, há a formação de gotas por turbulência, que mantêm este formato devido à viscosidade e tensão superficial. Parâmetros do processo como fluxo, velocidade e temperatura do ar

quente, e viscosidade, teor de sólidos e velocidade da barbotina controlam a eficiência da atomização.

A produção do pó atomizado de forma aproximadamente esférica ocorre somente quando há uma rápida evaporação nos primeiros milissegundos de secagem, evitando que os grânulos se aglomerem ou fiquem retidos na parede do atomizador. Características como porosidade, tamanho e distribuição do tamanho dos grânulos, assim como a umidade final (entre 5 e 10%) podem ser controladas pelos parâmetros do processo.

Em geral, grânulos esféricos densos e com superfície arredondada apresentam alta fluidez, auxiliando a compactação. Uma distribuição granulométrica do atomizado contendo grânulos de diferentes tamanhos também permite um empacotamento mais eficiente do que com uma distribuição estreita. Nos dois casos, o espaço ocupado por vazios (porosidade) é reduzido, conseguindo-se uma menor retração na secagem e queima.

Antes da prensagem, o atomizado é mantido estocado por um período de alguns dias, para que a umidade seja uniforme em todo o material. Evitam-se, assim, problemas quanto à sua não homogeneidade, prejudicial nas etapas seguintes.

2.1.3 Prensagem

A prensagem é o processo de conformação do atomizado mais utilizado, por razões de produtividade e possibilidade de obtenção de peças que podem variar em tamanho e formato, com tolerâncias estreitas e baixa retração de secagem (Reed, 1995 e Barba, Feliu, García et al., 1997). Os revestimentos cerâmicos são produzidos pela compactação uniaxial do atomizado em um molde rígido, sendo a pressão aplicada através de um pistão. Utiliza-se entre 5 e 10% de umidade (prensagem semi-seca) no material de alimentação. As etapas do processo são o preenchimento do molde, a compactação/conformação e a ejeção.

A matriz, normalmente produzida em aço de alta dureza e resistente à abrasão, é preenchida com o atomizado até um volume definido pelo alimentador. O pistão ou punção aplica uma pré-pressão, inferior à de compactação, para retirar parte do ar retido entre os grânulos. Esta pré-pressão é aliviada e, então, aplica-se a pressão de

compactação para a obtenção da densificação desejada, dependente do material, do atrito partícula/partícula, partícula/paredes do molde e da relação entre a altura e a base da matriz. O biscoito é ejetado do molde e está pronto para a secagem.

Uma prensagem eficiente é obtida quando o molde é ocupado uniformemente, a compactação produz um corpo denso e homogêneo e a ejeção ocorre sem surgimento de defeitos no biscoito.

O material dentro da matriz, na compactação, é deformado pela aplicação da pressão, formando um corpo coeso. O comportamento dos grânulos nesta etapa (Figura 2) pode ser dividido em três estágios, analisados em função dos aumentos da pressão e densidade do compactado:

- estágio I, onde ocorre escoamento e rearranjo dos grânulos, sem fratura destes. A densidade inicial aumenta pouco e os interstícios entre os grânulos são muito maiores que a média de poros dentro dos grânulos.
- estágio II, predominam a deformação e fratura dos grânulos. A maior densificação ocorre aqui, através da redução do volume intersticial. A presença de aditivos afeta de forma nítida esta densificação: ligante em excesso ou pouco plastificante dificultam a deformação, tornando necessário o uso de pressões maiores. As interfaces entre os grânulos começam a ser eliminadas, e a deformação sofrida é parcialmente elástica.
- estágio III, predominando a deformação dos poros e o desaparecimento dos grânulos, isto é, suas superfícies não são mais distinguíveis. Ocorre pelo escorregamento e rearranjo das partículas para uma configuração mais densa. Permanece, entretanto, parte da porosidade original dos interstícios do preenchimento.

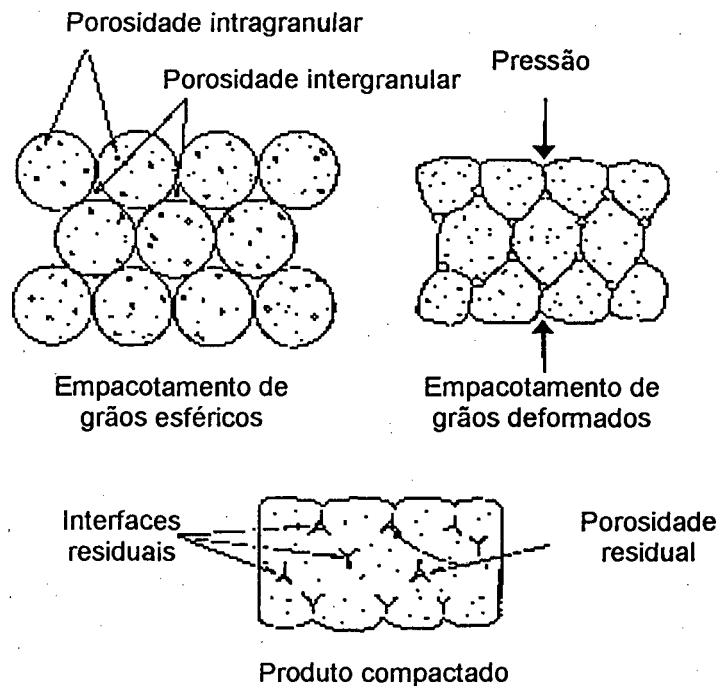


Figura 2: Estágios da compactação (Reed, 1995)

Os aditivos de processo (ligantes e plastificantes) são muito importantes na compactação. A transmissão da pressão aplicada pela punção ao atomizado depende do contato entre as partículas, da capacidade de movimentação (escorregamento) destas e do atrito com as paredes do molde. Na produção de revestimentos cerâmicos, a umidade do atomizado atua como plastificante para as partículas de argilominerais, permitindo o cisalhamento destas sob a aplicação da pressão.

Durante a ejeção do biscoito, a energia elástica armazenada principalmente nos estágios II e III da compactação é aliviada com a saída do produto do molde. Este sofre alterações dimensionais dilatando-se, num efeito denominado recuperação elástica ou "springback", que deve ser o suficiente apenas para que o biscoito solte-se do fundo do estampo. A presença excessiva de aditivos orgânicos produz um alto valor de recuperação elástica, podendo ocasionar laminação e defeitos no compacto.

2.1.4 Secagem

A secagem é a primeira etapa do tratamento térmico aplicado no produto cerâmico. Tem como objetivo diminuir a quantidade de água presente no biscoito,

eliminar parte dos aditivos empregados no processamento e aumentar a resistência antes da queima. Por ser um processo de engenharia, deve ser rápida para se tornar econômica. Ao mesmo tempo, ela não deve ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas e empenamento, decorrentes das variações de volume. O projeto de um processo eficiente de secagem exige o conhecimento da distribuição do líquido no interior do produto e, também, da cinética que rege a movimentação dos líquidos (Van Vlack, 1973).

A água, necessária para a plasticidade do atomizado na prensagem, está distribuída em quatro maneiras diferentes no material: interpartículas, nos poros, adsorvida e no reticulado. Com o aquecimento, parte desta água ferve e evapora. Enquanto líquida, seu movimento ocorre entre as partículas em direção à superfície da peça ou aos meniscos, onde ocorre a evaporação e transporte do vapor gerado.

Para melhor compreensão do processo, a distribuição do líquido e seu movimento no interior da peça devem ser analisados.

Inicialmente, têm-se um período com velocidade de secagem crescente, seguido de um período com velocidade alta e constante (ponto A até ponto B, Figura 3). Neste intervalo, existe no material uma distribuição contínua de líquido envolvendo as partículas e a evaporação ocorre pela superfície da peça.

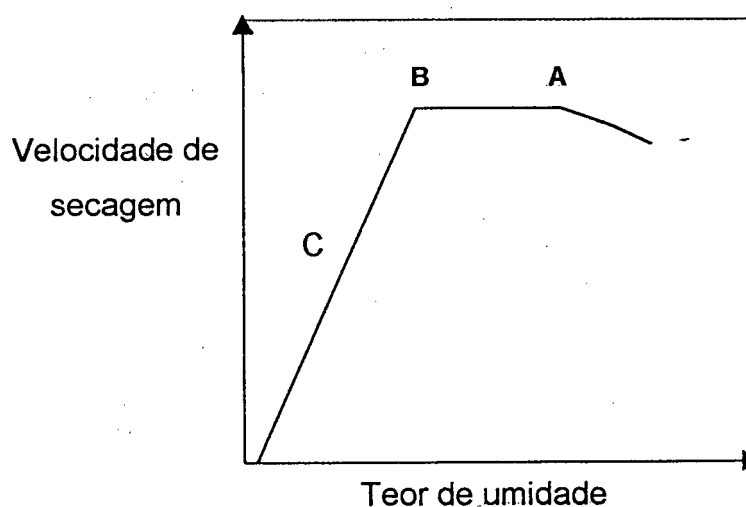


Figura 3: Velocidade de secagem em função da umidade (adaptado de Barba, Feliu, García et al., 1997)

A partir de B, denominado ponto crítico, a taxa de secagem diminui continuamente. A evaporação passa a ocorrer nos meniscos do líquido nos poros mais rapidamente do que o líquido é transportado até estes. Com isso, a superfície de evaporação segue em direção ao interior do material (segmento C), onde os poros maiores secam mais rapidamente e finalmente os menores são esvaziados. Como o raio de curvatura do menisco diminui nos poros menores, é necessária uma energia maior para a evaporação, o que explica a diminuição da velocidade de secagem.

Através da Figura 4, é representada a distribuição da água entre as partículas cerâmicas nos pontos correspondentes a A, B e C da Figura 3. A pouca água interpartículas presente em um revestimento cerâmico conformado por prensagem (Fig. 4 a) é responsável pela baixa retração de secagem. Esta água se apresenta como filmes de cerca de $5\ \mu\text{m}$ envolvendo as partículas, e ao ser removida possibilita o movimento destas. Durante o período de velocidade de secagem constante, o volume de água interpartículas evaporado é igual ao volume de retração da peça, para que a interface vapor-líquido (menisco) permaneça na superfície do corpo. Esta retração é causada principalmente por pressão capilar, onde o líquido tende a "cobrir" a formação da interface sólido-vapor (de maior energia) aproximando as partículas, e por pressão osmótica, originada dos gradientes de concentração de umidade, eletrólitos e sais solúveis. Quando toda esta água é retirada, o biscoito deixa de apresentar um aspecto úmido e passa para seco (Fig. 4 b).

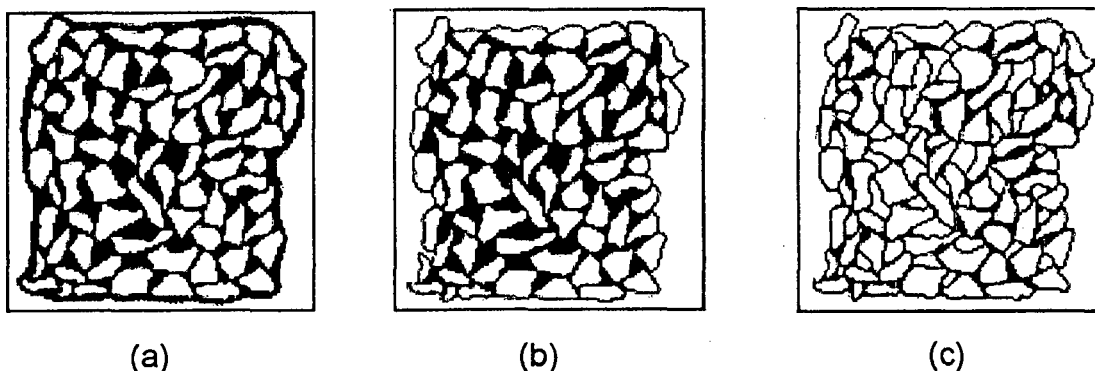


Figura 4: Distribuição da água entre as partículas na secagem

Admitindo-se que a umidade seja homogênea em todo o corpo cerâmico, a velocidade de secagem diminui a partir do ponto crítico. A água dos poros presente entre as partículas (intersticial) é então evaporada e os meniscos penetram em direção ao interior da peça (Fig. 4 c). A secagem passa a ser cada vez mais lenta, sendo necessária uma energia crescente para a evaporação da água remanescente nos poros e interstícios menores. A superfície da peça (mais seca) passa a apresentar uma temperatura maior que a do interior ainda úmido, causando o surgimento de retrações diferenciais e tensões internas. A posição do ponto crítico (isto é, conteúdo de água no qual a evaporação pela superfície livre não é mais possível) pode variar de 20% para uma argila plástica a 4% para uma não-plástica (Morelli, 1995).

Após a saída da água dos poros, permanecem a água adsorvida e a do reticulado, ambas presentes no material em camadas com espessuras da ordem de moléculas, que são removidas pela manutenção do material em temperaturas superiores à de ebulição do líquido. A primeira está ligada às partículas por forças de van der Waals, e sua presença é significativa quando a distribuição do tamanho de partículas apresenta alta fração de finos. Já a água do reticulado se encontra presente em interstícios do reticulado cristalino de certas fases (principalmente montmorilonita).

Na produção de azulejos, a secagem é normalmente feita em secadores túneis, equipamentos que permitem um controle da temperatura ao longo de sua extensão. Na prática, a situação encontrada é de um rápido aquecimento sob atmosfera com relativamente baixa umidade. Os gradientes de umidade entre a superfície e o interior da peça promovem o desenvolvimento de retrações e tensões diferenciais. O ponto crítico é atingido inicialmente pela superfície, que cessa a retração, mas o interior da peça continua a retrair, sendo impedido pela superfície já seca. Quando as tensões de retração excedem a tensão de ruptura da superfície da peça, surgem trincas e fissuras. Embora pouco utilizado, o controle da umidade no secador pode reduzir a maior parte dos defeitos de secagem.

O aquecimento é normalmente conduzido em temperatura crescente a partir da ambiente até cerca de 150°C, com um patamar pouco abaixo da temperatura de ebulição da água e outro na temperatura máxima. O resfriamento inicial ocorre dentro do secador e os teores finais de umidade situam-se próximos a 1 %. Após a secagem, o produto cerâmico deve permanecer um tempo em "maturação", de forma a

homogeneizar a umidade das peças, após o que encontra-se pronto para a esmaltação.

A resistência mecânica adquirida pelo biscoito deve ser suficiente para o seu manuseio antes da queima, e o teor de argilominerais presentes na formulação influencia diretamente esta propriedade. Características como capacidade de troca iônica, dimensões coloidais e partículas em forma de placas conferem aos argilominerais uma grande superfície com ligações insatisfeitas. Como após a prensagem a área de contato entre as partículas (plásticas e não-plásticas) é muito grande, surgem entre elas ligações iônicas e de van der Waals, originando assim um corpo coeso.

2.1.5 Esmaltação

Os esmaltes ou vidrados são utilizados em praticamente todos os revestimentos cerâmicos porosos. Constituem-se de uma fina camada vítrea à base de silicatos fortemente aderida ao suporte (biscoito). Seus objetivos são melhorar as características estéticas, produzir uma superfície não absorvente e resistente à abrasão e ao ataque químico na superfície a ser exposta da peça.

Sua composição inclui os óxidos formadores da rede ou vitrificantes (geralmente óxido de silício), os modificadores ou fundentes, como óxidos alcalinos, alcalino-terrosos e de metais de transição, e os estabilizantes, cuja função é diminuir a solubilidade em água dos vidros formados apenas por óxidos vitrificantes e fundentes.

Na produção de monoporosas, a temperatura de fusão do vidrado deve ser igual ou inferior à temperatura em que o biscoito sinterizará. Há uma alta reatividade na interface vidrado/suporte, sendo necessária a utilização do engobe, aplicado sobre o suporte antes da aplicação do vidrado. Possuindo características intermediárias, auxilia a formação desta interface.

O esmalte obtido deve ser resistente química e fisicamente e estar sob uma leve tensão compressiva aplicada pelo suporte, evitando a esfoliação, o gretamento e o crescimento de trincas. Este estado de tensão surge quando o coeficiente dilatométrico do vidrado é pouco menor que o do suporte. A viscosidade e a molhabilidade do vidro

fundido são determinantes para permitir, durante a queima, o desprendimento do ar e dos gases gerados, além de um recobrimento liso, uniforme e não-poroso da peça.

A aplicação do vidrado é feita sob cascata, onde uma suspensão concentrada é depositada sobre o suporte. O processo fornece homogeneidade de espessura e superfície suave, permitindo a aplicação de desenhos e texturas.

2.1.6 Queima

A queima tem como objetivo principal desenvolver a microestrutura necessária para as propriedades desejadas ao produto final. É o estágio no qual ocorrem as principais alterações no material: reações de queima de matéria orgânica, de decomposição e oxidação, transformações de fases, formação de fase vítrea e densificação.

O processo visa a agregar as partículas cerâmicas e produzir uma peça coesa e resistente, principalmente através da dissolução e reação de alguns de seus minerais formando fase vítrea. Alterações como retração, densificação e redução da porosidade e superfície específica total ocorrem na queima.

Uma formulação típica para revestimentos porosos possui argilominerais, feldspatos, quartzo e calcários como fases mineralógicas dominantes, que ao longo do aquecimento (exceto o quartzo) tendem a reagir ou se dissolver formando novas fases cristalinas e não-cristalinas. Os fenômenos ocorridos no processo podem ser divididos em três estágios: reações pré-sinterização, sinterização e resfriamento (Reed, 1995).

A pré-sinterização é aceita como o aquecimento desde a temperatura inicial até uma temperatura entre metade e dois terços da temperatura de fusão do material. Em revestimentos cerâmicos, neste estágio ocorrem a eliminação da água remanescente da secagem e reabsorvida da umidade do ar, a decomposição e queima dos aditivos de processamento e matéria orgânica presente nas matérias-primas, desidroxilação dos argilominerais, inversão do quartzo α para β e decomposição dos carbonatos. Com exceção da inversão do quartzo, todas estas reações acontecem com formação de fase gasosa e conseqüente aumento na pressão interna, capaz de causar uma pequena expansão do biscoito. É desejável então que a taxa de aquecimento seja menor nas temperaturas de grande evolução gasosa e que o biscoito possua uma

porosidade adequada que permita o escape dos gases sem comprometer a sinterização.

Os mecanismos de sinterização são efetivos a partir de temperaturas entre metade e dois terços da temperatura de fusão do material, condição necessária para as reações no estado sólido, difusão atômica e fluxo viscoso da fase líquida formada. A força motriz do processo é principalmente a redução da energia livre de Gibbs da superfície das partículas, e a presença de partículas finas na formulação após moagem aliada à presença de argilominerais favorecem a cinética da sinterização. O uso de materiais fundentes, por sua vez, auxilia na sinterização promovendo o fluxo viscoso através da formação de fase vítrea.

A sinterização por fase líquida dos revestimentos cerâmicos é fortemente afetada pela energia térmica transferida ao material, havendo uma equivalência entre temperatura alta em tempo curto e vice-versa. Na prática, o equilíbrio previsto pelos diagramas de fases para uma dada formulação nunca é alcançado durante uma queima normal, porque as taxas de difusão são baixas e as diferenças de energia livre são pequenas entre as fases presentes (Kingery, Bowen e Uhlmann, 1976).

As alterações que conduzem à densificação da peça ocorrem através das seguintes etapas:

- i) os argilominerais, após a desidroxilação, transformam-se principalmente em fase vítrea e espinélio, que com o aquecimento forma cristais de mulita e mais fase vítrea. O líquido começa a preencher os poros maiores e a recobrir as partículas, que adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem em um empacotamento mais denso;
- ii) surgem camadas de dissolução na superfície das partículas de feldspato, que em contato com as fases formadas a partir dos argilominerais reagem formando mulita e fase vítrea. A difusão atômica nos contornos de grão e em seu interior aproxima o centro das partículas pela transferência de material para os pontos de contato, ocorrendo a formação de um "pescoço". Os gases que se encontram nos poros e interstícios menores são deslocados pelo líquido e tendem a sair do material;
- iii) os poros interconectados restantes coalescem, aproximando-se de uma forma esférica. A retração cessa e o mecanismo dominante passa a ser o crescimento de grão, com perda de propriedades mecânicas.

Para os vidrados (monoqueima ou biqueima), a sinterização deve fundir as partículas, lhes conferir uma viscosidade que permita a saída dos gases formados ou retido nos poros e densificar a camada depositada. Uma molhabilidade adequada do suporte pelo vidrado ou o uso de engobe favorece as reações na interface aumentando a coesão.

O resfriamento dos revestimentos é feito com diferentes taxas ao longo do processo. Inicialmente, a velocidade pode ser alta até cerca de 650°C, pois a presença de fase vítrea tanto no suporte como no esmalte permite certa mobilidade no material. Após esta faixa, diminui-se a taxa de resfriamento visando a manter os menores gradientes térmicos possíveis no interior da peça. Como a inversão do quartzo β para α a cerca de 574°C acontece acompanhada de redução de volume, gradientes de contração entre os grãos de quartzo e a matriz e entre regiões já retraídas e outras não, geram tensões que podem ser suficientes para a nucleação de microtrincas. Com taxas menores de resfriamento, os gradientes térmicos são minimizados e as transformações mais homogêneas.

Após a temperatura de inversão do quartzo, é adotada uma taxa moderada de resfriamento até a saída das peças do forno.

Os fornos utilizados para a queima são do tipo túnel, econômicos para grande volume de produção. As peças são movimentadas sobre rolos refratários através do forno, composto de vários módulos com temperatura controlada. Os elementos de aquecimento convencionais são elétricos ou a gás (maçaricos) dispostos acima e abaixo dos rolos, havendo possibilidade apenas parcial de controle da atmosfera em consequência do forno ser aberto.

Nos processos de monoqueima, obtém-se o produto acabado após a saída do forno. Em processos com uma segunda ou mesmo terceira queima, são feitas novas aplicações de vidrado e as queimas seguintes ocorrem a temperaturas menores para fundi-lo.

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Vários requisitos devem ser satisfeitos pelas matérias-primas empregadas em uma formulação cerâmica para que esta seja adequada ao processamento. A condição ideal para a conformação é alcançada através da mesma fórmula utilizada durante séculos na fabricação de produtos cerâmicos de quartzo, feldspato e argila (cerâmica triaxial) e que se mantém atual até hoje. Devem estar presentes partículas que possam adquirir plasticidade quando em presença com água para que a conformação seja possível (argilas), mantendo a resistência do material até a queima e, também, partículas que não desenvolvam esta plasticidade para garantir a rigidez da peça e/ou permitir o uso de temperaturas menores na queima (quartzo e feldspatos). Esta é a primeira distinção entre as matérias-primas, ou melhor, entre as fases mineralógicas necessárias à produção: plásticas e não-plásticas. Devido à enorme diversidade de combinação de fases mineralógicas encontradas nas matérias-primas naturais, optou-se pela caracterização destas através da sua fase (ou fases) majoritária(s).

As principais fases encontradas nas matérias-primas para monoporosas são, segundo Billi, Zani, Di Primio et al. (1996), caulinita, illita, feldspatos de potássio e sódio, calcita, magnesita e quartzo; na indústria nacional, porém, a magnesita é freqüentemente substituída pela dolomita. Estas fases serão brevemente descritas, com maior ênfase naquelas utilizadas neste trabalho.

2.2.1 Matérias-primas plásticas

São aquelas que, se hidratadas, permitem movimento entre suas partículas quando submetidas a esforços mecânicos. A deformação sofrida pelo material é permanente, isto é, há deformação plástica e a forma original não é recuperada quando cessa o esforço aplicado. Para tal, devem apresentar certa carga na superfície das partículas permitindo a formação de uma camada de hidratação, aderida por forças eletrostáticas. A espessura destas camadas depende dos íons trocáveis existentes e da densidade de carga superficial das partículas. Os principais minerais que apresentam este comportamento são os argilominerais.

Segundo Moore e Reynolds (1989), os minerais argilosos são silicatos de alumínio hidratados e são classificados como filossilicatos, ou silicatos em camadas. Há uma considerável variação nas propriedades químicas e físicas dentro desta família de minerais, mas a maioria têm em comum uma morfologia em placas e perfeita clivagem no plano (001), consequência da estrutura atômica em camadas.

Os silicatos em camadas considerados aqui contêm folhas tetraédricas bidimensionais de composição T_2O_5 (T é um cátion tetraédrico, normalmente Si, Al ou Fe^{+3}), em que cada tetraedro individual está ligado com o tetraedro vizinho por compartilhamento de três de seus vértices (os oxigênios basais) para formar um padrão hexagonal em rede (Fig. 5).

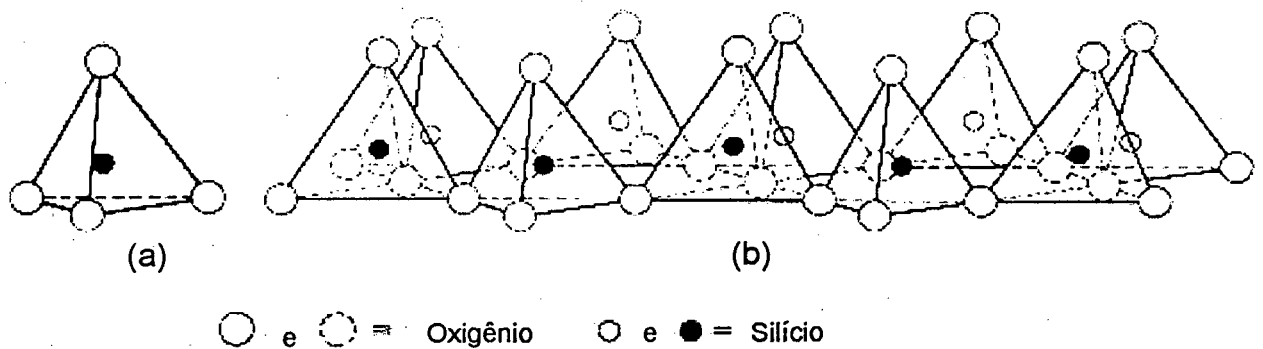


Figura 5: Unidade tetraédrica de sílica (a) individual e (b) em arranjo hexagonal (Grim, 1962)

O último vértice do tetraedro (o oxigênio apical) aponta em uma direção normal à folha e ao mesmo tempo faz parte da folha octaédrica imediatamente adjacente em que os octaedros individuais estão ligados lateralmente por compartilhamento de seus vértices (Fig. 6).

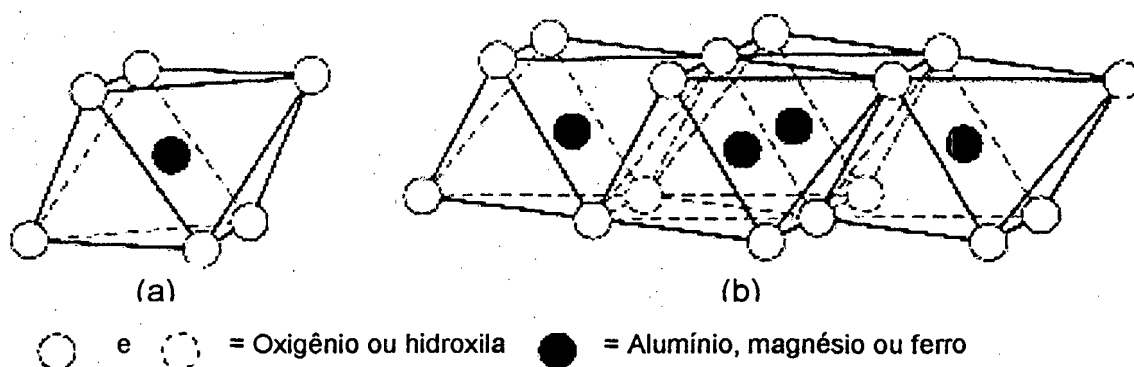


Figura 6: Unidades octaédricas (a) individual e (b) em estrutura em camadas (Grim, 1962)

O plano comum de junção entre as folhas tetraédricas e octaédricas consiste nos oxigênios apicais e nos grupos OH não-compartilhados que situam-se no centro de cada anel hexagonal de tetraedros à mesma altura no eixo z que os oxigênios apicais. Átomos de flúor podem substituir as hidroxilas em alguns casos. Os cátions octaédricos normalmente são Mg, Al, Fe^{+2} e Fe^{+3} , mas outros cátions de tamanho médio como os dos átomos de Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn também ocorrem em alguns tipos (Brindley e Brown, 1984). A combinação de uma ou mais unidade estrutural tetraédrica com uma ou mais unidade octaédrica, que pode se repetir regularmente em uma direção, dá origem às diversas equidistâncias reticulares de cerca de 7, 10 e 14 Å dos minerais argilosos e dos filossilicatos em geral (Ravaglioli, Fiori e Fabbri, 1989).

Os argilominerais apresentam equilíbrio de cargas na superfície das partículas, pequeno tamanho (na ordem de μm), elevada área superficial e morfologia em placas. Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1976), as argilas cumprem duas importantes funções nos corpos cerâmicos. Primeiro, sua plasticidade característica é básica para muitos dos processos de conformação comumente usados: a capacidade de composições argila-água serem conformadas e manterem seu formato e resistência durante a secagem e a queima é única. Segundo, elas fundem em um amplo intervalo de temperatura, dependendo da composição, de modo a se tornarem densas e resistentes sem perder seu formato em temperaturas economicamente viáveis.

- Caulinita

Formada pela ação do intemperismo ou por alteração hidrotérmica principalmente sobre feldspatos (Moore e Reynolds, 1989), é constituída de uma camada de octaedros $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ e uma de tetraedros SiO_4 . Apresenta partículas na forma de placas hexagonais, menores que 5 μm . A fórmula estrutural é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e sua composição em massa é de 46,55 % de SiO_2 , 39,49 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O . Adquire média plasticidade quando misturada com água e é facilmente encontrada na natureza, sendo o principal argilomineral de emprego na indústria de revestimentos.

A estrutura da caulinita é representada esquematicamente na Figura 7, mostrando-se o espaçamento de 7,14 Å entre os planos (001), característicos aos raios-X.

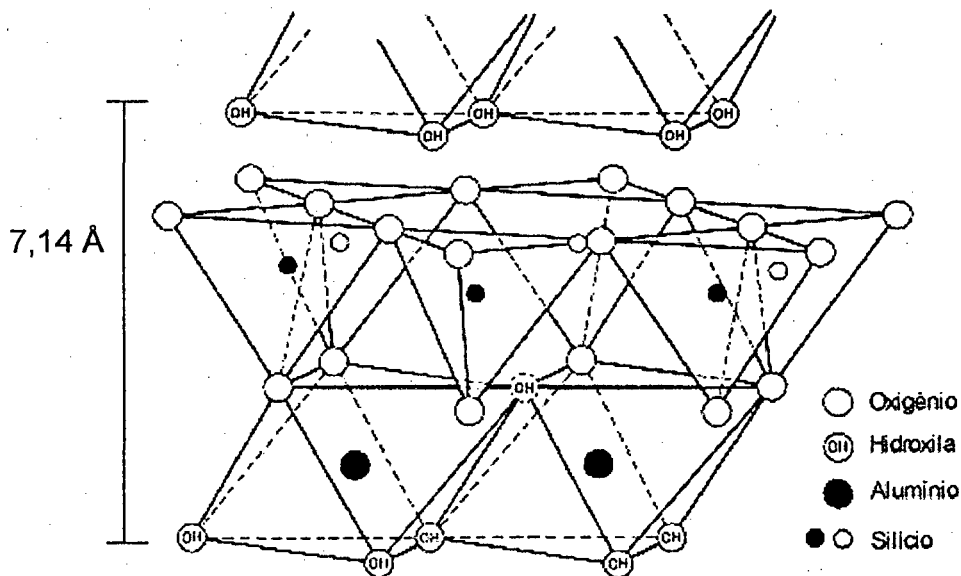


Figura 7: Diagrama da estrutura em camadas da caulinita (Grim, 1962)

Um comportamento térmico genérico dos argilominerais do grupo da caulinita (caulinita, nacrita, diquita e haloisita) registrado em um aparelho de análise térmica diferencial (ATD) é apresentado na Figura 8.

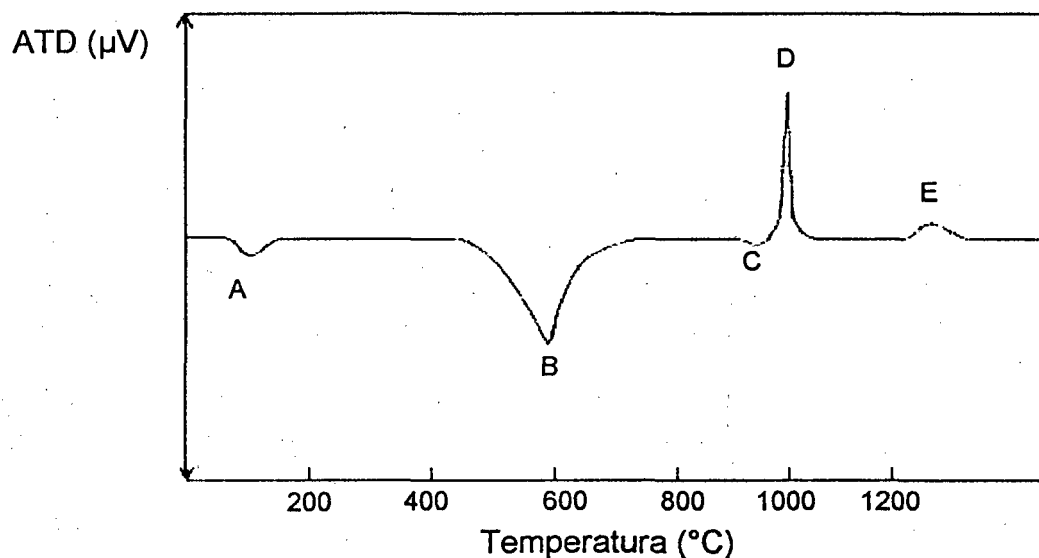
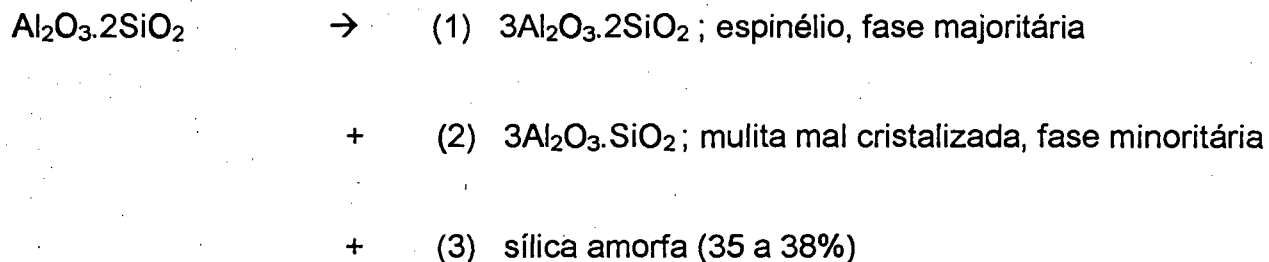


Figura 8: Análise térmica diferencial do grupo da caulinita, genérica (Mackenzie, 1957)

No caso da caulinita, ao ser aquecida, sofre perda da água presente entre as partículas (adsorvida fisicamente), notada pelo pico endotérmico A entre 100 e 200 °C. Não passa por nenhuma transformação até cerca de 470 °C, quando tem início a desidroxilação do material com a saída da água estrutural (pico B, endotérmico), com uma perda de massa de 13,96 %. A caulinita transforma-se em metacaulinita, fase metaestável e com simetria relativa apenas no plano x-y, apresentando-se amorfa aos raios-X. Quando a caulinita apresenta alta cristalinidade e esteve sujeita a reidratação após a desidroxilação, surge um pequeno pico endotérmico C. Em torno de 950 °C a metacaulinita produz uma reação exotérmica evidenciada pelo pico D, onde inicia-se a formação de espinélio, mulita e fase amorfa. Segundo Chakraborty e Ghosh (1978), a reação de decomposição da metacaulinita ocorre a partir de 980°C, de acordo com as reações a seguir:



O pico E, exotérmico, ocorre entre 1050 e 1250 °C, correspondendo à formação de mulita primária a partir da decomposição do espinélio e secundária a partir da fase amorfa.

O emprego da caulinita nas formulações se deve ao lento amolecimento que sofre acima de 950°C, sendo considerada um argilomineral refratário. A sinterização inicia-se e a fase vítrea formada a seguir possui uma diminuição gradual da viscosidade com o aumento da temperatura até aproximadamente 1200°C, mantendo a retração de queima e redução da porosidade praticamente lineares.

- Ilita

Com estrutura complexa, $\text{K}_y\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}$ com y entre 0,5 e 0,75, a ilita não é facilmente representada por uma fórmula estrutural simples e estequiométrica. Seus íons silício são sempre parcialmente substituídos por alumínio, o que permite a entrada de um íon potássio entre as camadas tetraédricas de duas unidades adjacentes, no centro dos hexágonos. A mica muscovita, a hidromica e a montmorilonita apresentam a mesma representação, variando a substituição do Si^{+4} e conseqüentemente a quantidade de K^+ presente.

A composição mássica média de uma ilita, segundo Ravaglioli, Fiori e Fabbri (1989), contém 8,14% de K_2O , 35,25% de Al_2O_3 , 51,94% de SiO_2 e 4,67% de H_2O , onde o valor de y da fórmula estrutural é 2/3.

Sua estrutura (Fig. 9) é semelhante à da muscovita, com espaçamento de 10,1 Å entre os planos (001).

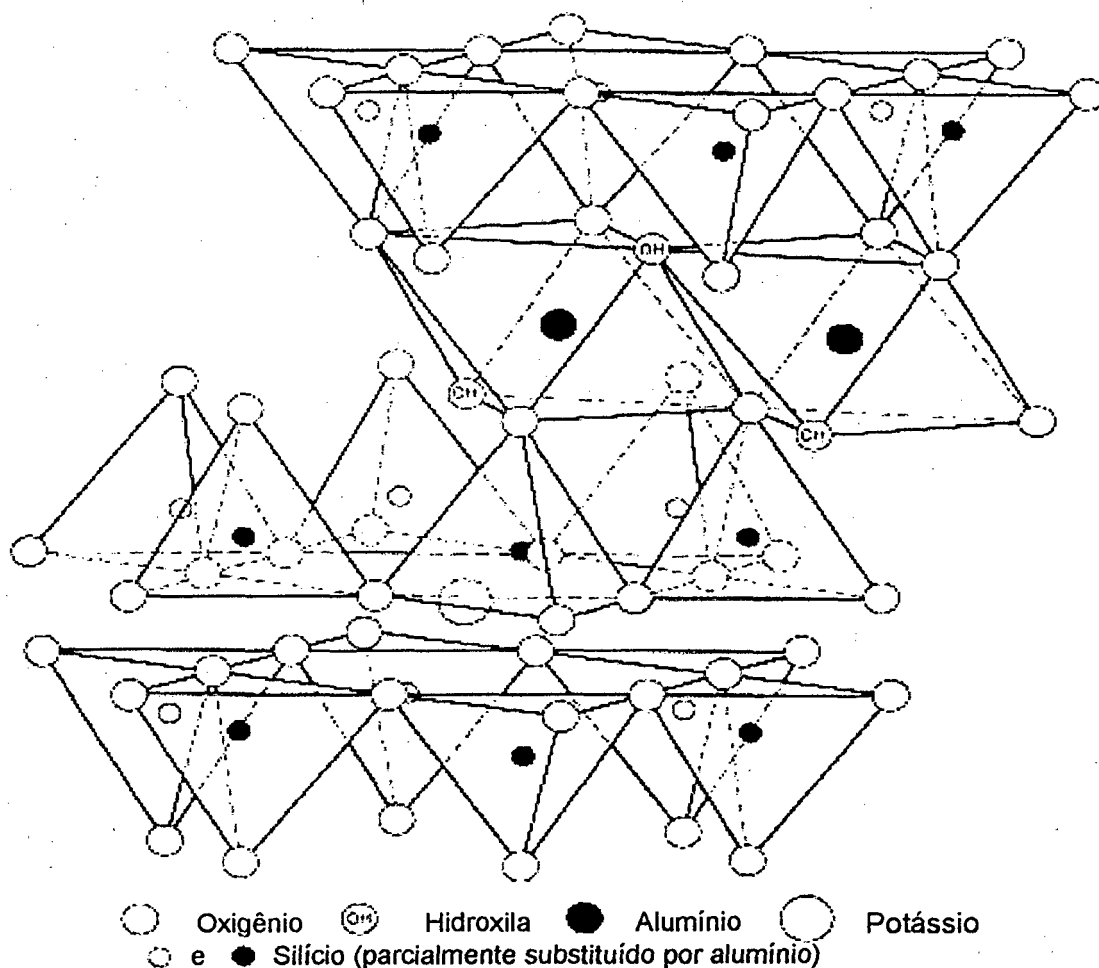


Figura 9: Diagrama da estrutura da ilita (Grim, 1962)

O comportamento no aquecimento, apresentado na Figura 10, é descrito a seguir. O pico A (endotérmico) a cerca de 130 °C corresponde à perda de água interpartículas. Entre 450 e 550 °C há a maior parte da desidroxilação da ilita (pico B, endotérmico), que continua até a sua fusão. O pico endotérmico C entre 800 e 850 °C evidencia uma rápida consolidação estrutural, que é seguida de um pico exotérmico D a 900 °C relativo à formação de espinélio, alumina α e, ocasionalmente, hematita (Barba, Feliu, García et al., 1997). O início da fusão da ilita ocorre próximo a 1050 °C,

com aumento da fase líquida, dissolvendo as fases cristalinas e posteriormente reagindo com a sílica, formando mulita.

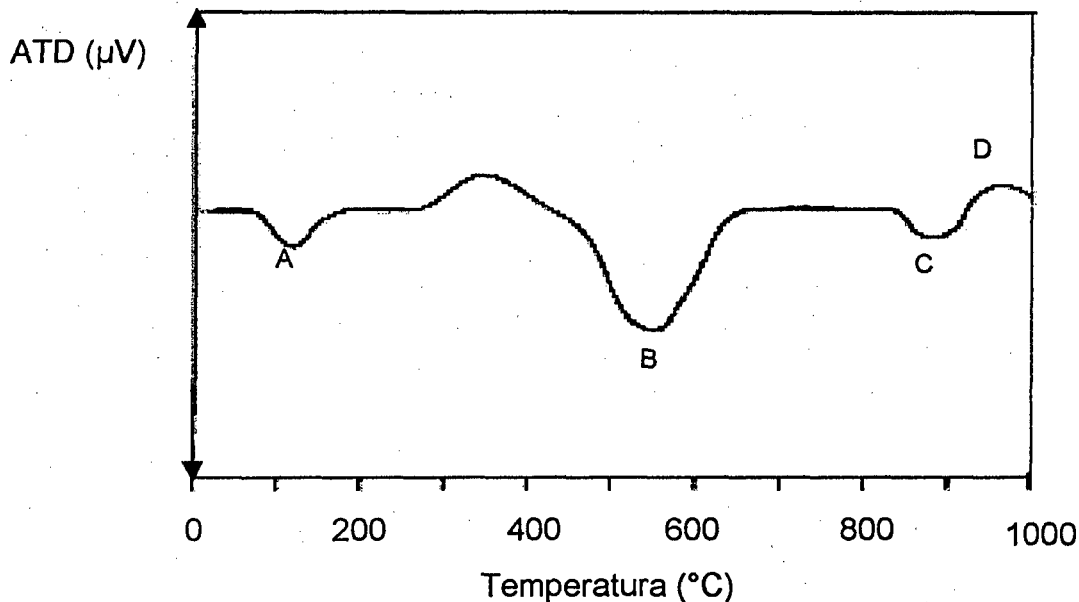


Figura 10: Curva de ATD de uma ilita (Barba, Feliu, García et al., 1997)

A sinterização da ilita, iniciada a partir de 800°C, possibilita a utilização de temperaturas de queima do produto menores que as relativas à caulinita. Porém, a rápida formação de fase vítrea (cuja viscosidade diminui bruscamente com o aumento da temperatura) conduz a um estreito intervalo de queima.

- Montmorilonita

Pertencente ao grupo da esmectita, a montmorilonita é constituída de duas folhas tetraédricas com os vértices voltados para uma folha octaédrica intermediária. A composição teórica é $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (n\text{H}_2\text{O})$, mas sempre há substituição do silício por alumínio ou fósforo e do alumínio por magnésio, ferro, zinco, níquel ou lítio. A ocorrência natural é na forma de partículas muito menores que as da ilita e da caulinita (Grim, 1962). Esta configuração de empilhamento, onde os oxigênios de uma camada são adjacentes aos da seguinte, é mantida pela apenas pela fraca força de ligação

existente. Como consequência, apresentam uma excelente clivagem e espaço suficiente para a presença de água e cátions metálicos trocáveis entre as camadas.

Quando aquecida, perde a água intercamadas e a de hidratação dos íons adsorvidos entre 150 e 260°C. A desidroxilação acontece de 700 a 800°C, de acordo com os íons trocáveis presentes, mas a estrutura continua ordenada (cristalina) até 850°C. Nesta temperatura, tem início a formação de fase vítrea com posterior cristalização de espinélio e hematita a 950°C. Amolece a partir de 1050°C, com formação de cristais de mulita (Barba, Feliu, García et al., 1997).

2.2.2 Matérias-primas não-plásticas

Algumas propriedades dos revestimentos cerâmicos não são obtidas apenas com o uso de argilominerais. O controle da porosidade, da estabilidade dimensional, da refratariedade, do coeficiente de dilatação térmica linear e da cinética da evolução das fases formadas na queima dependem também de materiais como feldspatos, calcários, quartzo e outros.

As matérias-primas não-plásticas influenciam de forma determinante o comportamento do produto cerâmico em várias etapas do processamento. Com dureza maior que as argilas (com exceção para o talco), possuem partículas maiores que estas ao final da moagem. Assim, aumentam a densificação de compactação na prensagem, permitindo um melhor empacotamento das partículas no estágio III da compactação (ver 2.1.3). Diminuem o teor de umidade crítica na secagem, tornando o processo mais rápido e seguro, com uma menor retração da peça. São também as principais portadoras de átomos de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, que permitem a formação de fases vítreas e cristalinas adequadas na queima, a temperaturas economicamente viáveis.

- Feldspatos

São silicatos em rede formados por grupos tetraédricos (SiO_4 e Al_2O_3) ligados tridimensionalmente por compartilhamento dos oxigênios com os grupos tetraédricos adjacentes. Podem ser divididos em dois grupos principais: os alcalinos, variando em

composição entre KAlSi_3O_8 (com os polimorfos ortoclásio e microclino) e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita), e os plagioclásios, de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita) (Brindley e Brown, 1984). As composições dos feldspatos nos extremos dos grupos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição teórica em óxidos dos feldspatos, percentual em massa

Feldspato	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	CaO (%)
Albita	19,44	68,74	11,82	-	-
Microclino/ortoclásio	18,32	64,76	-	16,92	-
Anortita	36,60	43,30	-	-	20,10

Utilizados como fundentes pela indústria de revestimentos, não sofrem transformações de fase ou estado abaixo de 1000°C . Devido aos seus menores pontos de fusão, a albita e o microclino ou ortoclásio são mais utilizados do que a anortita, que se funde rapidamente apenas a $1540\text{-}1550^\circ\text{C}$. Segundo Barba, Feliu, García et al. (1997), a albita funde congruentemente a 1090°C , formando uma fase vítrea de viscosidade mais baixa que a surgida a partir do ortoclásio. Este funde incongruentemente a 1180°C , transformando-se em leucita (KAlSi_2O_6) e em um vidro silicoso de alta viscosidade, proporcionando um grande intervalo de queima.

Em uma formulação para revestimentos, o uso de feldspatos sódico e potássico finamente moídos pode formar uma fase vítrea com viscosidade menor que a da albita, a temperaturas ainda mais baixas.

- Carbonatos

Encontrados principalmente em rochas sedimentares, possuem estrutura romboédrica com o grupo CO_3^{2-} fortemente ligado em um arranjo triangular planar. Os cátions podem ser o Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} e Mn^{+2} .

Para a produção de revestimentos porosos, os carbonatos com maior interesse tecnológico são a calcita, CaCO_3 , contendo (em massa) 56,03% de CaO e 43,97% de CO_2 e a dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, com 21,15% de MgO , 31,24% de CaO e 47,61% de CO_2 . Na dolomita, a proporção cálcio-magnésio é ligeiramente diferente de 1:1.

O comportamento térmico destes carbonatos, ilustrado por uma análise térmica diferencial na Figura 11, se mantém inalterado até cerca de 730°C. Nesta temperatura, há a decomposição do $MgCO_3$ da dolomita (pico B) e, a aproximadamente 920°C, o $CaCO_3$ da calcita (pico A) e da dolomita (C) decompõe-se, sendo as três reações endotérmicas e acompanhadas de grande evolução de gases.

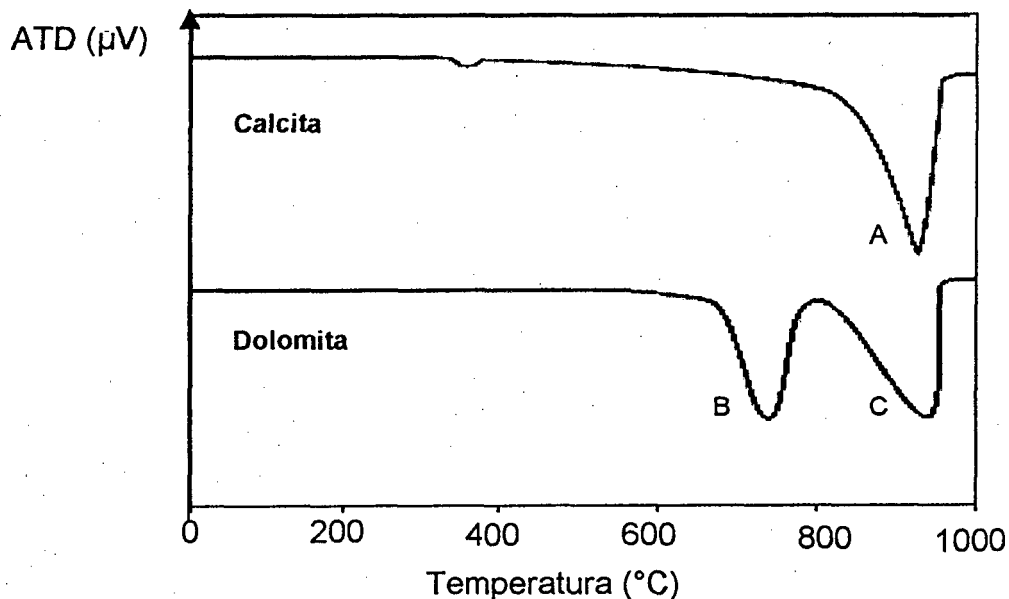


Figura 11: Curvas de ATD para calcita e dolomita (Barba, Feliu, García et al., 1997)

Os óxidos de cálcio e magnésio formados em uma formulação reagem com a sílica e a alumina surgidos da decomposição dos argilominerais e, a temperaturas mais altas, com os grãos finos de feldspato e quartzo. As fases cálcicas e cálcicas-magnésicas cristalizadas diminuem a presença de fases amorfas hidratáveis, minimizando problemas quanto à expansão por umidade do produto acabado. Assim, as massa contendo calcita ou dolomita queimadas até 1100°C apresentam grande intervalo de queima, elevada porosidade e baixa retração.

Entretanto, o retardo na evolução da fase vítrea devido à cristalização cessa com o aumento da temperatura acima de 1100°C pelo surgimento de vidros de baixa viscosidade, podendo causar deformação nas peças por redução do intervalo de queima.

- Talco

Apesar de ser um filossilicato (argilomineral), o talco, de fórmula teórica $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e composição (em massa) de 31,88 % de MgO, 63,37% de SiO_2 e 4,75% de H_2O , é considerado uma matéria-prima não-plástica pelos motivos descritos a seguir. Sua estrutura é composta de duas folhas tetraédricas de SiO_4 com os oxigênios apicais voltados para uma folha octaédrica intermediária com cátions Mg^{+2} no centro dos octaedros. A substituição dos cátions de coordenação ocorre com pouca intensidade, prevalecendo as ligações de van der Waals sobre as iônicas entre as camadas de silicatos. Desta forma, as camadas apresentam pouca ou nenhuma carga, com capacidade de troca de cátions igual a zero (Heystek, 1978), o que reduz a presença de moléculas polares como a água entre elas. Segundo Moore e Reynolds (1989), estas fracas ligações são provavelmente o motivo destes minerais serem suaves e untuosos, com excelente clivagem.

Ao ser aquecido, o talco sofre uma transformação entre 870 e 1050°C, com a desidroxilação de sua estrutura formando enstatita ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) e sílica amorfa (Mackenzie, 1957). Em uma formulação de revestimentos, a enstatita ou clinoenstatita formadas a partir do talco aumentam o coeficiente de dilatação térmica linear e diminuem a expansão por umidade do produto acabado. Junto à albita ou ortoclásio, o talco forma eutéticos com baixo ponto de fusão favorecendo a vitrificação do material. Tal como os carbonatos, diminui o intervalo de queima pela formação de fase vítrea com baixa viscosidade e baixo α a partir de 1150°C.

O talco também auxilia a compactação, exercendo uma ação lubrificante entre as partículas e entre o atomizado e as paredes do molde, minimizando os gradientes de densificação no corpo compactado e facilitando sua extração da matriz.

- Quartzo

Constituído de uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 , onde todo íon oxigênio é compartilhado por dois tetraedros adjacentes, o quartzo é uma das várias formas da sílica (SiO_2). Suas fortes ligações Si-O lhe conferem alta dureza e elevada estabilidade química, além de ser um dos minerais com maior pureza na composição química (Klein e Hurlbut, 1993).

O aquecimento do quartzo conduz a uma transformação polimórfica da fase α para a fase β a 573°C, embora alguns estudos sugiram a existência de uma fase intermediária estável entre 573 e 574,3°C. A 867°C, há a transição do quartzo β para a tridmita hexagonal (alta temperatura) e a 1470°C a forma termodinamicamente estável é a cristobalita β , que se funde a 1727°C (Heaney, 1994). As três formas mais comuns da sílica, quartzo, tridmita e cristobalita, apresentam fases cristalinas de baixa (α) e alta (β) temperatura. Porém, ao passo que as transformações reversíveis α - β acontecem quase instantaneamente por se tratarem de um rearranjo estrutural sem ruptura das ligações atômicas (reações de inversão ou deslocativas), as reações entre quartzo, tridmita e cristobalita são muito lentas, pois envolvem rupturas entre as ligações e rearranjo da estrutura tetraédrica (reações de conversão ou reconstitutivas). Assim, em uma queima rápida para monoporosas, as principais fases da sílica presentes são o quartzo de baixa e de alta temperatura.

O quartzo de uma formulação para monoporosas é proveniente das próprias matérias-primas utilizadas. Assim como os feldspatos, reduz a plasticidade da massa e diminui as retrações de secagem e de queima. É também o principal controlador do coeficiente de dilatação térmica linear do produto acabado, já que permanece praticamente inerte em temperaturas de queima inferiores a 1200°C (Chu, 1976; Kingery, 1978; Albero, Porcar, Fuentes et al., 1991 e Barba, Feliu, García et al., 1997), sendo o teor de quartzo presente após a queima não muito diferente do inicial.

No aquecimento de um revestimento cerâmico, a inversão do quartzo não acarreta conseqüências graves ao produto. As partículas ainda não estão consolidadas, e o fluxo viscoso e o desenvolvimento da fase vítrea na queima auxiliam no alívio das tensões geradas. Segundo Funk (1982), acima de 900°C (intervalo piroplástico), a fase vítrea impede que qualquer energia de deformação elástica seja armazenada na peça. Porém, no resfriamento, a inversão é sempre acompanhada de surgimento de trincas. O produto queimado já adquiriu a rigidez final e, na temperatura em que ocorre a inversão, a matriz cerâmica não apresenta mobilidade suficiente para acompanhar a retração do quartzo.

2.2.3 Aditivos de processamento e impurezas das matérias-primas

A estabilidade dimensional necessária nos produtos monoporosos é obtida mais facilmente quando a moagem das matérias-primas é realizada a úmido. Para aumentar a eficiência deste processo, é desejado que as partículas estejam individualizadas e homogeneamente dispersas na barbotina, condição alcançada com o uso de defloculantes, que auxiliam o controle do comportamento reológico da suspensão.

A prensagem é outra etapa do processamento em que às vezes é necessário o emprego de aditivos. Massas pouco plásticas desenvolvem facilmente gradientes de densidade na compactação, sendo estes minimizados com a adição de plastificantes. Quando o produto apresenta baixa resistência mecânica após a secagem, a coesão entre as partículas é melhor com uso de ligantes.

A eliminação dos aditivos é normalmente realizada na queima, onde estes devem volatilizar-se sem causar danos ao produto.

Dentre as impurezas normalmente associadas às matérias-primas, as mais importantes tecnologicamente são os óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4), os fosfatos, sulfatos, sulfetos e a matéria orgânica, dependente da vegetação associada com a jazida durante a sua formação e dos processos geológicos a que foi submetida.

Na queima do produto cerâmico, a matéria orgânica é oxidada causando um efeito exotérmico entre 300 e 500°C, e quando esta não se completa ocorre o defeito denominado coração negro (Barba, Feliu, García et al., 1997). Os sulfatos, sulfetos e fosfatos sofrem decomposição térmica acompanhadas de evolução gasosa, que podem ser danosas quando ocorrem em temperaturas onde a viscosidade do esmalte já não permite a saída das bolhas. Os óxidos de ferro, por sua vez, influenciam fortemente a viscosidade da fase vítrea e a coloração do produto queimado.

2.3 FORMULAÇÕES PARA MONOPOROSAS

Os minerais empregados em formulações para monoporosas foram abordados nos itens 2.2.1 e 2.2.2, dos quais os mais comuns na indústria nacional são caulinita, illita, calcita, dolomita, feldspatos sódico e potássico, talco e quartzo. As proporções entre as fases mineralógicas presentes na massa é a principal responsável pelas fases formadas na queima do revestimento, além das condições deste processo (rampa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de patamar) e do tamanho das partículas.

Fiori, Fabbri e Ravaglioli (1989) apresentaram algumas composições típicas de formulações para monoporosas, já aprovadas na produção e aqui representadas em óxidos de forma normalizada (os óxidos considerados sempre somam 100%) na Tabela 2 e em fases mineralógicas nas Tabelas 3 e 4. A Tabela 2 traz os valores do óxido de silício (formador de rede vítrea), de titânio mais alumínio (intermediários) e de ferro, magnésio, cálcio, sódio e potássio (fundentes) juntos.

Tabela 2: Percentual em massa normalizado para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; Fiori, Fabbri e Ravaglioli (1989)

Óxidos	Composição 1 (%)	Composição 2 (%)	Composição 3 (%)
SiO_2	67	60	56
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	15	18	16
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} +$	18	22	28
$\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$			

Na Tabela 3 encontram-se as fases cristalinas agrupadas da seguinte maneira: quartzo mais feldspatos, argilominerais (exceto clorita) e carbonatos mais óxidos de ferro, clorita e acessórios.

Tabela 3: Percentual em massa para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações quartzo + feldspatos / argilominerais (exceto clorita) / carbonatos + óxidos de ferro + clorita + acessórios; Fiori, Fabbri e Ravaglioli (1989)

Fases mineralógicas	Composição 1	Composição 2	Composição 3
	(%)	(%)	(%)
Quartzo + feldspatos	51	36	32
Argilominerais	28	35	33
Carbonatos + óxidos de ferro + clorita + acessórios	21	29	35

Finalmente, na Tabela 4 temos as fases separadas da seguinte maneira: quartzo, todos os argilominerais, e os fundentes (feldspatos, carbonatos e óxidos de ferro) mais acessórios.

Tabela 4: Percentual em massa para três composições típicas de monoporosas, baseado nas relações quartzo / argilominerais / feldspatos + carbonatos + óxidos de ferro + acessórios; Fiori, Fabbri e Ravaglioli (1989)

Fases mineralógicas	Composição 1	Composição 2	Composição 3
	(%)	(%)	(%)
Quartzo	38	26	24
Argilominerais	32	44	38
Feldspatos + carbonatos + óxidos de ferro + acessórios	30	30	38

A porosidade necessária ao material após a queima (>10%) pode ser obtida, de acordo com Benlloch, Navarro e Marquez (1978) com adições de carbonatos entre 14 e 19% em massa, que corresponderão a porosidades entre 14 e 19%. Segundo Segura (1995), a quantidade ideal de carbonatos está entre 10 e 16% para monoporosas, sendo que teores menores facilitam a expansão por umidade do produto acabado e teores maiores elevam excessivamente a sua porosidade.

Ravaglioli, Fiori e Fabbri (1989) comentam sobre o uso de talco em massas para monoporosas, citando como vantagens uma retração de queima linear, um grande intervalo de queima e uma evolução gasosa limitada e progressiva, permitindo queimas ultra-rápidas. Em massas contendo carbonatos e feldspatos como fundentes, o teor de talco pode variar entre 7 e 30%.

2.4 INVERSÃO DO QUARTZO E INFLUÊNCIAS NO PRODUTO ACABADO

De acordo com Klein e Hurlbut (1993), a capacidade de uma substância química cristalizar com mais de um tipo de estrutura (como função de mudanças na temperatura, pressão, ou ambas) é conhecida como polimorfismo. Os principais mecanismos de mudança de uma forma polimórfica para outra são:

- reconstrutivo, que envolve lento e extensivo rearranjo estrutural com ruptura de ligações atômicas;
- deslocativo, rápido e reversível envolvendo apenas um leve desvio das posições e ângulos de ligações atômicas; e
- de ordem-desordem, reversível onde a ordem que caracteriza um estado cristalino é gradualmente substituída por um estado de aleatoriedade dos átomos ou íons presentes.

No resfriamento após a queima de um revestimento cerâmico, quando as partículas de quartzo β não dissolvidas na fase vítrea presentes no produto queimado atingem aproximadamente 574°C (podem ocorrer variações de alguns graus de acordo com a presença de certos óxidos), elas passam por uma transformação polimórfica deslocativa da fase β para α , acompanhada de uma brusca mudança de volume. O coeficiente de dilatação térmica linear (α) do quartzo aumenta rapidamente a partir desta transformação, com uma taxa de retração das dimensões das células unitárias inicialmente tendendo a infinito e progressivamente diminuindo (Figura 12).

Entretanto, as outras fases presentes no material não acompanham a retração das partículas de quartzo, que possuem um α entre $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Barba, Feliu, García et al., 1997) e $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Chu, 1976 e Billi, Zani, Di Primio et al., 1996). Assim, as partículas de quartzo ficam submetidas a campos de tensões de tração impostos principalmente pela matriz vítrea, com um α praticamente constante entre $7,0 \cdot 10^{-6}$ e $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Avgustinik, 1983). A tensão acumulada é então aliviada pela geração de novas superfícies, através do surgimento de trincas. Para o produto acabado, a presença de defeitos internos significa perda de propriedades mecânicas (o módulo de ruptura diminui e a absorção de água aumenta) e a aparência pode ser comprometida nos casos em que as trincas atingem a superfície esmaltada. Particularmente em ciclos de queima mal dimensionados no resfriamento, com uma taxa ou um patamar inadequado na temperatura de inversão do quartzo, e em produtos com excessiva fase vítrea, o choque térmico pode levar à ruptura da peça.

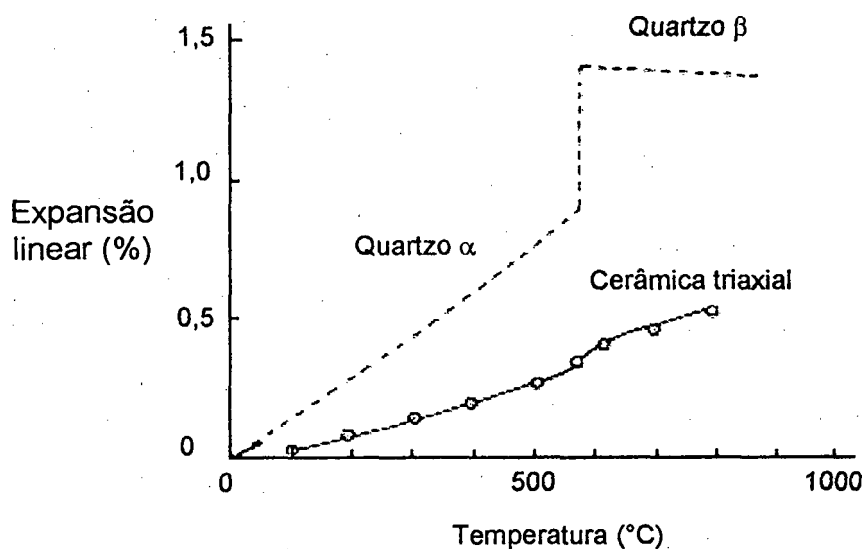


Figura 12: Expansões térmicas lineares do quartzo e de uma cerâmica triaxial (Chu, 1976)

Segundo Heaney (1994), que compilou diversos trabalhos a respeito das transformações da sílica a baixa pressão, a estrutura do quartzo β é baseada em cadeias helicoidais pareadas de tetraedros de SiO_4 em espiral, com rotação nos eixos paralelos a c. Quando há o resfriamento em torno de 574°C , a estrutura expandida da fase β colapsa para a configuração mais densa da fase α (Fig. 13).

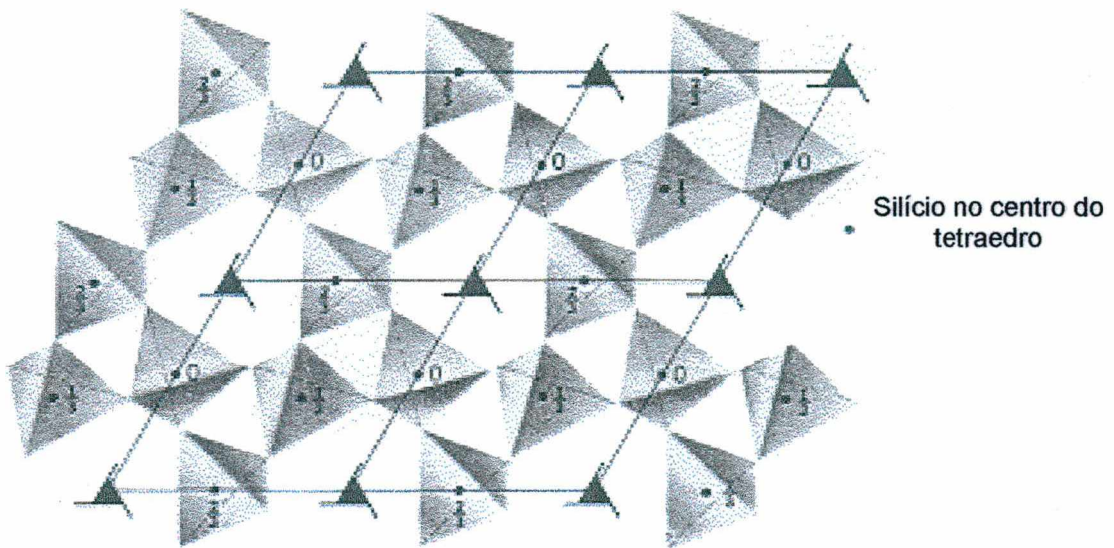


Figura 13: Arranjo espacial dos tetraedros de SiO_4 no quartzo α . As alturas fracionárias representam a localização, acima do plano da página, do centro (Si) dos tetraedros (Klein e Hurlbut, 1993)

As distâncias das ligações Si-O são pouco alteradas, mas o ângulo entre as ligações Si-O-Si diminui drasticamente. Na Figura 14 são representadas as posições dos átomos de silício na estrutura do quartzo β e α .

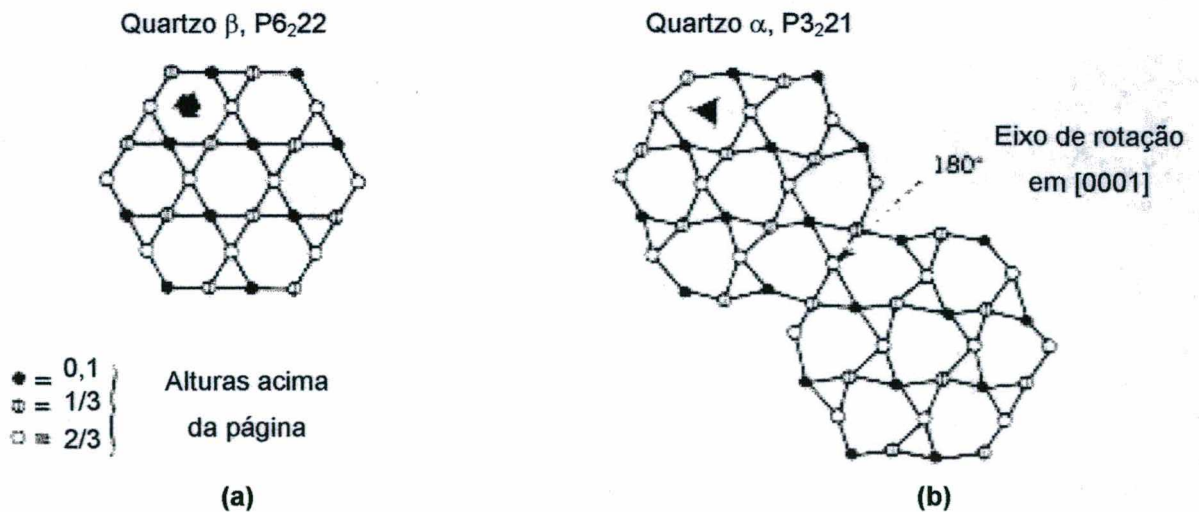


Figura 14: Distribuição dos átomos de silício no quartzo (a) β e (b) α (Klein e Hurlbut, 1993)

Entre as fases de alta e baixa temperatura há a formação de pelo menos uma fase intermediária estável com estrutura periódica em três dimensões (fase 3q) e uma possível fase 1q, com periodicidade apenas unidirecional e estável por alguns centésimos de grau, entre 574,3 e 573°C.

Segundo Chu (1976), em um corpo de quartzo-feldspato-argila (cerâmica triaxial), a principal causa de trincas internas é a súbita inversão de quartzo β para α (com uma retração volumétrica de 0,85%), embora a anisotropia cristalina possa ser parcialmente responsável, conforme os valores de coeficiente de dilatação térmica linear (α) direcionais apresentados na Tabela 5, junto a outras características do quartzo.

Tabela 5: Características do quartzo α e β

	Quartzo α	Quartzo β
Estabilidade (°C)	≤ 573 ⁽¹⁾	574 – 870 ⁽¹⁾
Simetria	Hexagonal ⁽¹⁾	Hexagonal ⁽¹⁾
Grupo espacial	P ₃ 21 ⁽¹⁾	P ₆ 22 ⁽¹⁾
Volume da célula unitária (Å³)	112,93 (25°C) ⁽²⁾	118,11 (590°C) ⁽²⁾
Densidade (g/cm³)	2,6495 (25°C) ⁽²⁾	2,5334 (590°C) ⁽²⁾
α // c (°C⁻¹)	15,0.10 ⁻⁶ (0 – 573°C) ⁽³⁾ 23,0.10 ⁻⁶ (567°C) ⁽⁴⁾	9,0.10 ⁻⁶ (1000°C) ⁽³⁾
α \perp c (°C⁻¹)	26,0.10 ⁻⁶ (0 – 573°C) ⁽³⁾ 40,0.10 ⁻⁶ (567°C) ⁽⁴⁾	17,0.10 ⁻⁶ (1000°C) ⁽³⁾

Fontes: (1) Klein e Hurlbut (1993); (2) Heaney (1994); (3) Chu (1976); (4) Schneider (1991)

As fases cristalinas normalmente encontradas em produtos queimados são o quartzo (principal), mulita, anortita, diopsita, clinoenstatita, guelenita e traços de feldspatos sódico (pouco freqüente) e potássico. O quartzo possui o maior α entre estas fases (Tabela 6). É também o que apresenta maior anisotropia nas variações lineares direcionais, conforme os dados de α da Tabela 5 em relação ao eixo cristalográfico c.

Tabela 6: Coeficientes de dilatação térmica linear médio (α) de algumas fases encontradas em revestimentos após a queima

Fase	Fórmula	$\alpha \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
Quartzo	SiO_2	12,0 ⁽¹⁾ – 15,0 ⁽²⁾
Clinoenstatita	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	8,2 ⁽¹⁾
Guelenita	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	8,0 ⁽³⁾
Diopsita	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	6,8 ⁽¹⁾
Feldspato sódico	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	6,0 ⁽²⁾
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	5,3 ⁽¹⁾
Feldspato potássico	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	5,1 ⁽²⁾
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4,3 ⁽¹⁾

Fontes: (1) Barba, Feliu, García et al. (1997); (2) Billi, Zani, Di Primio et al. (1996); (3) Marino e Boschi (1998)

Segundo a Equação 1 (Twentyman, 1990 e Hasselman, 1970), o parâmetro de resistência à fratura por tensões térmicas (R) é inversamente proporcional ao coeficiente de dilatação térmica do material:

$$R = \frac{\sigma_r \cdot (1 - \mu)}{\alpha \cdot E} \quad (1)$$

onde σ_r é a resistência à ruptura do material, μ é o módulo de Poisson, α é o coeficiente de dilatação térmica (função das fases presentes e do volume ocupado por cada fase) e E é o módulo de Young.

Pode-se inferir que um α mais baixo compromete menos as propriedades da peça queimada e que, com isso, as fases com α elevado (porém menores que o quartzo) ajudam a minimizar o risco de fratura por choque térmico sem potencializar os gradientes de retração que uma fase com α muito menor poderia causar. Fases como a clinoenstatita, formada a partir do talco e da dolomita, reduzem o risco de choque térmico no material. Fases vítreas contendo íons de metais alcalinos também elevam a expansão térmica, mas em detrimento de uma menor formação de mulita (que aumenta a resistência mecânica).

Warshaw e Seider (1976) observaram a ocorrência de três tipos de trincas (Figura 15) associadas à inversão do quartzo em um corpo queimado, constituído inicialmente de uma mistura caulinita/nefelina sianita calcinadas e quartzo. São elas: através dos grãos (interna), na interface grão/matriz (periférica) e na fase vítrea (matriz), sendo esta última a mais danosa. Os valores de resistência mecânica diminuíram com o aumento do tamanho dos grãos de quartzo na mistura. Com partículas menores que 25 μm houve um predomínio de fraturas periféricas, onde a matriz agiu como uma barreira para a sua propagação. Partículas maiores que 50 μm conduziram aos três tipos de fratura, com maior incidência de fraturas na matriz (interconectadas e conseqüentemente mais danosas). Uma relação direta entre o aumento do tamanho dos grãos de quartzo e uma maior presença de trincas foi observada, assim como notou-se que a trinca passa através dos anéis de dissolução (que em uma monoporosa não chegam a se formar), onde a tensão residual é maior ou as partículas não estão adequadamente aderidas à matriz para permitir a propagação da trinca através do grão.

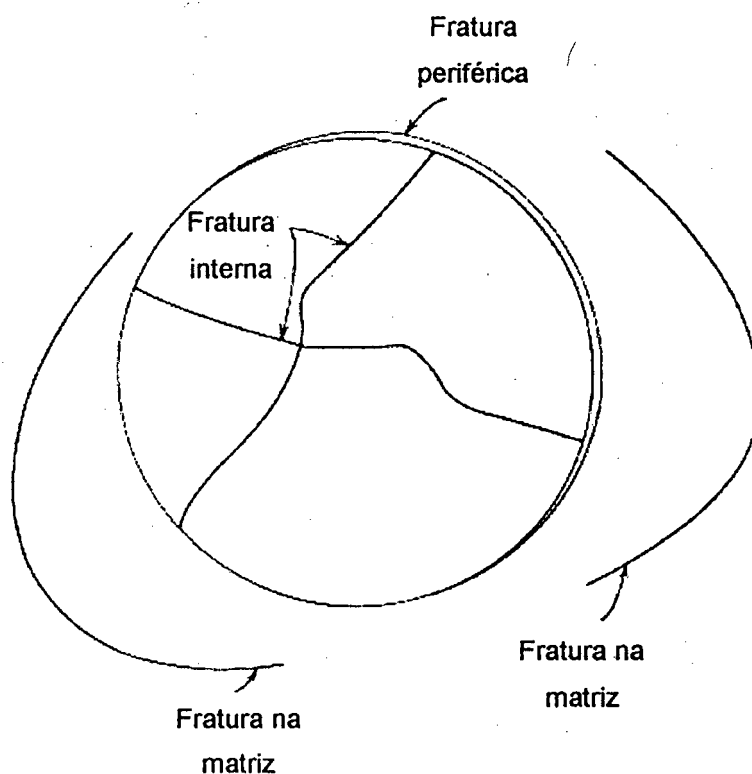


Figura 15: Fraturas em grão de quartzo (Warshaw e Seider, 1976)

Como consequência destes três fatores – brusca redução volumétrica, diferença de retração entre o quartzo e a matriz vítrea e anisotropia de retração nos cristais de quartzo – surgem os defeitos no produto queimado.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O propósito deste trabalho foi avaliar o efeito de adições de quartzo com tamanho de partículas e teores definidos em uma massa cerâmica adequada para a produção de revestimentos monoporosos. Optou-se pela utilização de matérias-primas "in natura", da mesma maneira em que são utilizadas no processo produtivo convencional. As matérias-primas utilizadas foram escolhidas em função de suas fases mineralógicas e composição química em óxidos, por serem compatíveis com dados encontrados na literatura referentes ao tipo de produto desejado.

A análise semi-quantitativa das fases presentes nas matérias-primas foi feita por dois métodos utilizando a técnica Análise Racional: manualmente e através do software Análise Racional S1.41 (Scopel, Riella e Hotza, 1998). Determinadas as características químico-mineralógicas de interesse, foi definida uma formulação a partir das considerações citadas em 2.3, obtendo-se então a composição da massa de referência, denominada M0-27.

A preparação desta massa cerâmica seguiu a seguinte seqüência de processamento:

- destorroamento, homogeneização, secagem e nova homogeneização para cada matéria-prima;
- dosagem da massa;
- moagem a úmido, até que toda a barbotina não apresentasse resíduo em malha ABNT 325 (45 μm);
- secagem e desagregação até a não retenção do material em malha 325;
- homogeneização.

A caracterização de M0-27 envolveu análises química, mineralógica, mineralógica quantitativa de quartzo, de distribuição de tamanho de partículas e de comportamento térmico. A partir de M0-27 foram feitas as adições do quartzo, em quatro faixas de tamanho de partículas e em dois teores, originando oito novas massas.

As oito formulações com adição de quartzo foram homogeneizadas em misturadores Y e, assim como a M0-27, umidificadas com 7% de água sobre o material seco (teor convencional na fabricação de revestimentos prensados). Cada formulação

foi peneirada repetidas vezes para granulação do material úmido em malha ABNT 20 (840 μm), armazenada em recipientes fechados por cinco dias visando a homogeneização da umidade e novamente peneiradas em malha 20.

Com o propósito de diminuir a interferência de outras matérias-primas não-plásticas em etapas anteriores à queima, adotou-se uma densidade aparente após secagem (ρ_{ap}) padrão para os corpos de prova compactados de todas as formulações. Foram realizados testes de compactação com seis pressões diferentes, após o que mediu-se a ρ_{ap} dos corpos de prova de cada formulação prensados e secos, possibilitando a obtenção de gráficos pressão de compactação X densidade aparente. Assim, pôde-se determinar a pressão ideal para que todas formulações, após prensadas e secas, apresentassem densidade de $1,96 \text{ g/cm}^3$ (valor usual na produção de monoporosas).

Os corpos de prova de cada massa foram prensados, secos a 110°C e então queimados.

A caracterização das propriedades finais envolveu os parâmetros e análises abaixo:

- retração linear e perda de massa na queima;
- absorção de água e porosidade aparente;
- módulo de resistência à flexão;
- coeficiente de dilatação térmica linear;
- análise mineralógica;
- análise microestrutural.

Com base nas normas técnicas NBR 13817 (ABNT, 1997) e NBR 13818, Anexo T (ABNT, 1997), comparou-se os resultados encontrados de absorção de água e módulo de resistência à flexão com os valores recomendados.

3.1 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As diversas etapas do experimento foram executadas nas dependências do Laboratório de Materiais da UFSC, em Florianópolis e no CTC – Centro de Tecnologia em Cerâmica, em Criciúma.

As técnicas e procedimentos envolvidos na caracterização das matérias-primas, das formulações e das peças prensadas, secas e queimadas são descritos a seguir.

Realizou-se a análise mineralógica por difração de raios-X (DRX), com o equipamento Philips X'Pert. As amostras foram preparadas por compactação e a radiação utilizada foi a $K\alpha$ de um ânodo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), a 40 KV e 30 mA. As configurações de leitura foram: 2θ de 5 a 70° (matérias-primas e M0-27) e de 10 a 60° (peças queimadas), passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 1s. A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da comparação de fichas-padrão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) com os difratogramas obtidos.

A análise química em óxidos foi feita por fluorescência de raios-X (FRX), com o equipamento Philips PW 2400.

As fases mineralógicas foram estimadas semi-quantitativamente por Análise Racional, manualmente e através do software Análise Racional S1.41 (Scopel, Riella e Hotza, 1998).

A quantificação do quartzo foi feita por difração de raios-X quantitativa (DRXQ), através de uma modificação do método "matrix-flushing" (Chung, 1974) proposta por Borba (1999). O material de referência foi o coríndon e os picos escolhidos para a quantificação foram o (101) do quartzo e o (116) do coríndon. As condições de leitura foram: 2θ de 24 a 28° e de 55 a 59° , passo de $0,02^\circ$ e 4 s por passo. A preparação e leitura da amostra foi feita em triplicata para cada pico analisado.

As análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) foram realizadas por Análise Térmica Simultânea (ATS), em um equipamento Netzsch STA 409 EP. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A densidade aparente foi obtida por imersão em mercúrio, em um densímetro Novabelluno, através da equação 2:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{m_l} * \rho_{Hg} \quad (2)$$

onde ρ_{ap} é a densidade aparente em g/cm^3 ; m_s é a massa da peça, em gramas; ρ_{Hg} é a densidade do mercúrio na temperatura em que foi realizado o experimento, em g/cm^3 ; e m_l é a massa de mercúrio deslocada pela peça, em gramas.

Para a análise térmica dilatométrica utilizou-se o equipamento Netzsch DIL 402C. Os coeficientes de dilatação térmica lineares (cdtl) foram calculados a partir da equação 3:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3)$$

onde α é o valor do cdtl, usualmente expresso na forma $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; ΔL é a variação do comprimento do corpo de prova no intervalo de temperatura considerado (μm); l_0 é o comprimento do corpo de prova no início deste intervalo de temperatura (m); e ΔT é o intervalo de temperatura considerado ($^\circ\text{C}$).

A distribuição de tamanho de partículas foi obtida através de um granulômetro a laser Sympatech Helos.

A análise microestrutural foi feita em um microscópio ótico Zeiss Neophot 30 e em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 com microsonda de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX). As amostras para ceramografia foram preparadas por seccionamento das peças em máquina de corte Isomet 2000 Buehler, limpas em ultra-som e embutidas com resina epóxi a frio, sob vácuo, conforme recomendado por Voort (1984). Evita-se assim o arrancamento de partículas das amostras (frágeis e porosas) durante sua preparação. O lixamento das amostras seguiu a sequência de lixas 120, 220, 320, 400 e 600, sendo após polidas com aluminas 1,0 e 0,3 μm .

A determinação da carga de ruptura foi feita através do ensaio de flexão em três pontos em um Crômetro Gabbrielli, de acordo com o procedimento descrito na NBR 13818, Anexo C (ABNT, 1997). O cálculo do módulo de resistência à flexão (MRF) foi realizado a partir da equação 4.

$$MRF(MPa) = \frac{3 * F * L}{2 * b * e_{\min}} \quad (4)$$

sendo F a força de ruptura (N); L a distância entre os apoios (mm); b a largura da peça ao longo da ruptura (mm) e e_{\min} a espessura mínima da peça (mm).

As determinações de massa utilizaram a balança eletrônica Ohaus Precision Plus, resolução de 0,01 g e a balança analítica eletrônica Shangping FA 1604, resolução de 0,0001 g.

Para as medidas de comprimento foi utilizado um paquímetro Mitutoyo, resolução de 0,02 mm.

O cálculo da absorção de água (AA) seguiu o procedimento descrito na norma NBR 13818, anexo B (ABNT, 1997), sendo obtido através da equação 5

$$AA(\%) = \frac{m_A - m_s}{m_s} * 100 \quad (5)$$

onde m_A é a massa da peça saturada de água, em gramas, e m_s é a massa da peça seca, em gramas.

A porosidade aparente ou aberta (PA) foi determinada pelo método da imersão em água e calculada por

$$PA(\%) = \frac{m_A - m_s}{m_s - m_i} * 100 \quad (6)$$

onde m_A é a massa da peça saturada, em gramas; m_s é a massa da peça seca, em gramas; e m_i é a massa da peça imersa, em gramas.

Os valores de retração linear de queima (RL_Q) foram calculados pela equação 7.

$$RL_Q(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} * 100 \quad (7)$$

onde L_i é o comprimento da peça antes da queima e L_f é o comprimento da peça ao final do processo.

3.2 OBTENÇÃO DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA M0-27

As matérias-primas utilizadas (argilas 1 e 2, calcário e talco) foram fornecidas in natura pelas indústrias de revestimentos cerâmicos Ceusa e Eliane.

Foram desagregadas em britador, separadamente, 12 kg de argila 1, 12 kg de argila 2, 5 kg de talco e 5 kg de calcário. Cada matéria-prima foi homogeneizada, seca em estufa a 105°C por 12 horas e novamente homogeneizada. Por quarteamento, obteve-se uma amostra de 50 g de cada material para a caracterização química e mineralógica.

Estas amostras foram moídas inicialmente em moinho periquito até o material ser totalmente passante em malha ABNT 80 (180µm) e posteriormente em moinho rápido de laboratório até não retenção do material em malha ABNT 500 (25µm), garantindo um tamanho máximo de partícula adequado ao exigido pelas técnicas de DRX e FRX. Os resultados da caracterização química por FRX são apresentados na Tabela 7, expressos na forma de óxidos.

Tabela 7: Composição química em óxidos das matérias-primas utilizadas, percentual em massa

Óxidos (%)	Matérias-primas			
	Argila 1	Argila 2	Calcário	Talco
SiO ₂	67,01	61,13	7,47	61,06
Al ₂ O ₃	19,12	23,24	2,22	6,80
K ₂ O	3,02	2,01	0,56	0,72
Na ₂ O	0,85	0,94	0,01	0,34
MgO	0,07	0,09	3,46	17,91
CaO	0,27	0,72	45,86	3,03
Fe ₂ O ₃	2,56	3,46	0,77	1,88
TiO ₂	0,82	0,63	0,12	0,17
MnO	0,01	-	0,02	0,09
P ₂ O ₅	0,33	0,07	0,01	0,12
Perda ao fogo (1000°C)	5,94	7,71	39,50	7,88

Na Tabela 8 têm-se as fases cristalinas identificadas nas matérias-primas. Os respectivos difratogramas encontram-se no Anexo I.

Tabela 8: Fases cristalinas nas matérias-primas; (+) identificada e (-) não identificada

Fases cristalinas (Fichas JCPDS)	Matérias-primas			
	Argila 1	Argila 2	Calcário	Talco
Caulinita (14-164)	+	+	+	+
Ilita (26-911)	-	+	-	-
Talco (13-558)	-	-	-	+
Calcita (5-586)	-	-	+	-
Dolomita (36-426)	-	-	+	+
Microclino (22-687)	+	-	-	-
Albita (19-1184)	+	+	-	-
Magnetita (19-629)	+	+	-	-
Quartzo (33-1161)	+	+	+	+

Confirmada a presença das fases necessárias para a produção de monoporosas, foi realizada a análise racional de cada matéria-prima. Este método, que consiste na determinação semi-quantitativa das fases cristalinas através da combinação dos resultados das análises química e mineralógica, é brevemente descrito a seguir:

- cada fase identificada por DRX deve ter sua fórmula teórica expressa na forma de óxidos de um só tipo de cátion. Exemplificando com a caulinita, tem-se $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- calcula-se a fração em massa de cada óxido na fórmula teórica a partir das massas atômicas. Assim, na caulinita, Al_2O_3 corresponde a 0,3949, SiO_2 a 0,4655 e H_2O a 0,1396;
- para cada óxido determinado por FRX (considerando-se a perda ao fogo como um óxido), há uma somatória dos produtos da porcentagem de cada fase identificada via DRX pela fração deste óxido na fase. Para m óxidos e n fases, obtém-se o sistema de equações a seguir (Fiori, Fabbri e Ravaglioli, 1989), cuja variáveis X_j são as quantidades de cada fase na matéria-prima ou formulação.

$$X_1 \cdot a_{11} + X_2 \cdot a_{12} + \dots + X_n \cdot a_{1n} = A_1$$

$$X_1 \cdot a_{21} + X_2 \cdot a_{22} + \dots + X_n \cdot a_{2n} = A_2$$

.....

$$X_1 \cdot a_{m1} + X_2 \cdot a_{m2} + \dots + X_n \cdot a_{mn} = A_m$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_n + Z = 100$$

onde:

X_j = quantidade da fase j a calcular (j entre 1 e n);

a_{ij} = quantidade do óxido i na fase j obtido através da composição teórica da fase (com i variando de 1 a m);

A_i = quantidade do óxido i , obtido da análise química, em porcentagem;

Z = quantidade de minerais acessórios (óxidos de fósforo, manganês e titânio) em porcentagem.

A resolução do sistema é obviamente limitada para a condição $n < m$. Os resultados obtidos, entretanto, podem ser incompatíveis com o esperado ou mesmo o sistema não apresentar solução possível. As principais fontes de erros neste método são:

- a não identificação de fases pouco cristalinas na DRX;
- a simplificação da fórmula teórica de cada fase. Minerais não estequiométricos, com solução sólida ou capacidade de troca iônica podem não ser corretamente representados pelas fórmulas teóricas utilizadas nos cálculos.

Assim, o valor da somatória dos percentuais das fases ($\sum_{j=1}^n X_j$) é usualmente aceito com uma certa tolerância ($100 \pm 2\%$).

Na Tabela 9 apresenta-se o resultado da Análise Racional das argilas 1 e 2, do calcário e do talco, com cálculos manuais e através do software. Algumas simplificações foram assumidas para facilitar os cálculos, sendo elas:

- as composições teóricas das fases cristalinas são as descritas em 2.2;
- o óxido de sódio é sempre associado à albita, quando identificada;
- o óxido de potássio é sempre associado à illita ou ao microclino (não houve matéria-prima em que as duas fases estiveram presentes juntas), quando identificadas;
- os óxidos de titânio, fósforo e manganês (denominados como minerais acessórios) são considerados em estado livre, isto é, não estão associados a nenhuma fase;

- óxidos presentes somente em fases não identificadas para uma dada matéria-prima são considerados acessórios.

A incerteza dos valores calculados está associada à incerteza de medição da análise química (0,01%). Entretanto, considerando as fontes de erro citadas, a prática e o bom senso nos levam a aceitar a incerteza dos cálculos como uma ou mesmo duas ordens de grandeza acima da teórica. As variações entre os resultados obtidos pelos dois métodos são, em sua maior parte, aceitáveis pelas limitações da técnica. Mesmo assim, utilizou-se no trabalho apenas os valores calculados manualmente.

Tabela 9: Análise racional das fases mineralógicas presentes nas matérias-primas, percentual em massa. M = método manual, S = software Análise Racional S 1.41 (Scopel, Riella e Hotza, 1998), * = não calculado pelo software.

Fases Mineralógicas (%)	Matérias-primas						
	Argila 1		Argila 2		Calcário		Talco
	M	S	M	S	M	S	M *
Caulinita	36,59	36,57	33,15	34,61	5,62	5,62	17,22
Ilita	-	-	24,69	22,25	-	-	-
Talco	-	-	-	-	-	-	49,75
Calcita	-	-	-	-	72,73	73,36	-
Dolomita	-	-	-	-	16,36	15,81	9,70
Microclino	17,85	17,91	-	-	-	-	-
Albita	7,19	7,17	7,95	7,92	-	-	-
Quartzo	33,48	33,45	27,42	28,39	4,85	4,85	21,51
Magnetita	2,56	2,47	3,46	3,34	-	-	-
Acessórios	2,31	2,40	3,44	3,48	0,45	0,32	1,82
Total	99,98	99,97	100,11	99,99	100,01	99,96	100,00

As frações de cada matéria-prima na formulação foram definidas empiricamente a partir das sugestões das composições 1, 2 e 3 de Fiori, Fabbri e Ravaglioli (1989) e do teor de carbonatos proposto por Benlloch, Navarro e Marquez (1978) e Segura (1995). Adotou-se um teor de carbonatos próximo a 10%, um teor de quartzo em torno de 25% e cerca de 7% de talco para auxiliar a definição da formulação. A combinação

escolhida foi 36% de argila 1 (argila feldspática), 40% de argila 2 (argila caulinitica-ilítica), 14% de talco e 10% de calcário (calcário calcítico), resultando na formulação de referência M0-27.

A composição mineralógica semi-quantitativa de M0-27, calculada a partir das frações de cada matéria-prima na formulação e dos resultados da Tabela 9 pelo cálculo manual, é apresentada na Tabela 10. Os valores são expressos como números inteiros, sendo esta representação adotada em consideração às incertezas já citadas.

Tabela 10: Composição mineralógica semi-quantitativa da formulação M0-27

Fases cristalinas	% em massa
Caulinita	29
Ilita	10
Talco	7
Calcita	7
Dolomita	3
Microclino	6
Albita	6
Quartzo	27
Magnetita	2
Acessórios	3

A dosagem da massa foi realizada em vinte alíquotas de 1 kg de material seco. Estas foram preparadas de acordo com a composição da Tabela 11, referente à massa de alimentação do moinho de bolas.

Tabela 11: Carga de alimentação do moinho de bolas para a formulação M0-27

Matérias-primas e aditivos	Massa (g)	% sobre massa seca
Argila 1	360,00	36,00
Argila 2	400,00	40,00
Talco	140,00	14,00
Calcário	100,00	10,00
Água	500,00	50,00
Silicato de sódio	7,00	0,70

Os meios de moagem foram bolas de alta alumina, composto de aproximadamente 2665 g de bolas de 19 mm de diâmetro, 1330 g de bolas com 29 mm e 500 g de bolas com 42 mm. Não foram realizados testes para determinação da quantidade ótima de defloculante e nem controle do pH da barbotina.

A moagem foi conduzida até que toda a barbotina não apresentasse resíduo em malha ABNT 325 (45 μm), após o que foi seca a 105°C por 24 horas. O material seco foi desagregado em britador e almofariz e então peneirado, até não retenção em malha 325.

Desta maneira, preparam-se as 20 alíquotas da massa M0-27, que então foram misturadas e homogeneizadas.

Por quarteamento, foi selecionada uma amostra de 100 g para caracterização de M0-27 por DRX, FRX, ATS, DRXQ e granulometria a laser.

3.3 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES COM ADIÇÕES DE QUARTZO

O quartzo adicionado à massa M0-27 foi fornecido in natura como areia de quartzo pela mineradora Cominas. O material foi analisado por FRX, indicando 98,73% de SiO_2 e por DRX, sendo o quartzo a única fase identificada.

As quatro faixas de tamanho de partículas utilizadas na dopagem de M0-27 foram as compreendidas entre as seguintes peneiras ABNT :

- maior que 500 (25 μm) e menor que 400 (38 μm),
- maior que 325 (45 μm) e menor que 270 (53 μm),

- maior que 250 (63 μm) e menor que 200 (77 μm), e
- maior que 170 (90 μm) e menor que 140 (102 μm).

A separação das partículas de quartzo conforme o tamanho de interesse foi feita em agitador de peneiras, onde o material retido entre as faixas desejadas foi lavado na própria peneira, seco e novamente peneirado. O processo foi repetido tantas vezes quanto necessário até a estabilização da massa retida em dois peneiramentos consecutivos. Para as partículas menores (maior que #500 e menor que #400) foi necessária a moagem a úmido do quartzo em moinho periquito.

O teor de quartzo na massa M0-27 (aproximadamente 27%) serviu como base para a dopagem. As adições elevaram o percentual de sílica livre para 32 e 37%, fornecendo as formulações apresentadas na Tabela 12. A notação utilizada para identificar as formulações refere-se ao tamanho médio das partículas adicionadas e ao teor de quartzo na massa.

Tabela 12: Tamanho das partículas e percentual em massa do quartzo adicionado nas formulações

Formulação	Tamanho de partículas do quartzo adicionado (μm)	% em massa de quartzo
M0-27	-	27
M33-32	25 – 38	32
M33-37	25 – 38	37
M48-32	45 – 53	32
M48-37	45 – 53	37
M70-32	63 – 77	32
M70-37	63 – 77	37
M96-32	90 – 102	32
M96-37	90 – 102	37

Após a dopagem, as formulações M33, M48, M70 e M96 foram homogeneizadas em misturadores Y por 2 horas.

3.4 COMPACTAÇÃO

As nove formulações foram umedificadas com 7% de água a partir da massa do material seco. A formação dos grânulos, para permitir um melhor preenchimento do molde e auxiliar a densificação na compactação, foi realizada por peneiramento em malha grossa.

Cada formulação foi peneirada repetidas vezes em malha ABNT 20 (840 μm). O material assim preparado foi armazenado por cinco dias em recipientes fechados, com o objetivo de homogeneizar a umidade em toda a massa. Antes da compactação, cada formulação foi novamente peneirada em malha 20.

Sabe-se que as matérias-primas não-plásticas exercem um efeito positivo na compactação, melhorando a densificação da peça. Sabe-se também dos efeitos causados por tais materiais na retração de secagem. Com o objetivo de padronizar estes efeitos, adotou-se uma densidade aparente constante dos corpos de prova secos. Assim, a dependência das reações e transformações ocorridas na queima em relação à densificação promovida pelo maior teor de matérias-primas não-plásticas foi minimizada. Considerando a escassa participação do quartzo na evolução da sinterização das peças, e que as proporções entre as fases mineralógicas (exceto o quartzo) foi mantida constante em todas as formulações, pode-se dizer que a adoção de uma densidade aparente constante torna mais fácil a identificação dos efeitos causados apenas pelo quartzo.

A compactação foi realizada em três etapas: duas pré-prensagens para desaeração (a aproximadamente 1/3 e 2/3 da pressão final) e a prensagem efetiva. O equipamento foi uma prensa hidráulica Gabbrielli, com resolução da pressão aplicada de 0,1 bar e dimensões da matriz de 12,50 mm por 5,50 mm, com massa ideal de alimentação para cada corpo de prova em torno de 70 g. Os testes de densificação na compactação foram realizados com seis pressões diferentes (200, 250, 300, 350, 400 e 450 MPa). Para cada pressão foram produzidos três corpos de prova. Estes foram seccionados em três partes ao longo da maior dimensão e as densidades das três partes calculadas por imersão em mercúrio. As médias das densidades ($n=9$) por pressão de compactação foram plotadas em um gráfico $\log P_{\text{aplicada}} \times \rho_{\text{aparente}}$. Segundo Navarro, Albaro e Fuster (1985), este gráfico fornece uma relação praticamente linear se desconsiderado o estágio I de densificação na compactação (ver

item 2.1.3). Assim, foi possível o cálculo da pressão necessária, por formulação, para obter densidade após secagem de $1,96 \text{ g/cm}^3$.

Para cada uma das nove formulações foram prensados 21 corpos de prova. A secagem ocorreu em estufa com circulação forçada a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h. Três peças foram escolhidas aleatoriamente, por formulação, para cálculo da densidade aparente após secagem.

3.5 QUEIMA

A curva de queima para as nove formulações foi definida a partir dos resultados de Dilatometria e ATS de M0-27, além de algumas considerações citadas por Funk (1982), Twentyman (1990) e Albero, Porcar, Fuentes et al. (1991). Limitações referentes às características do forno empregado, um Nannetti ciclo rápido de laboratório, também influenciaram na definição do ciclo de queima.

Segundo Funk (1982) sobre o aquecimento de porcelanas, a partir de 500°C há a desidroxilação das argilas, seguida da inversão do quartzo a 573°C e da sinterização dos argilominerais em $850\text{-}900^\circ\text{C}$. A partir deste ponto, o comportamento do material é piropástico, sendo possível o uso de taxas maiores no aquecimento. No resfriamento, até cerca de 750°C , a fase vítrea do corpo queimado apresenta comportamento piropástico. Após esta temperatura, deve ser utilizada uma baixa taxa de resfriamento para possibilitar à fase vítrea um menor acúmulo de tensões devido à inversão do quartzo a aproximadamente 574°C .

Também para a queima de porcelanas, de acordo com Twentyman (1990), até 500°C o aquecimento pode ser feito rapidamente. No resfriamento, altas taxas são seguras até 700°C . Entre 700 e 600°C utiliza-se uma taxa intermediária e entre 600 e 540°C a taxa deve ser muito baixa. Após esta temperatura, a taxa de resfriamento pode ser novamente maior.

O patamar de queima de revestimentos cerâmicos de monoqueima rápida, segundo Albero, Porcar, Fuentes et al. (1991), é feito entre 1100 e 1180°C , durando de 2 a 5 minutos. É função das características do produto acabado, das variáveis do processo anteriores à queima e da composição do esmalte e do suporte.

Considerando que a massa de referência em estudo (M0-27) apresenta aproximadamente 10% de carbonatos (mineral ausente em massas para porcelana), em seu aquecimento há uma grande evolução de CO_2 gerado a partir dos carbonatos entre 730°C e 920°C . O uso de taxas de aquecimento menores nesta região permite a decomposição destes minerais de maneira mais eficiente e segura.

Baseado nas informações acima, definiu-se a curva de queima. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento foram feitos com três rampas, isto é, um segmento com alta taxa de aquecimento entre a temperatura ambiente e 500°C , uma taxa menor até 900°C e um último segmento até a temperatura de queima com uma taxa alta. No resfriamento, a máxima taxa permitida pelo forno foi utilizada até 620°C ao invés dos 700°C sugeridos para porcelanas. Industrialmente, esta é a temperatura usual de fim da rápida taxa de resfriamento, também sugerida por Albero, Porcar, Fuentes et al. (1991) para revestimentos. Entre 620 e 500°C , uma taxa muito baixa foi adotada para minimizar os gradientes térmicos no interior das peças. Tal procedimento, entretanto, aumentou o tempo do ciclo de queima em relação aos tempos usuais em indústrias. Abaixo de 500°C foi utilizada uma taxa intermediária.

Após a queima, os corpos de prova foram caracterizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE M0-27

A massa de referência, denominada M0-27, foi obtida conforme descrito no item 3.2. A sua caracterização envolveu a determinação da composição química em óxidos por fluorescência de raios-X (FRX), das fases mineralógicas por difração de raios-X (DRX), do comportamento térmico (variação diferencial de temperatura – ATD e perda de massa - TG) por análise térmica simultânea (ATS), da distribuição do tamanho das partículas por granulometria a laser e do teor de quartzo por difração de raios-X.

A análise por FRX determinou a composição química da Tabela 13, apresentada junto à composição calculada com base na definição da formulação (fração de cada matéria-prima na massa e suas composições químicas, ver Tabela 7).

Tabela 13: Composição química em óxidos da formulação de referência M0-27

Óxidos	% em massa	
	Calculada	FRX
SiO ₂	57,87	58,92
Al ₂ O ₃	17,35	17,62
K ₂ O	2,05	2,03
Na ₂ O	0,73	0,70
MgO	2,91	3,01
CaO	5,40	5,23
Fe ₂ O ₃	2,65	2,50
TiO ₂	0,58	0,49
MnO	0,02	0,01
P ₂ O ₅	0,16	0,12
Perda ao fogo (1000°C)	10,28	9,37

Apesar de todo o procedimento de preparação da massa M0-27 ter envolvido repetidas homogeneizações, há uma diferença entre a composição química calculada e a determinada por FRX. Devido ao fato de que as todas as matérias-primas utilizadas eram de ocorrência natural e sem beneficiamento, tal diferença pode ser considerada aceitável.

As fases mineralógicas encontradas após comparação das fichas-padrão do JCPDS com o difratograma de M0-27 (Figura 16) foram caulinita, illita, talco, calcita, dolomita, albita, microclino e quartzo.

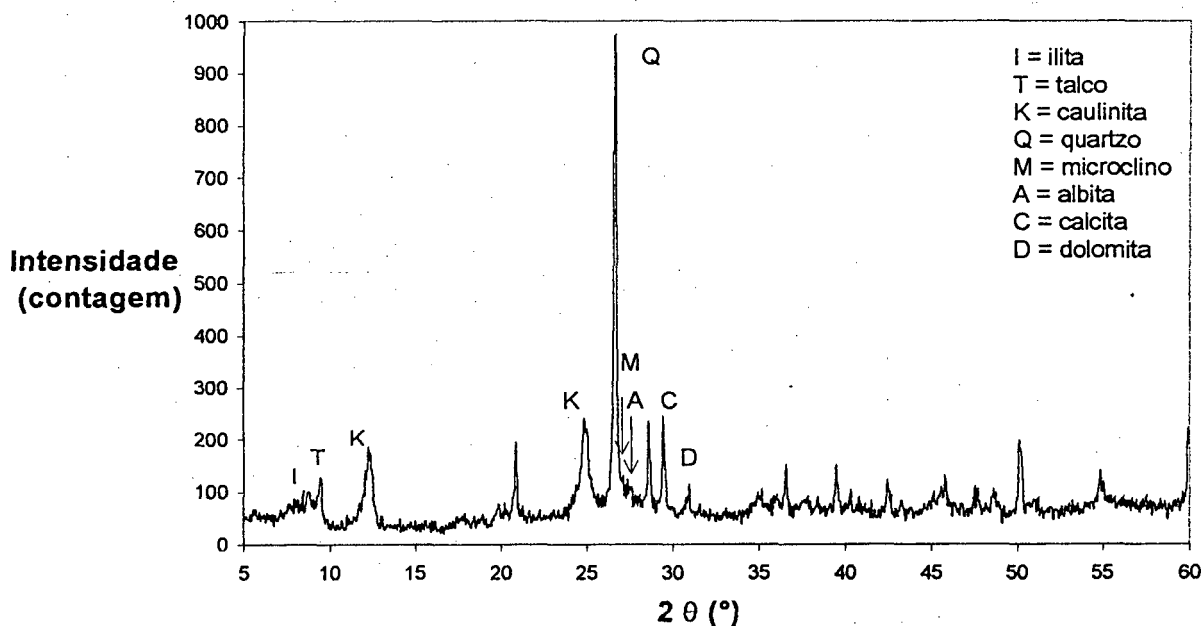


Figura 16: Difratograma de raios-X da massa M0-27

O comportamento térmico de M0-27 foi obtido através de análise térmica diferencial e termogravimétrica, resultando as curvas apresentadas na Figura 17.

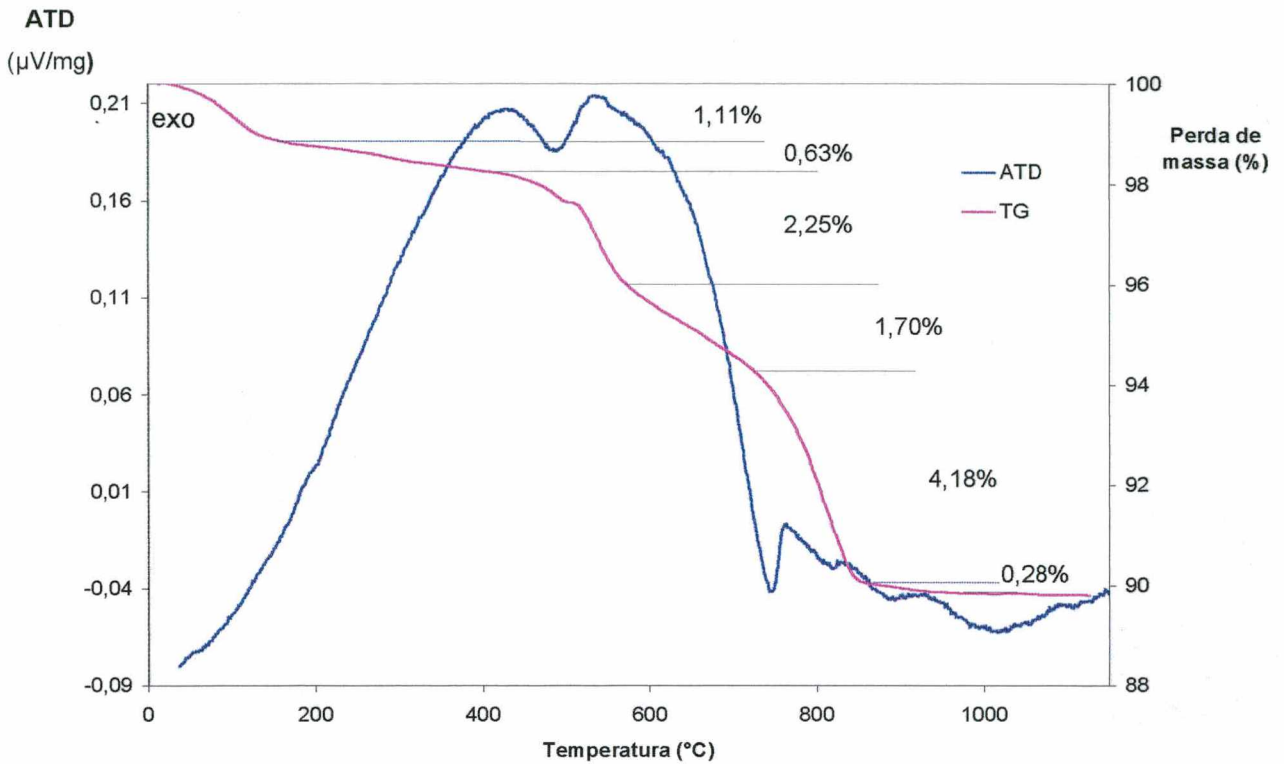


Figura 17: Curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica de M0-27

Através da figura acima, pode-se notar picos na curva de ATD evidenciando as temperaturas de transformações ou reações na amostra. O primeiro pico endotérmico, que se estende de 430 a 540 $^{\circ}\text{C}$ e tem um máximo em 487,5 $^{\circ}\text{C}$, está associado à perda de água da caulinita e da illita (2,25% em massa, pela curva de TG). O segundo pico endotérmico, a 750,3 $^{\circ}\text{C}$, corresponde à decomposição dos carbonatos, também evidenciado por uma perda de massa por TG. No intervalo compreendido entre 510 e 850 $^{\circ}\text{C}$ ocorre a maior perda de massa do material, sendo necessário o uso de baixas taxas de aquecimento na queima do produto nesta região.

A diferença entre as temperaturas teóricas e observadas destes picos característicos pode ser explicada pelo pequeno tamanho das partículas da massa M0-27, já que a elevada energia superficial das partículas finas auxilia a cinética das transformações, além da presença de outras fases na mistura. De acordo com a análise de distribuição de tamanho de partículas (Figura 18), 50% das partículas são menores que 3,32 μm e 90% são menores que 18,29 μm .

Distribuição volumétrica

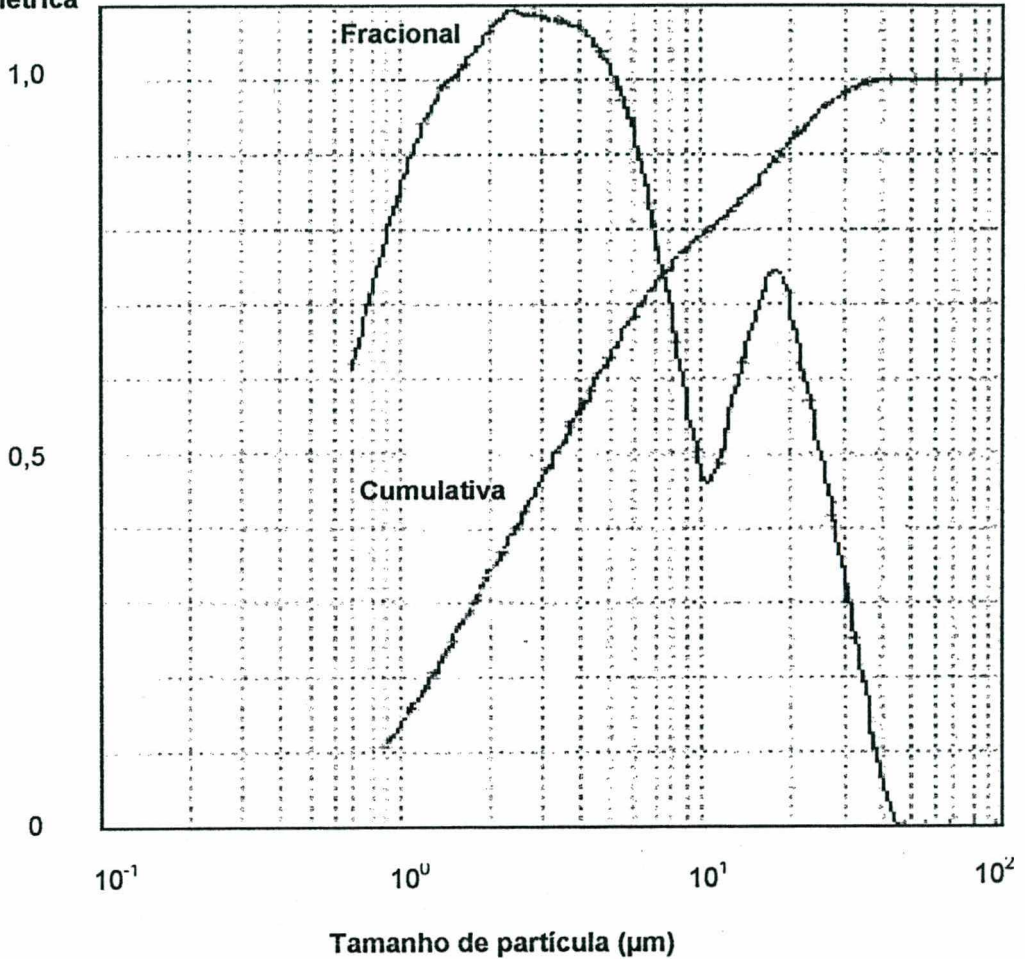


Figura 18: Distribuição do tamanho das partículas da massa M0-27

O teor de quartzo ou sílica livre em M0-27 foi avaliado inicialmente por análise racional com base nos teores de quartzo em cada matéria-prima (Tabela 10 em 3.2). A confirmação deste valor foi feita por difração de raios-X quantitativa, calculado através da equação 8 (Chung, 1974, Borba, 1999 e Dondi, Fabbri e Marsigli, 1997).

$$X_q = \frac{X_c}{K_q} * \frac{A_q}{A_c} \quad (8)$$

onde:

X_q = teor de quartzo na mistura M0-27 / coríndon (a determinar),

X_c = teor de coríndon na mistura M0-27 / coríndon,

Kq = relação entre as áreas do pico (101) do quartzo e (116) do coríndon na mistura 1:1,

Aq = área do pico (101) do quartzo na mistura M0-27 / coríndon, e

Ac = área do pico (116) do coríndon na mistura M0-27 / coríndon.

A relação entre as intensidades integradas dos picos (101) do quartzo e (116) do coríndon foi 7,66 para a amostra 1:1 (em massa) de quartzo e coríndon, e 3,10 para a amostra 3:2 de M0-27 e coríndon. O teor de quartzo encontrado foi 16,19% na mistura M0-27 / coríndon e, após normalização do teor de M0-27 na mistura (60%) para 100%, obteve-se 26,98%, confirmando o resultado da Análise Racional (aproximadamente 27%).

4.2 DEFINIÇÃO DAS PRESSÕES DE COMPACTAÇÃO

As nove formulações, após serem umidificadas com 7% de água sobre a massa seca, foram submetidas a testes de compactação para determinação da pressão necessária para obtenção de densidade após secagem de $1,96 \text{ g/cm}^3$. As curvas de compactação para as nove formulações encontram-se no Anexo II, e as pressões empregadas para cada formulação na Tabela 14.

Tabela 14: Pressão utilizada na compactação de cada formulação

Formulação	Pressão de compactação (MPa)
M0-27	408,6
M33-32	398,2
M33-37	371,2
M48-32	347,6
M48-37	344,5
M70-32	344,5
M70-37	327,1
M96-32	284,2
M96-37	268,6

Após a prensagem e secagem dos corpos de prova, foi calculada a densidade aparente de cada formulação. Com exceção de M70-32, que apresentou ρ_{ap} de $1,97\text{g/cm}^3$, todas as outras apresentaram ρ_{ap} de $1,96\text{g/cm}^3$.

4.3 QUEIMA

O ciclo de queima adotado para todas as formulações foi baseado nas informações citadas em 3.5 e nos dados obtidos nos ensaios de ATD e TG de M0-27 (Figura 17) e de Dilatometria de um corpo de prova de M0-27 compactado a $408,6\text{MPa}$ (Figura 19).

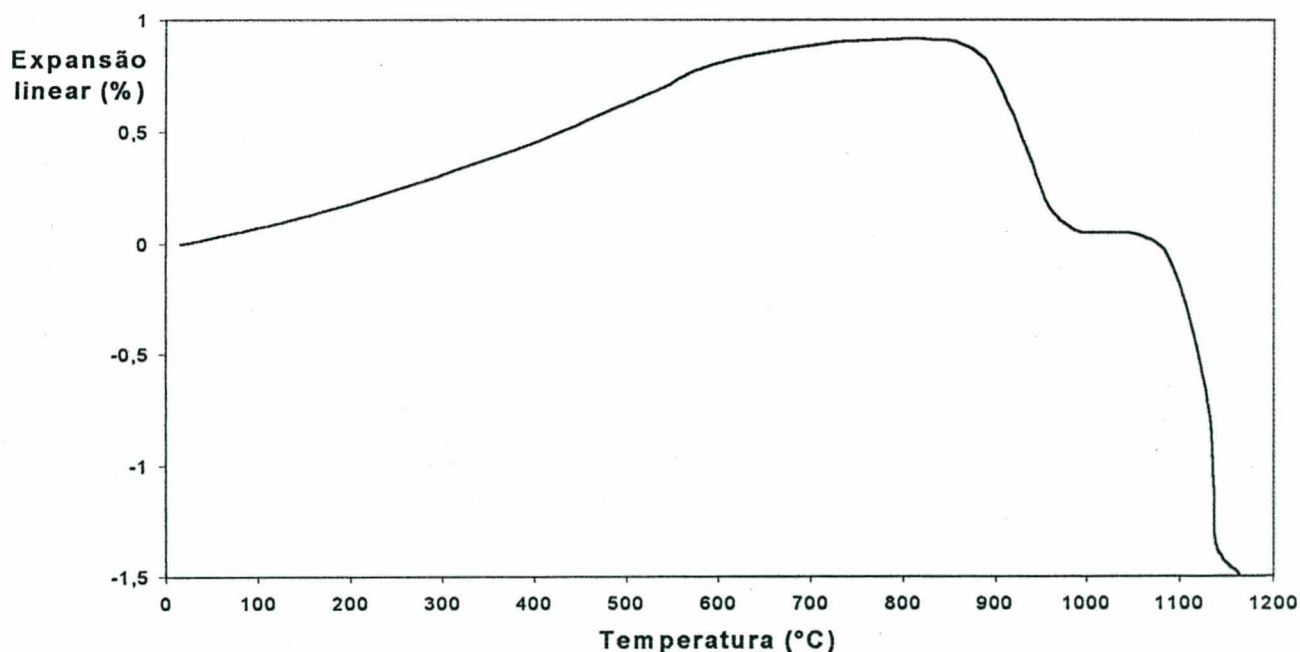


Figura 19: Dilatometria de M0-27, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

As regiões mais críticas do aquecimento foram, pela análise térmica simultânea, as compreendidas entre 510 e 850°C onde há grande perda de massa. Pela dilatometria, as maiores variações dimensionais acontecem entre 860 e 990°C e acima

de 1080°C, regiões onde há maior fluxo viscoso decorrente da formação das fases vítreas. Assim, as tensões surgidas pela retração nestas temperaturas são facilmente aliviadas pela deformação da fase vítrea (piroplasticidade), não sendo necessárias baixas taxas de aquecimento acima de 900°C.

A curva de queima dos corpos de prova (Figura 20) foi realizada com uma primeira taxa de aquecimento de 36,5°C/min até 500°C, seguida de uma taxa de 16°C/min até 900°C e uma terceira até 1140°C a 30°C/min. O patamar, a 1140°C, foi de 4 minutos. O resfriamento foi feito com uma taxa de 34,6°C/min até 620°C, seguido de uma taxa de 5°C/min até 500°C e uma última taxa até 200°C de 15°C/min.

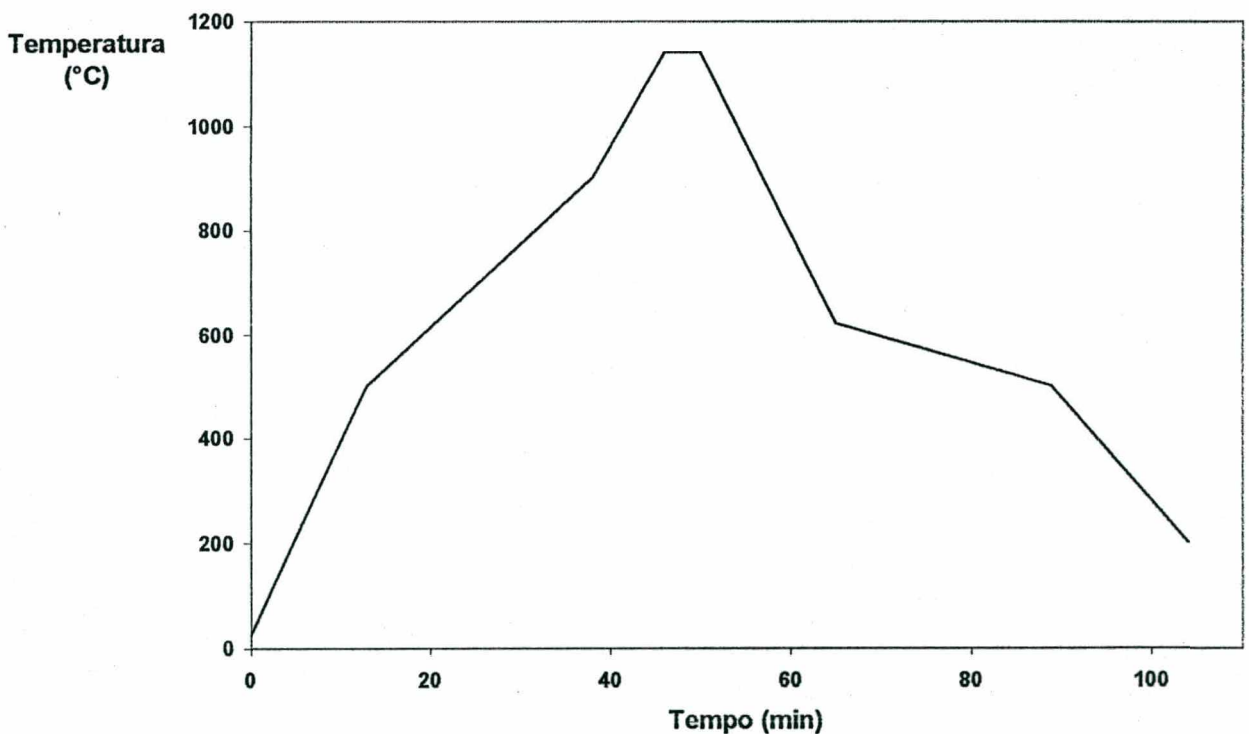


Figura 20: Curva de queima das nove formulações

Após a queima, os corpos de prova de cada formulação foram caracterizados.

4.4 CARACTERIZAÇÃO APÓS A QUEIMA

Para cada uma das nove formulações estudadas foram prensados 21 corpos de prova, dos quais três foram utilizados para calcular a densidade aparente. Um foi seccionado para obter o corpo de prova para dilatométrica, sendo a sua parte restante queimada e analisada microestruturalmente e mineralogicamente. Os 17 corpos de prova restantes foram queimados, utilizando-se 7 para determinação de módulo de resistência à flexão e 10 para determinação da absorção de água e porosidade aparente. A retração linear e a perda de massa na queima foram calculadas para todos os corpos de prova.

4.4.1 Absorção de água, porosidade aparente, retração linear de queima e perda de massa

Na Tabela 15 são apresentados os valores de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear de queima (RL_Q) e perda de massa (PM). A mesma tabela é representada graficamente na Figura 21.

Tabela 15: Absorção de água, porosidade aparente, retração linear e perda de massa; valores entre parênteses são os desvios-padrão

Formulação	AA(%)	PA (%)	RL_Q (%)	PM (%)
M0-27	14,5 (± 0,6)	23,9 (± 0,9)	2,4 (± 0,0)	10,6 (± 0,0)
M33-32	15,1 (± 1,1)	24,8 (± 1,7)	2,0 (± 0,1)	9,9 (± 0,0)
M33-37	14,9 (± 0,9)	24,4 (± 1,5)	2,0 (± 0,3)	9,2 (± 0,0)
M48-32	14,2 (± 0,9)	23,4 (± 1,4)	2,4 (± 0,2)	9,9 (± 0,0)
M48-37	15,0 (± 1,2)	24,4 (± 1,8)	2,0 (± 0,4)	9,2 (± 0,0)
M70-32	13,6 (± 1,2)	22,3 (± 1,7)	2,5 (± 0,3)	10,0 (± 0,0)
M70-37	14,0 (± 0,5)	22,8 (± 0,8)	2,0 (± 0,3)	9,2 (± 0,0)
M96-32	14,6 (± 0,7)	23,8 (± 1,1)	2,6 (± 0,3)	9,9 (± 0,0)
M96-37	14,2 (± 0,8)	23,1 (± 1,2)	2,2 (± 0,3)	9,2 (± 0,0)

O aumento dos teores e do tamanho das partículas do quartzo adicionado não indicou, quanto a absorção de água e porosidade aparente, a tendência esperada de aumento destes parâmetros. Deve ser considerado, porém, que as adições de quartzo diminuíram a proporção de carbonatos nas formulações, os quais aumentam a porosidade do material; segundo Marino e Boschi (1998) o aumento de 5% para 10% do teor de calcita em uma dada formulação para monoporositas aumentou em cerca de 3% a absorção de água das peças. O motivo de terem sido obtidos valores de absorção de água e porosidade aparente próximos pode ser devido à menor contribuição dos carbonatos junto ao efeito das adições de quartzo no aumento destes parâmetros.

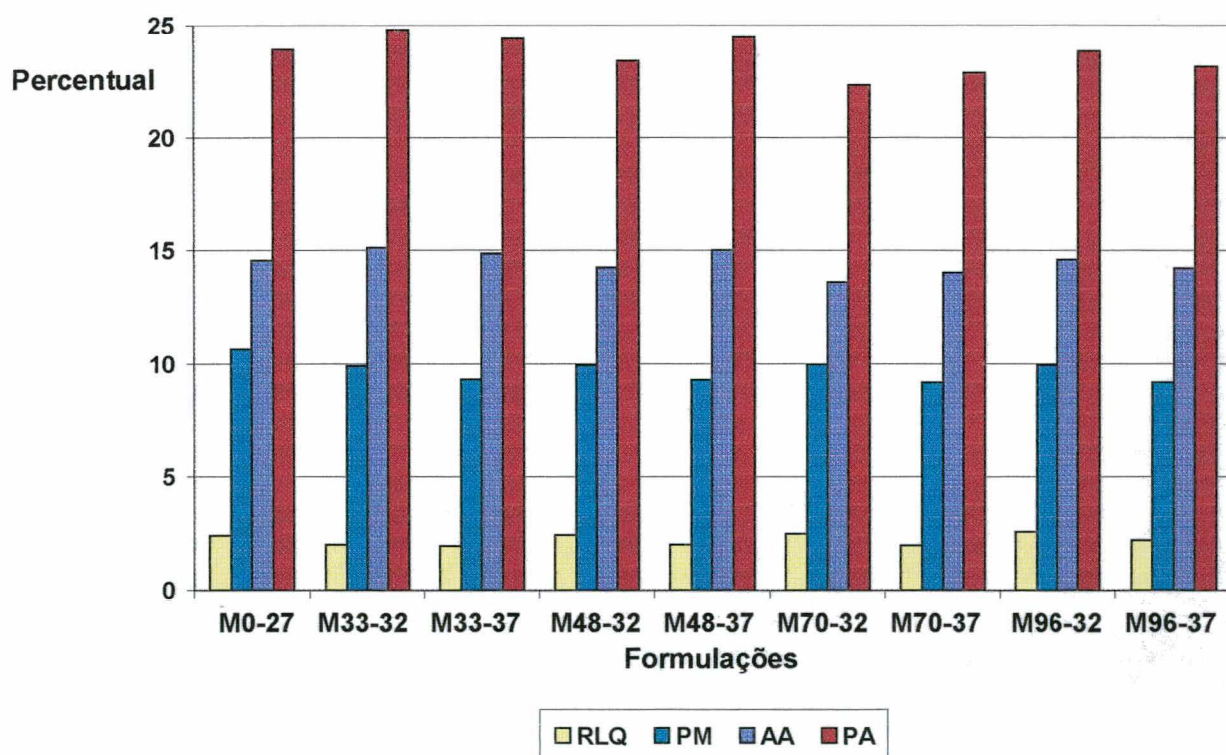


Figura 21: Retração linear, perda de massa, absorção de água e porosidade aparente para as nove formulações

A retração linear de queima é definida principalmente pelos coeficientes de dilatação térmica linear das fases presentes nas peças queimadas e pelo teor de argilominerais e fundentes na formulação, que tendem a formar fase vítrea. Em

formulações com adições de quartzo com mesmo tamanho, a retração diminuiu com o aumento do teor de quartzo nas formulações M48-32 e M48-37, M70-32 e M70-37, e M96-32 e M96-37, conseqüência da menor quantidade de fases vitrificantes. Considerando o mesmo teor adicionado mas em tamanhos diferentes (M33-32, M48-32, M70-32 e M96-32, e M33-37, M48-37, M70-37 e M96-37), nota-se uma tendência de aumento na retração linear com o aumento do tamanho das partículas, indicando uma relação proporcional entre o tamanho dos grãos de quartzo e a retração do material.

A perda de massa é função apenas do teor de minerais que sofrem desidroxilação ou decomposição. Assim, mostrou-se repetitiva quanto ao teor de quartzo adicionado (maior teor adicionado, menor perda de massa), independente do tamanho do quartzo.

4.4.2 Módulo de resistência à flexão

Através da carga de ruptura dos corpos de prova determinada no ensaio de flexão em três pontos, foi calculado o Módulo de Resistência à Flexão (MRF), apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Módulo de resistência à flexão em três pontos para as formulações; valores entre parênteses são os desvios-padrão

Formulação	MRF (MPa)
M0-27	26,1 ($\pm 0,8$)
M33-32	23,8 ($\pm 0,7$)
M33-37	21,9 ($\pm 0,5$)
M48-32	23,3 ($\pm 0,6$)
M48-37	20,6 ($\pm 1,3$)
M70-32	24,7 ($\pm 1,3$)
M70-37	20,4 ($\pm 0,9$)
M96-32	23,3 ($\pm 1,1$)
M96-37	19,9 ($\pm 0,7$)

As comparações das médias dos MRF da formulação M0-27 com as oito formulações com adição de quartzo foram feitas com o teste de Dunnett para ANAVA (Montgomery, 1984). A diferença crítica $d_{0,05}(8, 54) = 1,36$ indicou que todas as formulações possuem média de módulo de resistência à flexão diferentes da média de M0-27. Entre as oito formulações com adição de quartzo, o teste de Duncan (Montgomery, 1984) para comparação de todos os possíveis pares de médias indicou:

- os MRF médios das massas com 32% de quartzo diferem dos MRF médios das massas com 37% de quartzo, evidenciando a influência do teor do quartzo adicionado;
- não há diferença entre o módulo de resistência à flexão das massas M33-32, M48-32 e M96-32, sugerindo que o aumento do tamanho do quartzo adicionado não afeta significativamente o comportamento mecânico nas massas com 32% de quartzo;
- o MRF de M70-32 difere de todos os outros, o que pode ser explicado pela sua maior densidade aparente;
- entre as massas com 37% de quartzo, apenas o MRF médio de M33-37 é significativamente diferente dos outros, indicando que as formulações com 37% de quartzo e tamanho das partículas adicionadas maiores que $45\mu\text{m}$ (M48-37, M70-37 e M96-37) sofrem o mesmo efeito de redução do módulo de resistência à flexão.

Pela Figura 22, é analisada a influência do tamanho dos grãos e do teor de quartzo na perda de propriedades mecânicas. A massa de referência (M0-27) apresentou maior resistência mecânica, conforme esperado devido ao menor teor de quartzo. O comportamento do MRF das formulações com adições de mesmo teor (M33-32, M48-32, M70-32 e M96-32, e M33-37, M48-37, M70-37 e M96-37) sempre foi decrescente com o aumento do tamanho do quartzo adicionado, exceto para a massa M70-32. Esta massa, porém, teve densidade aparente maior que as outras ($1,97\text{ g/cm}^3$), o que pode ter aumentado sua resistência mecânica pela maior proximidade entre as partículas, auxiliando a densificação.

A influência do aumento do teor de quartzo nas formulações com mesmo tamanho de partículas causou perdas de resistência mecânica mais severas quando comparadas aos efeitos de tamanho de partícula em adições de mesmo teor de quartzo.

A comparação dos valores de módulo de resistência à flexão encontrados com o mínimo determinado pela NBR 13818 (ABNT, 1997) para revestimentos com espessura menor que 7,5 mm da classe BIII, que é 12 MPa, demonstrou que todas as

formulações adequavam-se às exigências desta norma, também apresentando absorção de água maior que a mínima determinada (10%).

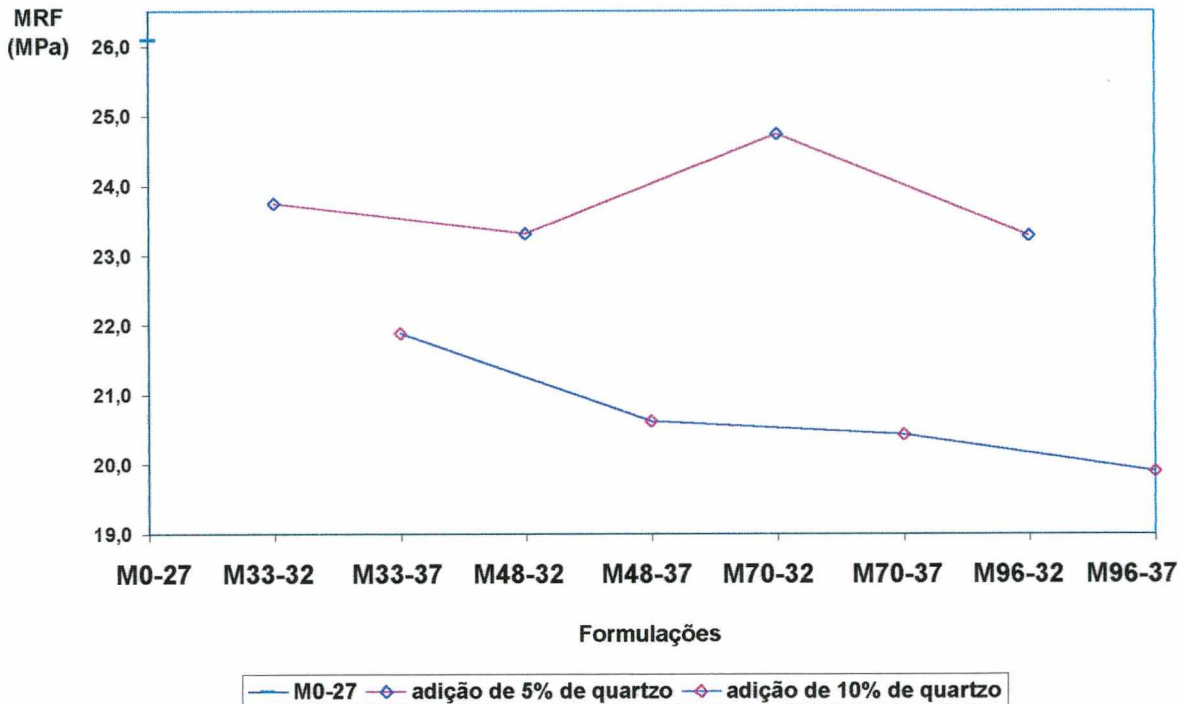


Figura 22: Módulo de resistência à flexão em três pontos para as formulações

4.4.3 Dilatometria

O resultado da Dilatometria para um corpo de prova da formulação M0-27 é apresentado na Figura 23. O aquecimento foi feito com as mesmas taxas utilizadas no ciclo de queima e o resfriamento a 10°C/min. A região de interesse quanto à influência do quartzo no surgimento de defeitos em monoporosas é o resfriamento, tanto em relação à sua inversão de fase β para α quanto em relação ao acordo das variações lineares do suporte e do esmalte.

Os coeficientes de variação térmica linear reversível das peças obtidas pelas nove formulações são apresentados na Tabela 17 e representados graficamente na Figura 24 para as três faixas de temperatura citadas.

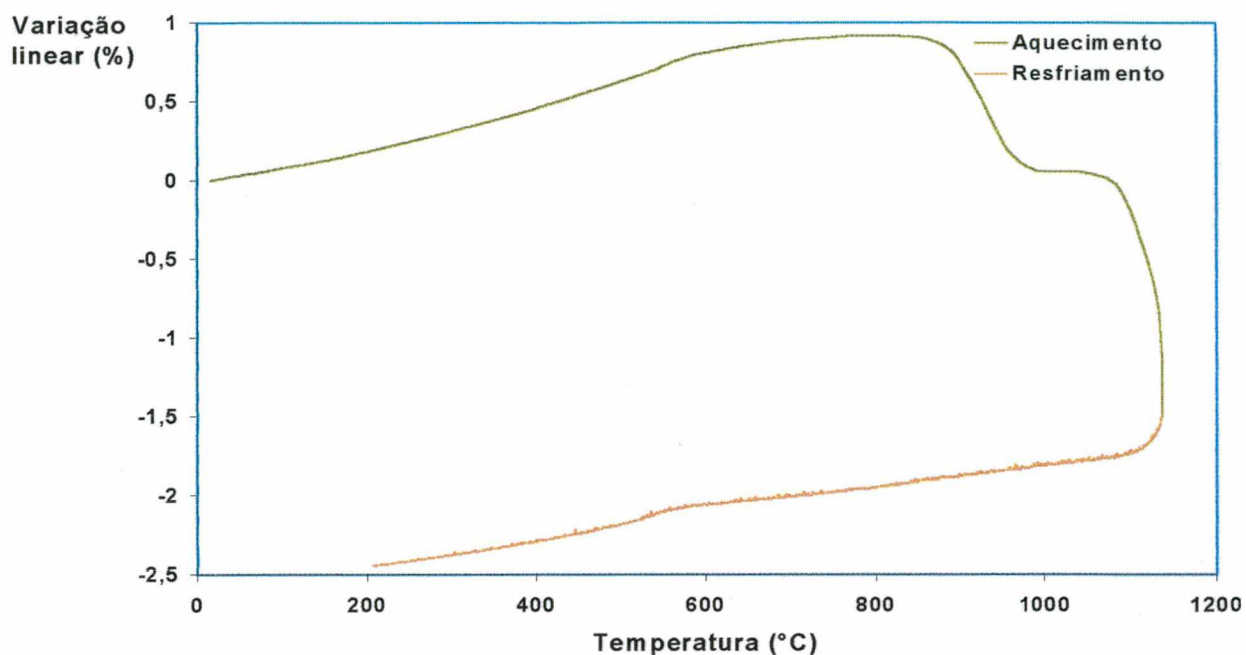


Figura 23: Dilatometria de um corpo de prova de M0-27

O comportamento no resfriamento foi praticamente linear entre 250-500°C e entre 650-1000°C. Entre 500 e 650°C, a curva dilatométrica foi fortemente influenciada pela inversão do quartzo. As curvas de variação linear irreversível (durante a queima) e reversível (após a queima) das formulações com adição de quartzo, que seguiram a mesma tendência de M0-27, são apresentadas no Anexo III.

Tabela 17: Coeficientes de variação térmica linear (α) para as nove formulações, em três segmentos de temperatura

Formulação	$\alpha_{250-500^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\alpha_{500-650^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\alpha_{650-1000^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
M0-27	9,39	9,84	6,77
M33-32	9,98	11,23	6,36
M33-37	9,68	12,41	5,13
M48-32	9,36	11,75	5,92
M48-37	9,24	14,01	5,12
M70-32	9,05	11,92	5,69
M70-37	8,91	13,73	5,03
M96-32	8,98	12,00	5,14
M96-37	8,91	14,28	4,97

Na faixa de 250 a 500°C, as formulações M33-32 e M33-37 apresentaram valores de α maiores que M0-27, enquanto as formulações M48-32, M48-37, M70-32, M70-37, M96-32 e M96-37 tiveram α menores. Isto indica que a contribuição das partículas de quartzo no coeficiente de variação térmica linear das peças foi maior para as partículas menores que 45 μ m, que provavelmente ficaram mais aderidas à matriz.

O aumento do teor de quartzo em formulações com mesmo tamanho de partículas, assim como o aumento do tamanho das partículas em formulações com mesmo teor de quartzo, conduziu a menores coeficientes de variação térmica linear. O dano causado por grãos de quartzo maiores ou por teores maiores desta fase pode ser motivado por algum fator que diminui a contribuição do α do quartzo no α médio do material, como o destacamento das partículas de quartzo da matriz.

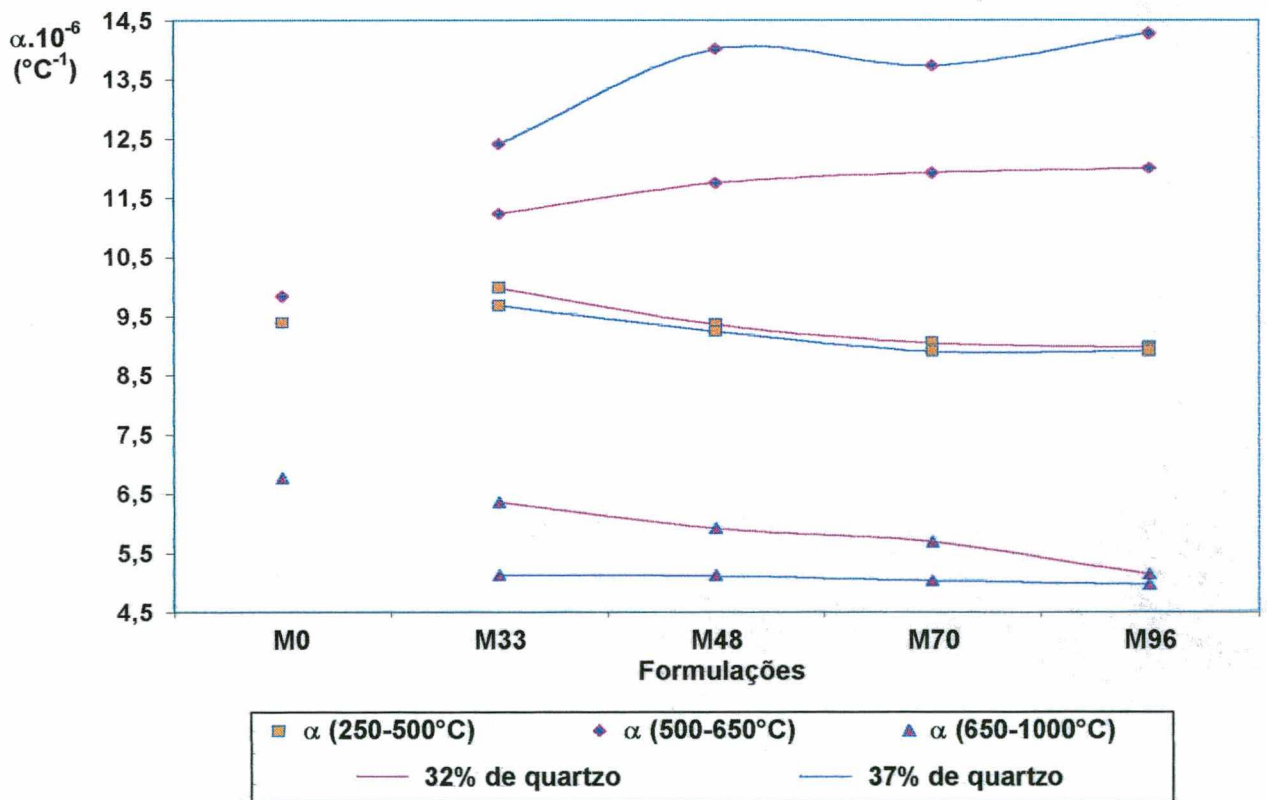


Figura 24: Coeficientes de variação térmica linear (α) para as nove formulações, em três segmentos de temperatura

Entre 500 e 650°C o comportamento dilatométrico é fortemente relacionado com a inversão do quartzo, sendo este o intervalo de temperatura mais crítico. Foi

observada uma relação inversa entre o aumento do α , devido aos maiores teores ou tamanho das partículas de quartzo adicionado, e a resistência mecânica, já que maiores valores de coeficientes de dilatação térmica linear diminuem o parâmetro de resistência à fratura por tensões térmicas (ver Equação 1, em 2.4).

De 650 a 1000°C, os coeficientes de variação térmica linear diminuem com o aumento do teor de quartzo em composições com mesmo tamanho de partículas e com o aumento do tamanho do quartzo para iguais teores. Neste intervalo, a retração do material é definida por uma relação entre a fração volumétrica e o α de cada fase presente. De acordo com Schüller, Sladek e Huse (1988), este comportamento decrescente do α médio com o aumento do teor e do tamanho de partícula do quartzo adicionado é devido à contribuição do quartzo β neste intervalo de temperatura, onde chega a apresentar coeficiente de dilatação térmica linear negativo (ver Figura 12).

4.4.4 Análise mineralógica

As fases cristalinas identificadas nas peças queimadas de todas as formulações foram as mesmas, e são apresentadas na Tabela 18 junto ao seu hábito cristalino. Na Figura 25 tem-se o difratograma da peça queimada de M0-27 e, por simplificação, os difratogramas das outras formulações após a queima encontram-se no Anexo IV.

Tabela 18: Fases cristalinas identificadas nas formulações após a queima e respectivos hábitos cristalinos

Fases cristalinas (Fichas JCPDS)	Hábito cristalino ⁽¹⁾
Anortita (20-528)	tabular ou prismático, alongado em c
Diopsita (11-654)	prismático, com seção transversal quadrada ou de oito lados
Enstatita (19-768)	prismático, usualmente massivo, fibroso ou lamelar
Mulita (15-776)	longo e acicular
Quartzo (33-1161)	prismático

(1) Klein e Hurlbut (1993)

As fases da Tabela 18, excluindo o quartzo, são formadas através das transformações das fases iniciais das formulações. Considerando a pequena

participação do quartzo nas reações da queima, as fases efetivamente participantes nesta etapa para a cristalização das novas fases e a formação de fase vítrea foram:

- caulinita, que forma mulita e fase vítrea
- illita, também originando mulita e fase vítrea
- albita, forma fase vítrea
- microclino, que junto à albita funde-se em fase vítrea
- talco, com formação de enstatita e fase vítrea
- calcita, com formação de anortita e, em temperaturas superiores a 1150°C, fase vítrea
- dolomita, podendo originar anortita, guelenita, wolastonita, periclásio, diopsita, espinélio, enstatita e, acima de 1150°C, fase vítrea.

Todas as formulações possuíam, sem considerar o quartzo, a mesma proporção entre as outras fases iniciais, do que se esperava obter as mesmas fases em todas as formulações após a queima.

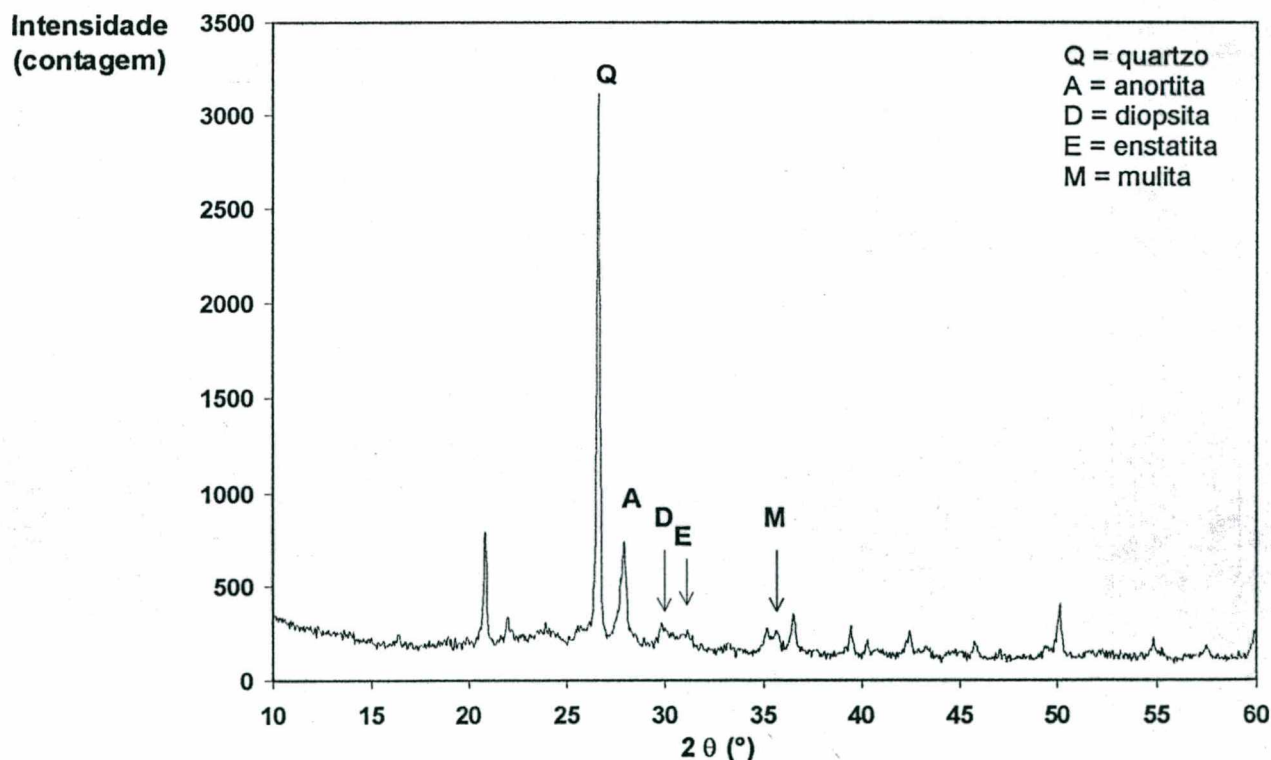


Figura 25: Difratograma de M0-27 após queima

A formação de fases com elevado coeficiente de dilatação térmica linear (α), como a enstatita e a diopsita, aumentam o α médio do material. Apesar da resistência

à fratura por choque térmico ser inversamente proporcional a este parâmetro, estas duas fases minimizam as tensões diferenciais geradas por fases com α muito diferentes, como é o caso do quartzo em relação à mulita ou anortita. Assim, a retração do quartzo, principalmente nas temperaturas em que o produto queimado não apresenta mais comportamento pirolástico (abaixo de 650°C, aproximadamente), é acomodada pela matriz com menor perda de resistência mecânica.

A mulita, apesar de seu baixo α , contribui para a resistência mecânica e química do material (Chu, 1976). Os silicatos e aluminossilicatos de alcalino-terrosos identificados (enstatita, diopsita e anortita) são importantes para imobilizar os óxidos destes elementos em formas não hidratáveis, reduzindo a ocorrência de expansão por umidade nas peças queimadas.

4.4.5 Análise microestrutural

Nas Figuras 26 a 29 são apresentadas as micrografias resultantes da análise em microscopia ótica dos corpos de prova queimados.

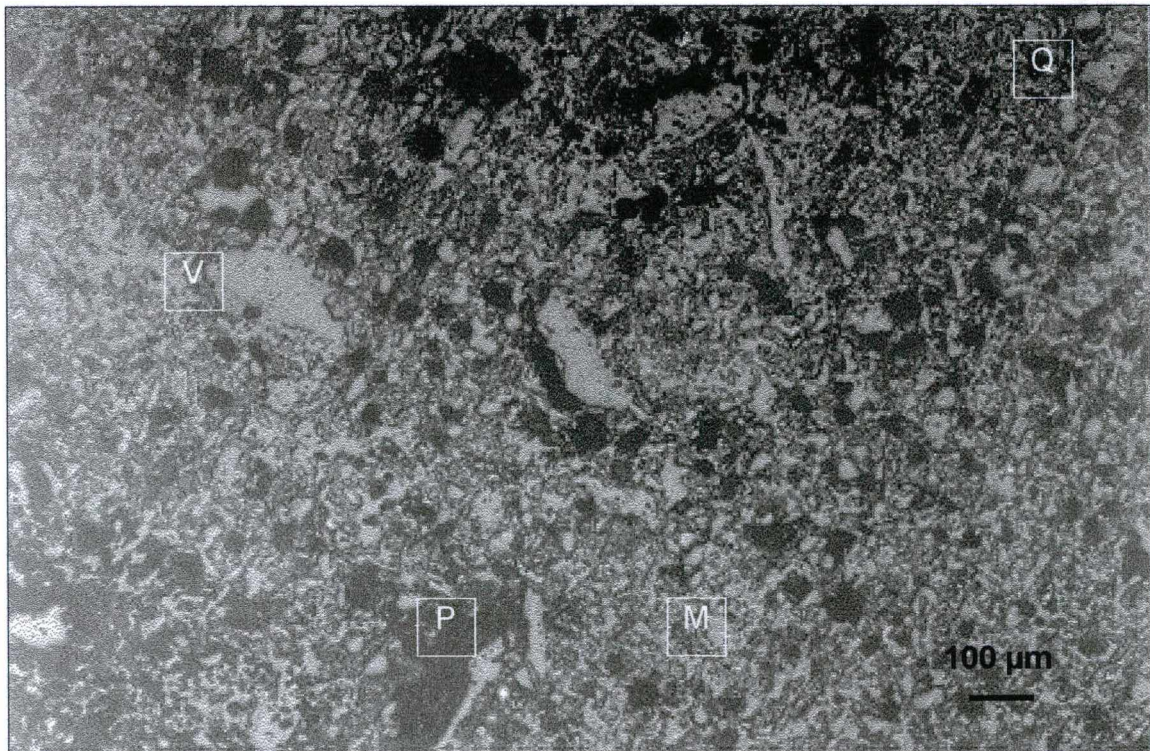


Figura 26: Micrografia da formulação M0-27, observando-se poros (P), mulita e fase vítrea finamente dispersas (M), fase vítrea (V) e quartzo (Q)

A Figura 26 é um exemplo típico do aspecto geral de um revestimento cerâmico poroso. As manchas escuras e arredondadas são poros, envoltas por uma matriz de mulita fina e fase vítrea, com regiões de fase vítrea mais clara e partículas de quartzo.

Na Figura 27 é apresentada a formulação M96-37, onde pode-se observar algumas partículas de quartzo com microtrincamento periférico e interno.

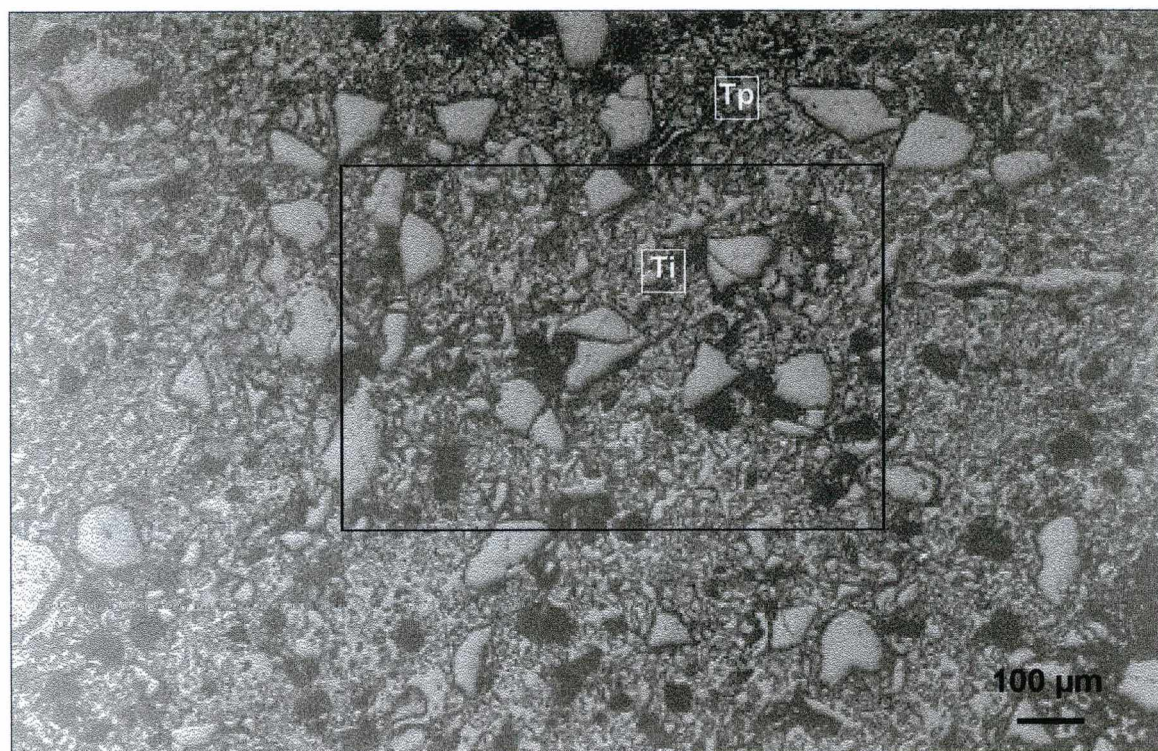


Figura 27: Micrografia da formulação M96-37, com grãos de quartzo com trincas internas (Ti) e periféricas (Tp)

Na Figura 28 tem-se uma ampliação da região marcada na Figura 27. É possível notar que as partículas de quartzo apresentaram descolamento da matriz, mas a presença de trincas internas ocorreu somente em algumas partículas. Mesmo a presença de poros ao lado dos grãos de quartzo não auxiliou o alívio das tensões geradas na inversão de fase β para α , evidenciada pelas partículas com fratura interna ao lado de um poro no centro da foto.

Na Figura 29 (formulação M0-27) observa-se uma estrutura acompanhada de porosidade (interna e ao seu redor). Esta partícula é maior que a malha em que as matérias-primas foram peneiradas (45 μ m), sendo provavelmente formada na queima.

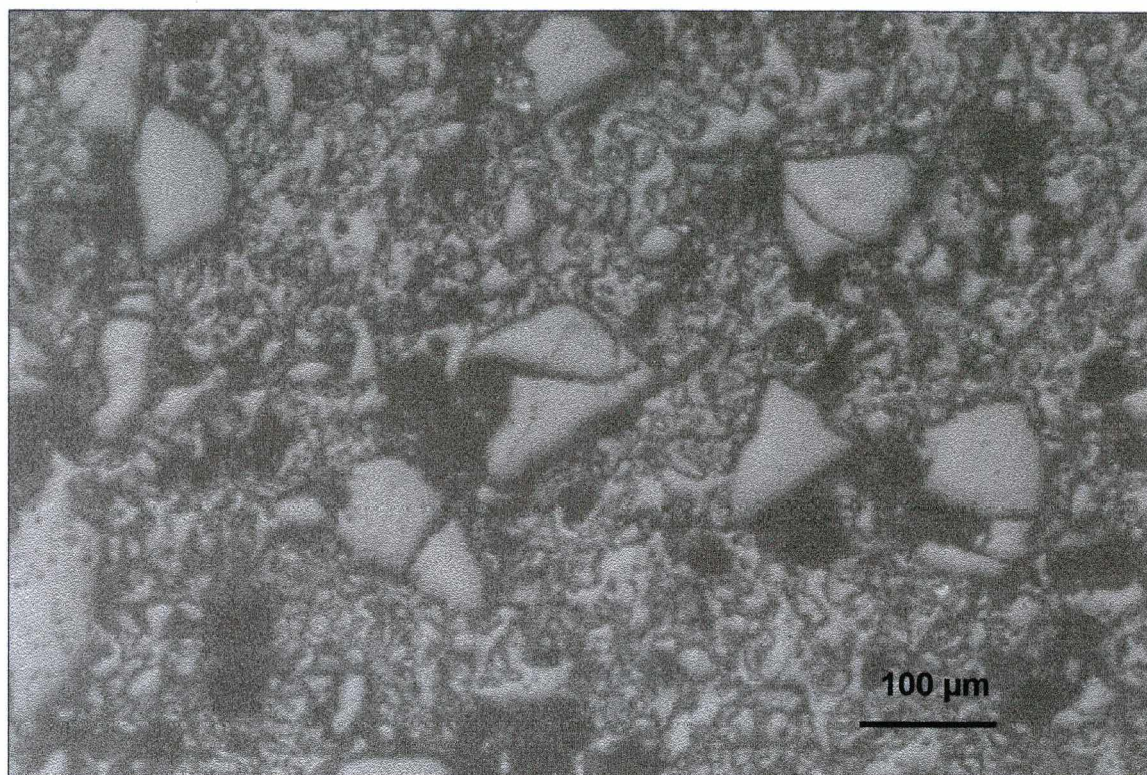


Figura 28: Formulação M96-37, fraturas em grãos de quartzo

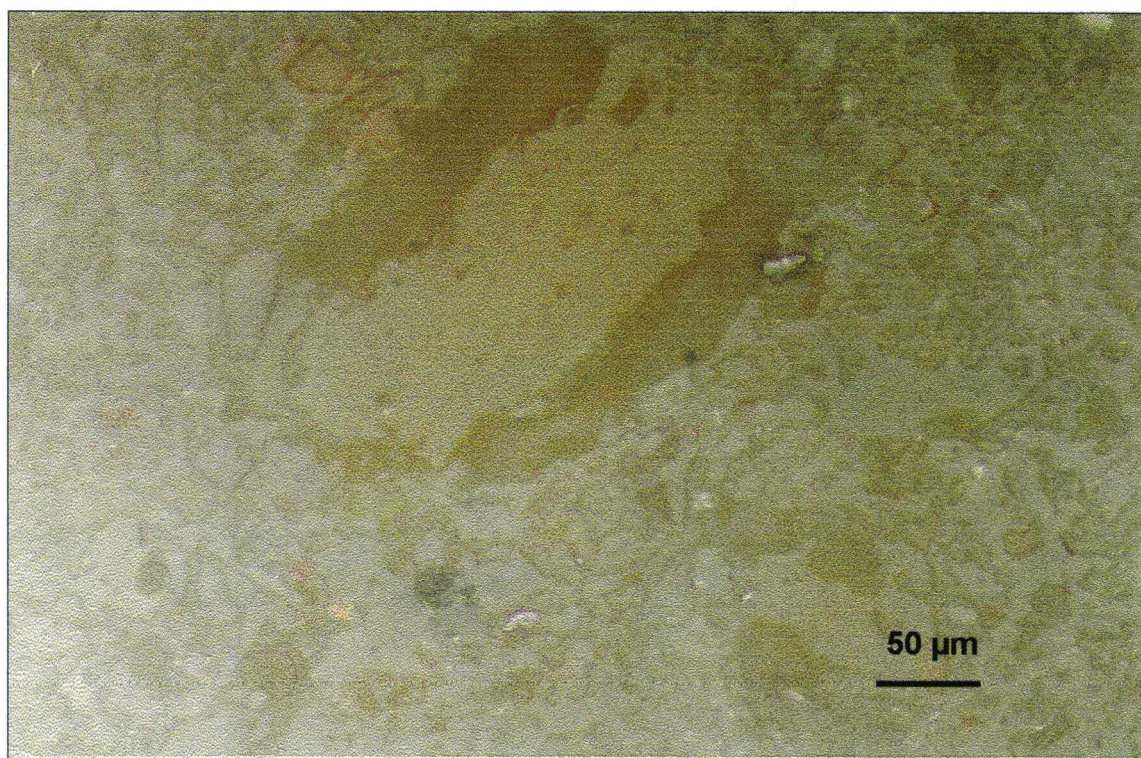


Figura 29: M0-27, partícula com porosidade interna associada a poros externos

A análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e a análise química qualitativa por EDAX das amostras são mostradas nas Figuras 30 a 38.

A análise química da partícula da Figura 30, presente na formulação M0-27, indicou a presença de Si, Al, O (majoritários), K, Ca, Mg, Fe e Ti. Comparando-se esta figura com a Figura 29, nota-se a mesma morfologia da partícula que, devido aos íons de potássio e ferro (principalmente), pode ser relativa a alguma fase vítrea formada a partir da ilita.

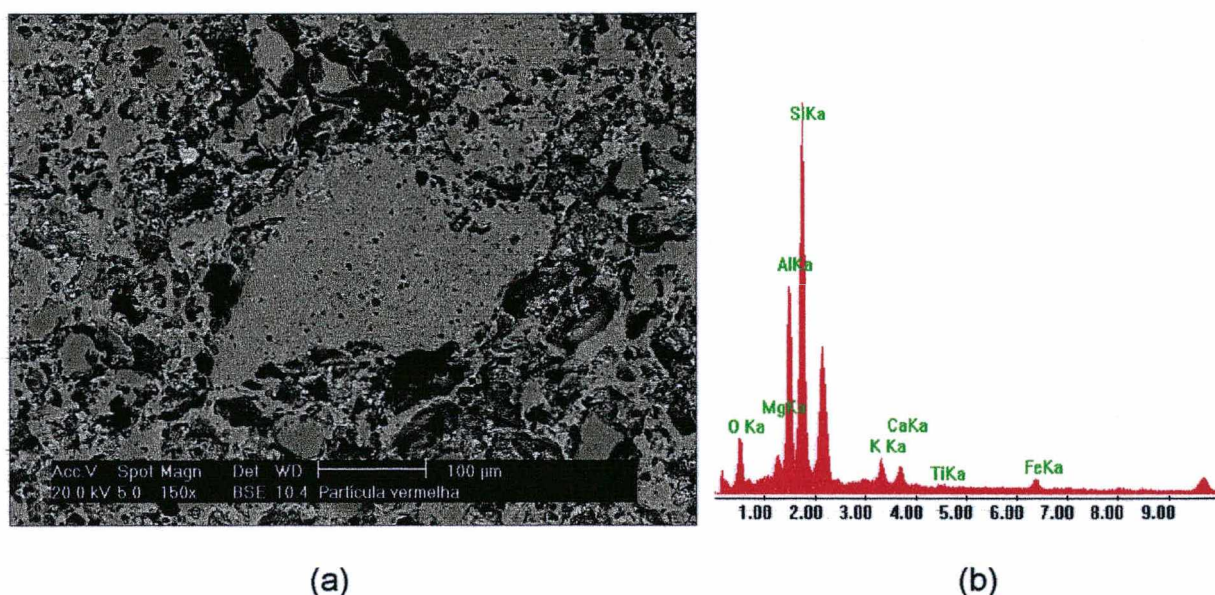


Figura 30: Formulação M0-27, (a) partícula porosa e (b) EDAX da partícula

Na Figura 31 (formulação M0-27), é observada uma partícula de quartzo (confirmada pelo EDAX, que acusou somente Si e O) com fratura interna, envolta por matriz vítrea com fraturas ramificadas e partículas mais escuras, cuja análise química indica maior presença de Si, Ca, Al e O. Mesmo nesta formulação, a de menor teor e tamanho de partículas de quartzo, houve ocorrência de fratura na matriz, que segundo Warshaw e Seider (1976) são o tipo mais danoso por serem interconectadas.

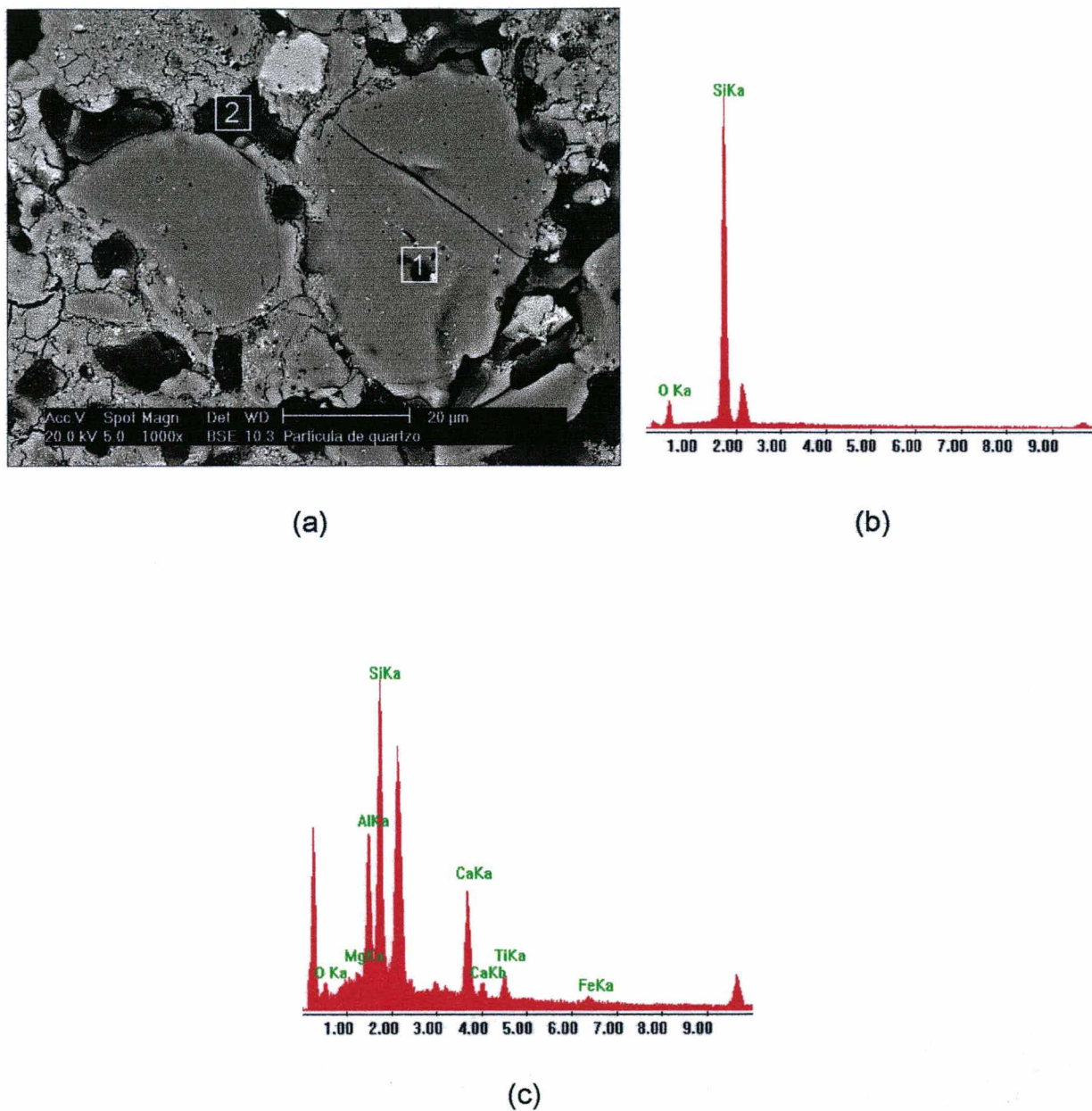


Figura 31: Formulação M0-27, (a) grão de quartzo fraturado (1) envolto por matriz vítrea com fraturas ramificadas e algumas partículas escuras (2), (b) EDAX da partícula 1 e (c) EDAX da partícula 2

A microestrutura da formulação M33-37 é mostrada nas Figuras 32 a 34. Na Figura 32, observa-se uma partícula de microclino (contendo Si, O, K, Al e Na pelo EDAX) sem iniciar a fusão e coberta de gretas.

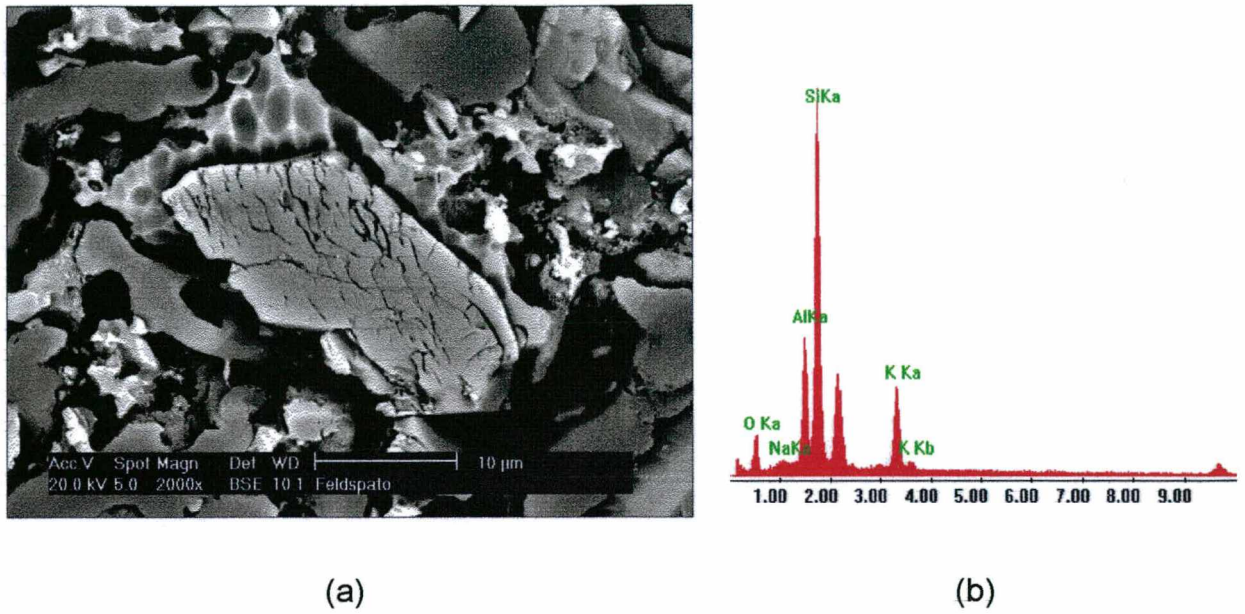


Figura 32: Formulação M33-37, (a) grão de feldspato potássico (gretado) e EDAX da partícula de feldspato

Na figura 33, observou-se a presença de cristais ricos em Si, O e Mg, sendo a enstatita uma possível fase com estes constituintes.

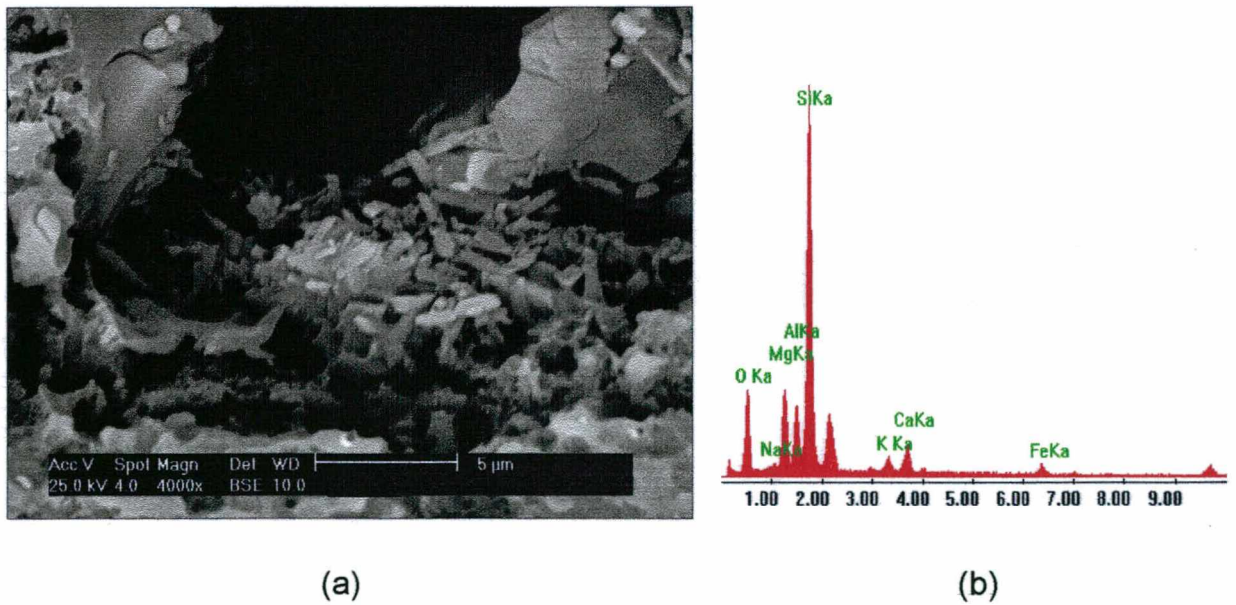


Figura 33: Formulação M33-37, (a) possíveis cristais de enstatita e (b) EDAX dos cristais

Ainda em M33-37 (Figura 34), prováveis cristais prismáticos de diopsita, contendo principalmente Si, O, Ca e Mg, são vistos à direita de uma partícula com predomínio de Si, Ca, Mg, Al e O, semelhante à partícula 2 da Figura 31.

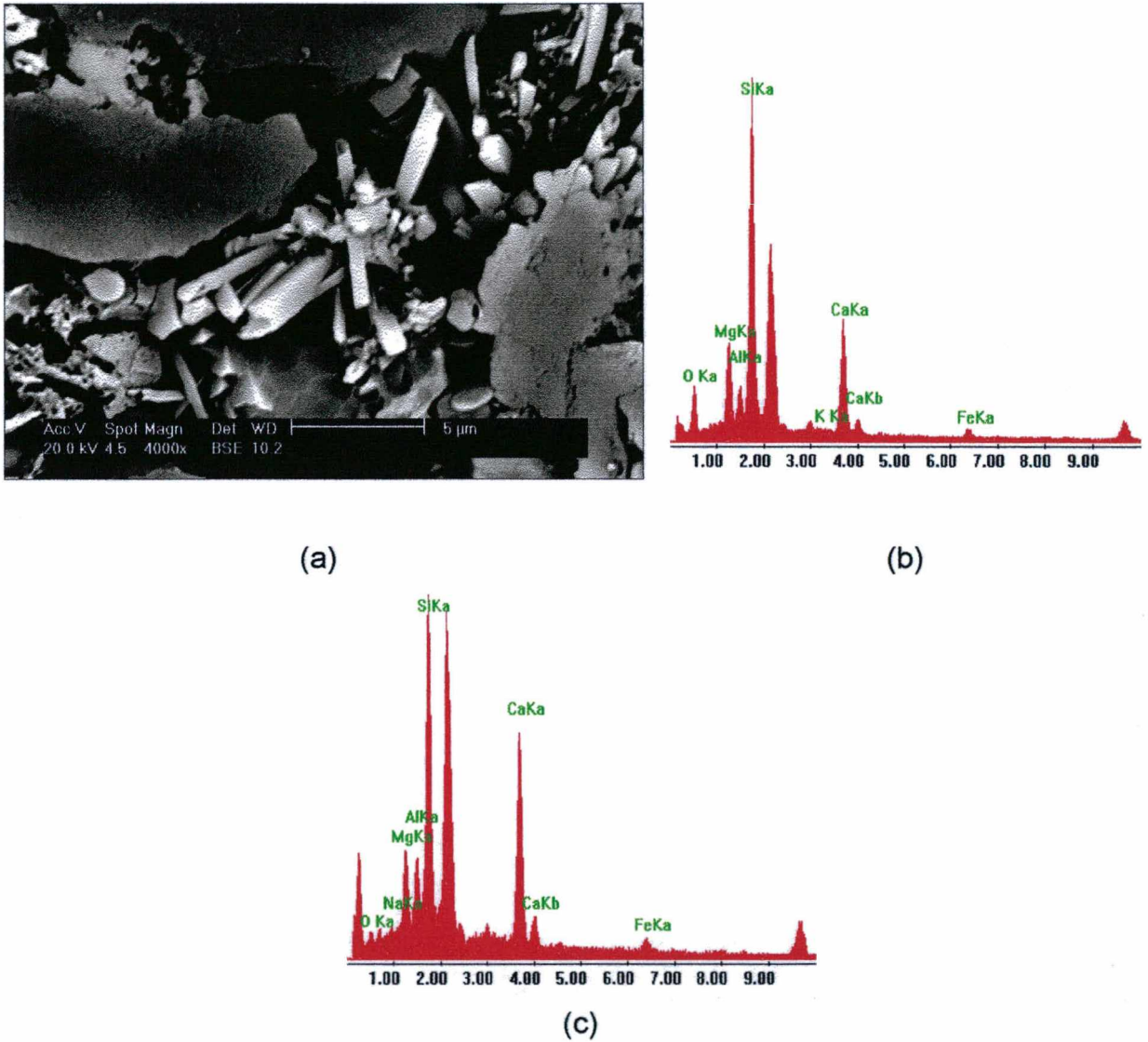


Figura 34: Formulação M33-37, (a) cristais prismáticos, provavelmente diopsita, (b) EDAX dos cristais e (c) EDAX da partícula à esquerda dos cristais

A formulação M48-37 (Figura 35) mostrou uma maior frequência de fratura ao redor dos grãos de quartzo (matricial) do que M0-27 e M33-37. As fraturas atingem regiões distantes das partículas, podendo-se notar a rede de conexão das trincas.

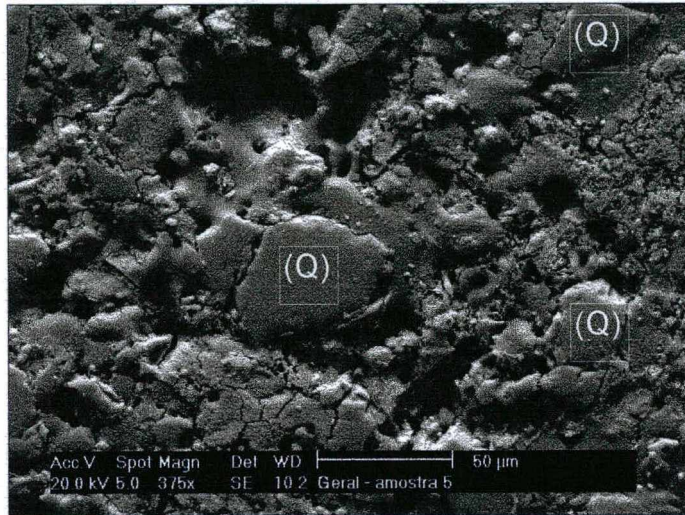


Figura 35: M48-37, trincas na matriz ao redor das partículas de quartzo (Q)

Na Figura 36 (formulação M70-37) foi observado que a maior parte das partículas de quartzo encontravam-se praticamente soltas da matriz, com as trincas periféricas envolvendo-as.

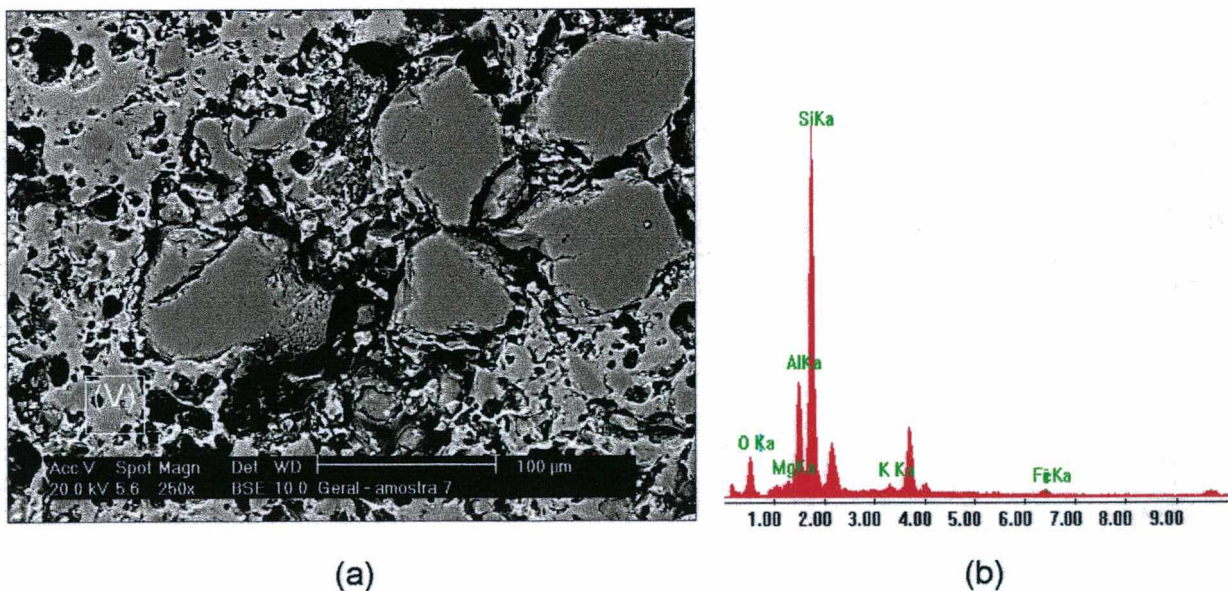


Figura 36: Formulação M70-37, (a) partículas de quartzo com intensa fratura periférica e (b) EDAX da fase vítrea (V)

Na Figura 36, a análise química da fase vítrea ao redor da partícula de quartzo indicou Si, O e Al como componentes principais, além de Na, K, Ca, Mg e Fe. Os primeiros elementos provavelmente eram originários de argilominerais e formaram fase vítrea de baixa viscosidade com os últimos citados (alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, todos fundentes) permitindo a fácil propagação das trincas.

A formulação M96-37 apresentou a mesma característica de fraturas extensas e ramificadas na fase vítrea ao redor dos grãos de quartzo. Na Figura 37 são vistas algumas partículas grosseiras de quartzo com destacamento quase total da matriz.

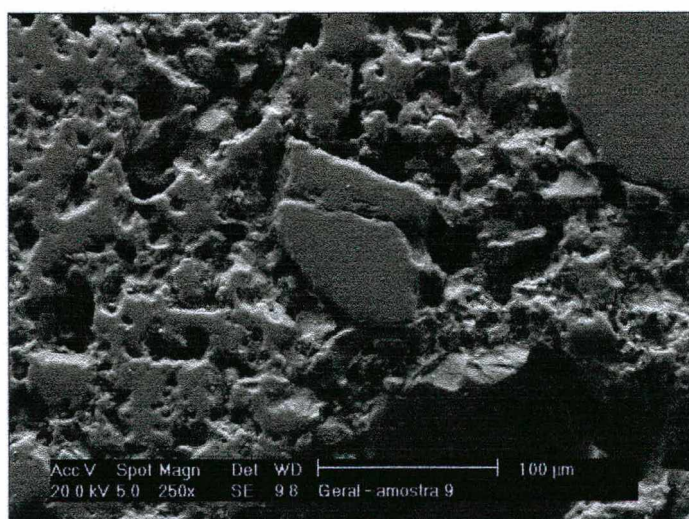


Figura 37: M96-37, grão de quartzo com fratura interna e destacamento da matriz

Através das observações em microscopias ótica e eletrônica notou-se que o aumento do tamanho das partículas de quartzo, principalmente acima de 63 µm (formulações M70-32, M70-37, M96-32 e M96-37), conduziu a uma maior ocorrência de extensivo trincamento periférico (ao redor das partículas). Fraturas através dos grãos ocorreram em todas as formulações e mesmo em partículas muito pequenas, conforme a Figura 38 referente à formulação M33-37.

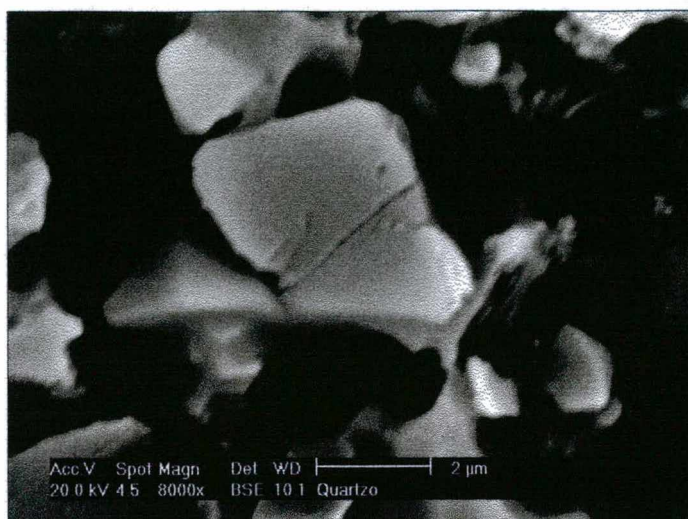


Figura 38: Fratura interna em partícula de quartzo menor que 6 μ m

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados sobre os efeitos da presença do quartzo nas propriedades mecânicas de cerâmicas de revestimento e na análise dos resultados obtidos na experimentação, concluiu-se que, nas formulações avaliadas:

- a diminuição do módulo de resistência à flexão sofre uma maior influência do teor do que do tamanho das partículas do quartzo presente.
- teores de 32% de quartzo propiciam resistência mecânica adequada, com pouca influência do tamanho das partículas desta fase.
- teores de 37% de quartzo, com partículas maiores que $45\mu\text{m}$, provocam grande redução da resistência mecânica e elevado coeficiente de variação térmica linear entre 500 e 650°C .
- o aumento do coeficiente de variação térmica linear entre 500 e 650°C é dependente do aumento do tamanho das partículas e do teor de quartzo presente.
- há uma relação inversamente proporcional entre o coeficiente de variação térmica linear entre 500 e 650°C e o módulo de resistência à flexão.
- o aumento tanto do teor quanto do tamanho das partículas do quartzo adicionado não influenciou, qualitativamente, a formação de novas fases cristalinas.
- há pouca participação do quartzo nas reações ocorridas na queima, evidenciada pela não dissolução ou arredondamento da superfície de suas partículas.
- a presença de partículas grosseiras (até $102\mu\text{m}$), mesmo nas formulações com 37% de quartzo, não tornou o módulo de resistência à flexão dos corpos de prova inadequado perante as exigências prescritas pela norma NBR 13818 (ABNT, 1997).

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal consequência tecnológica da presença de altos teores ou de partículas grosseiras de quartzo é a redução na resistência mecânica, avaliada pelo ensaio de flexão em três pontos. O resultado deste ensaio permite o cálculo do módulo de resistência à flexão, que mostrou-se fortemente dependente do coeficiente de variação térmica linear (α) dos corpos de prova na faixa de temperatura entre 500 e 650°C.

A resistência à fratura por choque térmico é inversamente relacionada com o α e com os gradientes térmicos no resfriamento do material, sendo que neste trabalho não foi avaliada a influência do ciclo de queima nas propriedades mecânicas e nem a contribuição das fases cristalinas formadas na queima em relação ao coeficiente de dilatação térmica linear do material. Assim, uma melhor compreensão dos defeitos causados pela inversão da fase β para a fase α do quartzo nos revestimentos monoporosos pode ser auxiliada através de trabalhos como:

- variação do teor de fases presentes nas matérias-primas formadoras de fases com elevado α após a queima, como é o caso dos minerais contendo elementos alcalino-terrosos (principalmente dolomita e talco). A obtenção de fases com α elevado possibilita o uso de menores teores de quartzo na massa, assim como confere ao produto queimado um α adequado ao ajuste dilatométrico suporte-esmalte.
- monitoramento do desenvolvimento microestrutural através da quantificação das fases cristalinas desenvolvidas na queima, para diferentes formulações e temperaturas de queima.
- estudo da influência da taxa de resfriamento na faixa de temperatura da inversão do quartzo para obtenção de melhores propriedades mecânicas.

6. BIBLIOGRAFIA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; Norma Técnica NBR 13817
Placas cerâmicas para revestimento – classificação, 1997. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; Norma Técnica NBR 13818
Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio, 1997.
78 p.

ALBERO, J. L. A., PORCAR, V. B., FUENTES, A. B. et al.; Defectos de fabricación de
pavimentos y revestimientos cerámicos. AICE, Valencia, 1991. 169 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA
REVESTIMENTO; Panorama da indústria cerâmica brasileira - 1998. ANFACER.
São Paulo, 1999.

AVGUSTINIK, A. I.; Cerámica. 2ª Edição. Ed. Reverté, Barcelona, 1983. 726 p.

BARBA, A., FELIU, C., GARCÍA, J. et al., Materias primas para la fabricación de
soportes de baldosas cerámicas. AICE, Castellón, 1997. 292 p.

BENLLOCH, A. E., NAVARRO, J. E. E. e MARQUEZ, E. R.; Arcillas ceramicas de la
region Valenciana. II estudio de las arcillas de los yacimientos de las zonas Sicha,
Mas Vell, San Juan de Moro y Araya. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 17(5), p. 285-
291, 1978.

BILLI, F., ZANI, Z., DI PRIMIO, S. et al.; Influenza delle materie prime sul coefficiente
di dilatazione. Ceramica Informazione, 4, n. 360, p. 149-154, 1996.

- BORBA, C. D. G.; Obtenção e caracterização de vitrocerâmicos de nefelina. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSC, Florianópolis, em andamento.
- BRINDLEY, G. W. e BROWN, G.; Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 1984. 495 p.
- CHAKRABORTY, A. K. e GHOSH, D. K.; Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series; J. A. Ceram. Society, 61 [3-4], p. 170-173, 1978.
- CHU, G. P. K.; Microstructures of Complex Ceramics, in Ceramic Microstructures. Editado por FULRATH, R. M. e PASK, J. A.; Robert E. Krieger, Huntington, 1976. 1008 p.
- CHUNG, F. H.; Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. Journal of Applied Crystallography, 7, p. 519-525, 1974.
- DONDI, M., FABBRI, B. e MARSIGLI, M.; Applicazione del metodo "matrix-flushing" all'analisi di fase quantitativa di laterizi e terrecote. Ceramurgia, XXVII (1), p. 1-9, 1997.
- FABBRI, B., FIORI, C. e RAVAGLIOLI, A.; Materie prime ceramiche, vol.II. - Tecniche analitiche e indagini di laboratorio. Faenza Editrice, Faenza, 1989. 532 p.
- FIORI, C., FABBRI, B. e RAVAGLIOLI, A.; Materie prime ceramiche, vol.I - Studi, ricerche e tecnologie in Italia. Faenza Editrice, Faenza, 1989. 322 p.
- FUNK, J. E.; Designing the optimum firing curve for porcelains. American Ceramic Society Bulletin, 62 (6), p. 632-635, 1982.

- GRIM, R. E.; Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 1962. 422 p.
- HASSELMAN, D. P. H.; Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. American Ceramic Society Bulletin, 49 (12), p. 1033-1037, 1970.
- HEANEY, P. J.; Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. Silica: physical behavior, geochemistry and materials application in Reviews in Mineralogy, 29, p. 1-40, 1994.
- HEYSTEK, H.; Layer-silicate minerals, in Ceramic processing before firing. Editado por ONODA, G.Y e HENCH, L.L.; John Wiley & Sons, New York, 1978. 490 p.
- KINGERY, W. D.; Firing – the proof test for ceramic processing. Editado por ONODA, G.Y e HENCH, L.L.; John Wiley & Sons, New York, 1978. 490 p.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R., Introduction to ceramics. 2^a Ed., John Wiley & Sons, 1976. 1032 p.
- KLEIN, C. e HURLBUT, C. S.; Manual of Mineralogy. 21^a Ed., John Wiley and Sons, 1993. 681 p.
- MACKENZIE, R. C.; The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society, London, 1957. 456 p.
- MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A. O.; A expansão térmica de materiais cerâmico, parte III: efeitos da adição de calcita. Cerâmica Industrial, 3 (4-6), p. 18-23, 1998.
- MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments. 2^a Ed., John Wiley and Sons, New York, 1984. 538 p.
- MOORE, D. M. E REYNOLDS JR., R. C.; X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York, 1989. 332 p.

- MORELLI, M.; Apostila da disciplina Processamento de Materiais Cerâmicos. São Carlos, 1995. Não paginado.
- MOTTA, J. F. M., CABRAL JR., M. C. e TANNO, L. C.; Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica de revestimentos: desafios ao setor produtivo. *Cerâmica Industrial*, 3 (4-6), p. 30-38, 1998.
- NAVARRO, J. E. E., ALBARO, J. L. A. E FUSTER, M. M.; *Tecnologia Ceramica*, vol. II Pastas Cerâmicas. Instituto de Quimica Tecnica, Valencia, 1985. 321 p.
- RAMIRO, D.; Setor cerâmico vai exportar 15% mais este ano. *O Estado de São Paulo*, 29 abr. 1999. Negócios e oportunidades, p.1.
- RAVAGLIOLI, A., FIORI, C. e FABBRI, B.; *Materie prime ceramiche*, vol.III – Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali. Faenza Editrice, Faenza, 1989. 392 p.
- REED, J. S.; *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, 2ª Edição. Wiley-Interscience, New York, 1995. 658 p.
- SANTOS, P. de S.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª ed., vol. 1. Ed. Edgard Blücher, S. Paulo, 1989. 499 p.
- SCHNEIDER, S. J.; *Engineered Materials Handbook*, vol. 4 – Ceramics and Glasses. ASM International, 1991. 1217 p.
- SCHÜLLER, K. -H., SLADEK, R. e HUSE, P.; Determination of quartz in ceramics by dilatometry. *Thermochemica Acta*, 135, p. 335-340, 1988.
- SCOPEL, C. A., RIELLA, H. G. e HOTZA, D.; Software para análise racional de matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica* 44 (285/286), p. 64, 1998.

SEGURA, A.; Monococción porosa. *Cerâmica* 41 (270), 1995.

TWENTYMAN, M. E.; Some factors affecting the refire dunting of vitreous china: a review. *British Ceramic Transactions and Journal*, 89 (2), p. 67-76, 1990.

VAN VLACK, L. H.; *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1973. 427 p.

VERDUCH, A. G.; in *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*; BARBA, A., FELIU, C., GARCÍA, J. et al., ITC-AICE, 1997. 292 p.

VOORT, G. F. V., *Metallography principles and practice*. McGraw-Hill, New York, 1984. 752 p.

WARSHAW, S. I. e SEIDER, R. J.; Triaxial porcelains – strength and microstructural relations, in *Ceramic Microstructures*. Editado por FULRATH, R. M. e PASK, J. A.; Robert E. Krieger, Huntington, 1976. 1008 p.

ANEXO I: Difratomogramas das matérias-primas

As quatro matérias-primas utilizadas na preparação da massa de referência M0-27 (ver item 3.2) foram analisadas por difração de raios-X para a sua caracterização mineralógica. Nas Figuras 1 a 4 são apresentados os difratogramas das argilas 1 e 2, do calcário e do talco, junto à identificação das fases comparadas com as fichas-padrão do JCPDS.

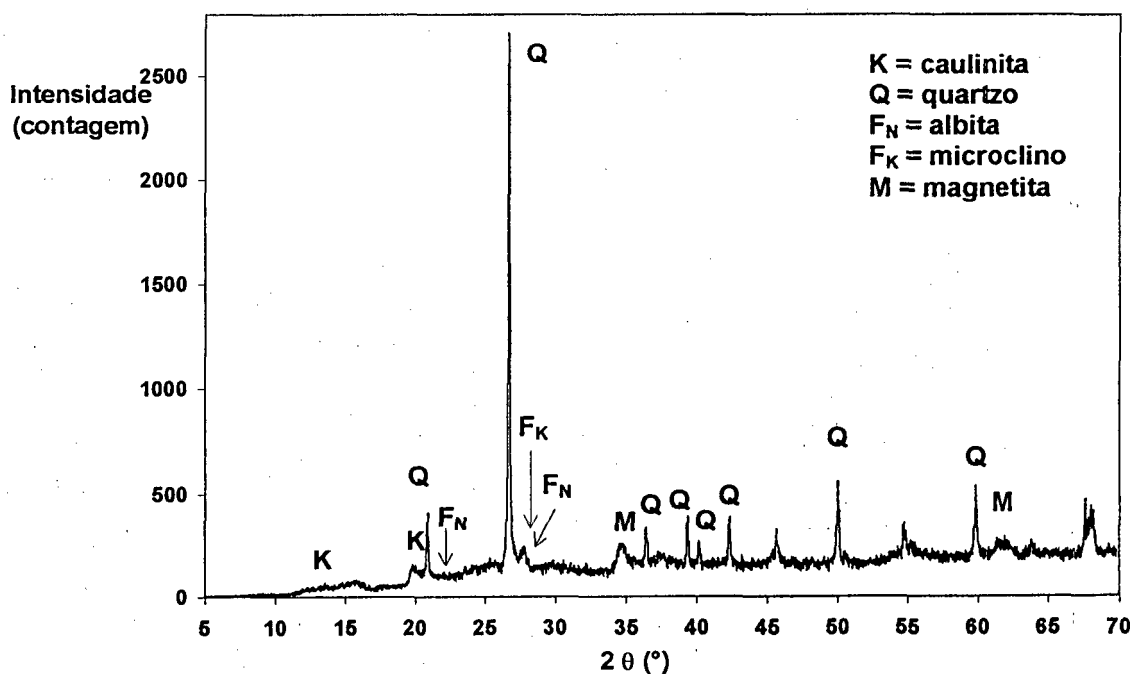


Figura 1: Difrátograma da argila 1

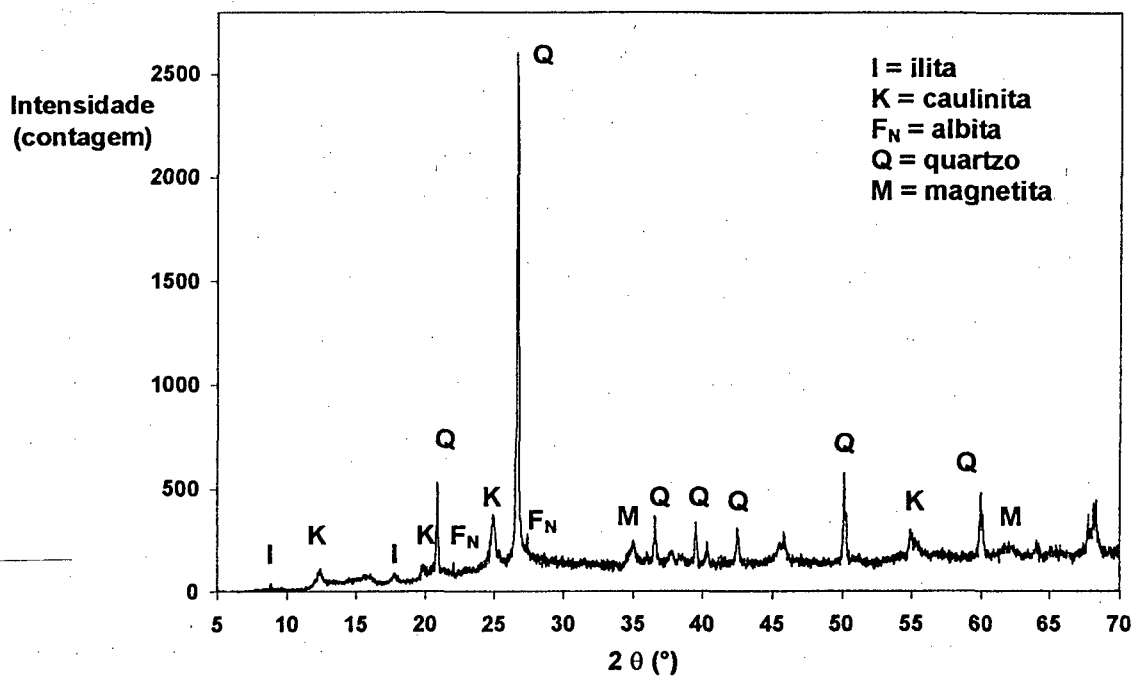


Figura 2: Difratoograma da argila 2

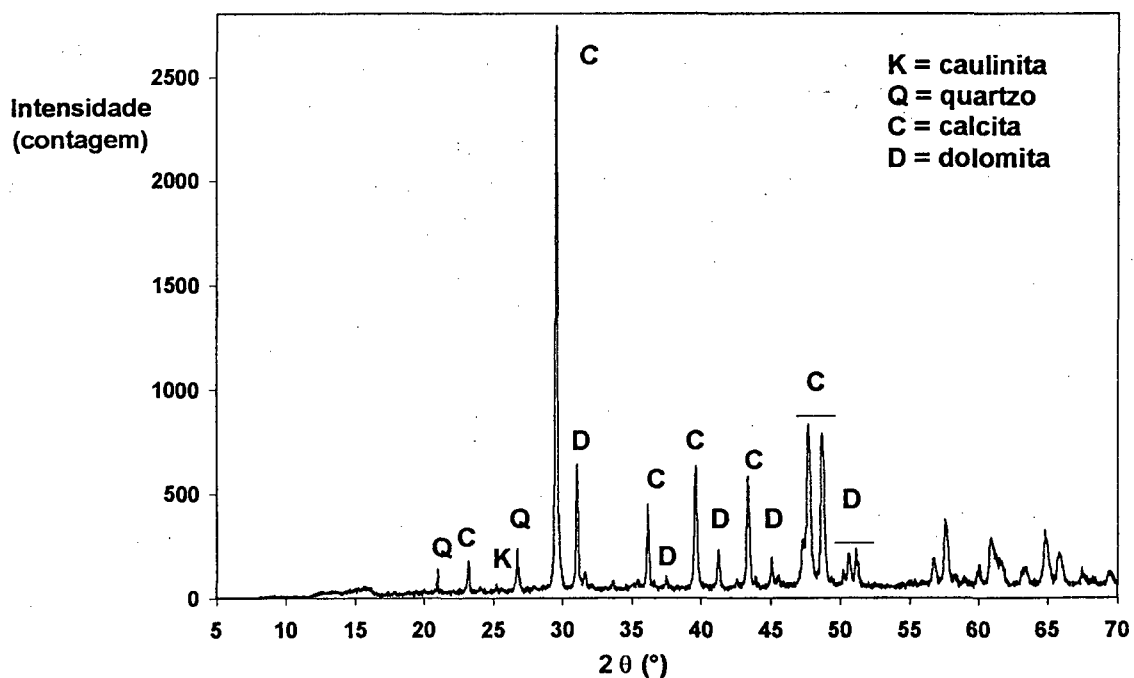


Figura 3: Difratoograma do calcário

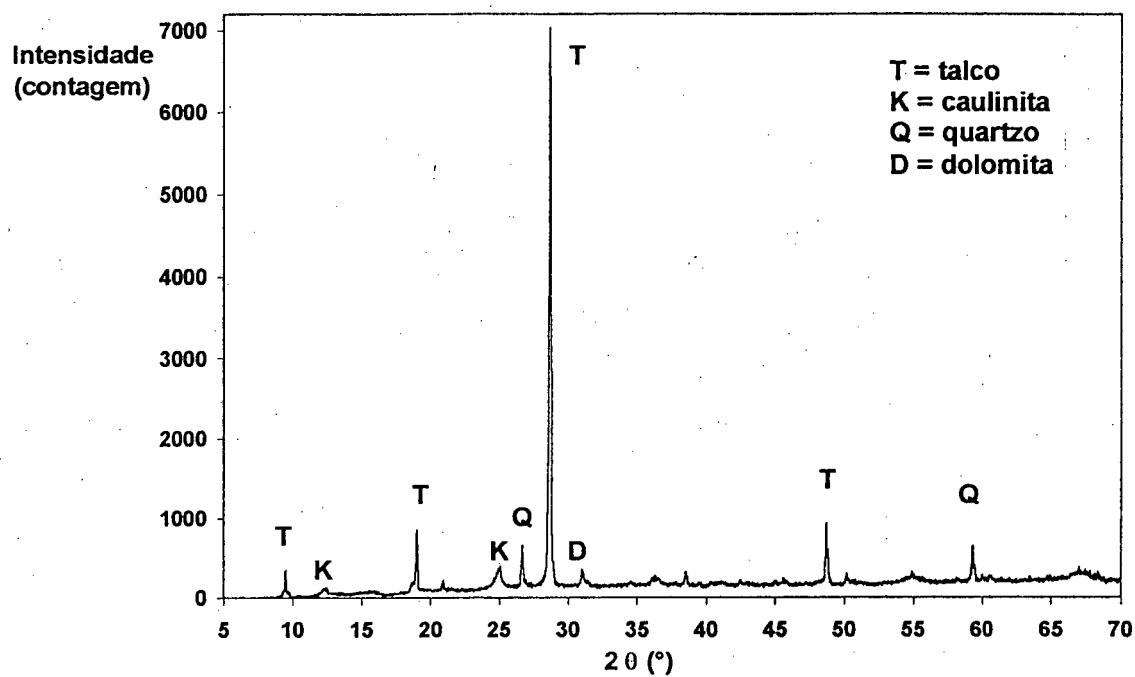


Figura 4: Difratoograma do talco

ANEXO II: Curvas de compactação das formulações

As curvas de compactação para as nove formulações tiveram como objetivo definir uma equação relacionando a pressão aplicada e a densidade aparente após a secagem dos corpos de prova, obtida pelo método de imersão em mercúrio. A densidade padrão neste trabalho foi $1,96 \text{ g/cm}^3$, sendo a pressão necessária, por formulação, calculada através da equação abaixo (Van Vlack, 1973):

$$\rho_{ap} = K * \log P_{ap} + \rho_{enchim}, \text{ onde}$$

ρ_{ap} é a densidade aparente após secagem das peças compactadas, em g/cm^3 ;

K é uma constante;

P_{ap} é a pressão aplicada na compactação, em MPa; e

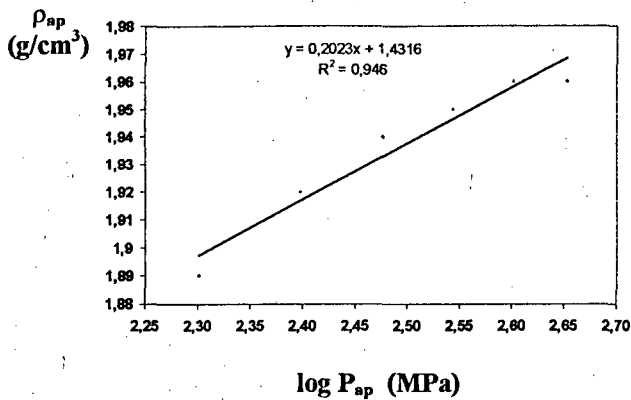
ρ_{enchim} é a densidade inicial dos corpos de prova após o enchimento da matriz, antes da aplicação da pressão de compactação, em g/cm^3 .

As pressões aplicadas e as densidades aparentes de cada formulação encontram-se na tabela 1.

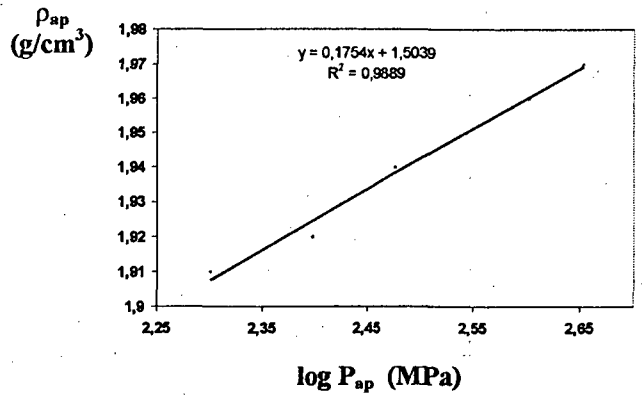
Tabela 1: Testes de compactação para as nove formulações

Pressão aplicada (MPa)	log pressão aplicada (MPa)	Densidade aparente após secagem (g/cm^3)								
		M0-27	M33-32	M33-37	M48-32	M48-37	M70-32	M70-37	M96-32	M96-37
200	2,301	1,89	1,91	1,91	1,91	1,92	1,92	1,92	1,93	1,94
250	2,398	1,92	1,92	1,93	1,94	1,94	1,94	1,94	1,95	1,95
300	2,477	1,94	1,94	1,94	1,95	1,95	1,95	1,95	1,96	1,97
350	2,544	1,95	1,95	1,96	1,96	1,96	1,96	1,97	1,98	1,98
400	2,602	1,96	1,96	1,97	1,97	1,97	1,97	1,98	1,99	1,99
450	2,653	1,96	1,97	1,97	1,98	1,98	1,98	1,98	2,00	2,00

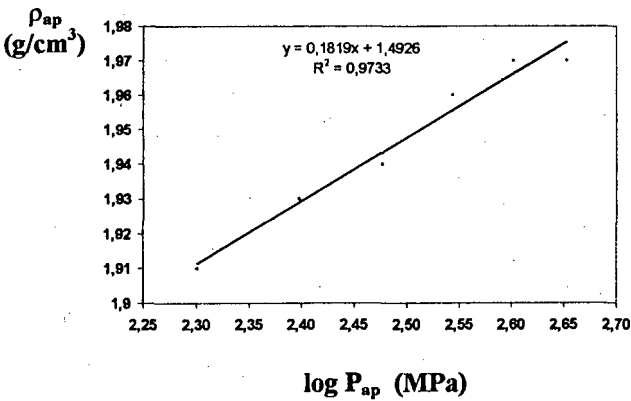
As curvas e equações utilizadas no cálculo da pressão de compactação para densidade de $1,96 \text{ g/cm}^3$ em cada formulação são apresentados nas Figuras 1 e 2.



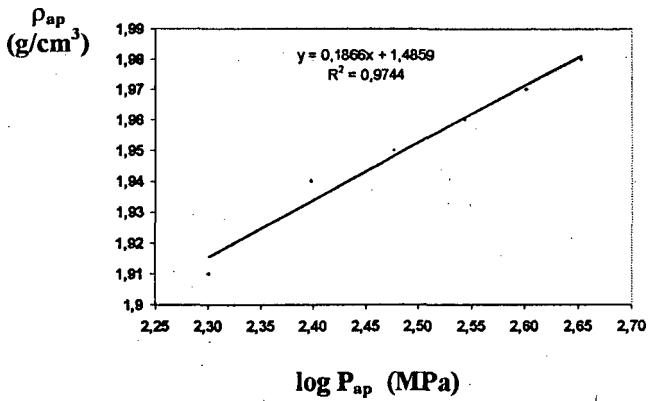
(a)



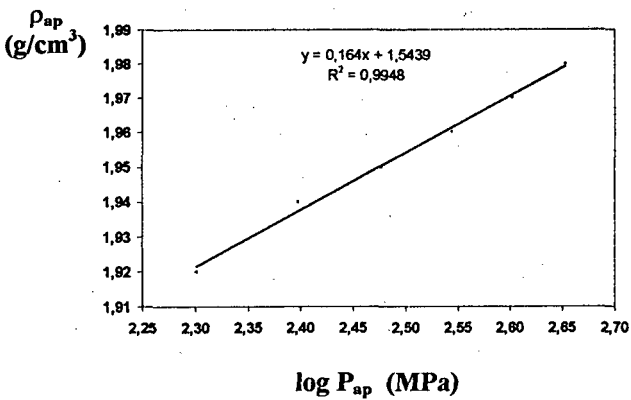
(b)



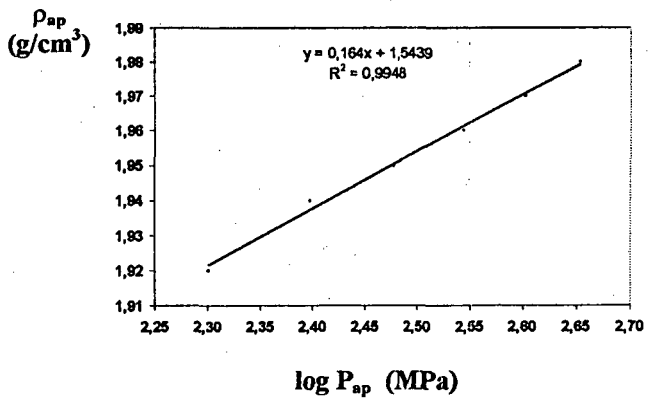
(c)



(d)

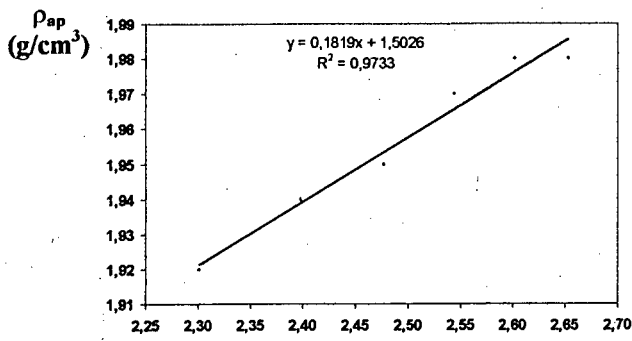


(e)



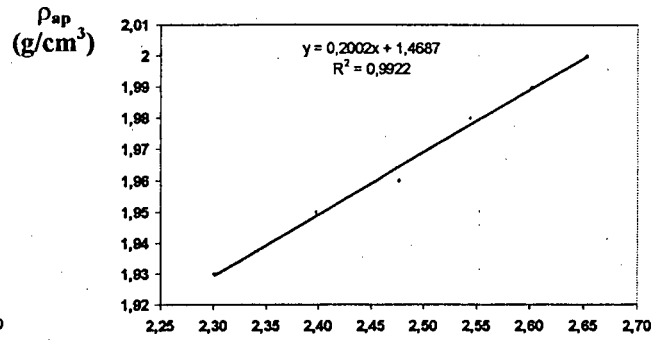
(f)

Figura 1: Curvas de compactação das formulações (a) M0-27, (b) M33-32, (c) M33-37, (d) M48-32, (e) M48-37 e (f) M70-32



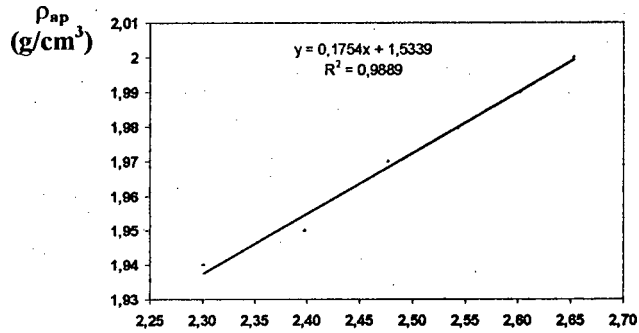
$\log P_{ap}$ (MPa)

(a)



$\log P_{ap}$ (MPa)

(b)



$\log P_{ap}$ (MPa)

(c)

Figura 2: Curvas de compactação das formulações (a) M70-37, (b) M96-32 e (c) M96-

ANEXO III: Curvas dilatométricas das formulações com adição de quartzo

O comportamento dilatométrico dos corpos de prova de cada formulação seguiu a mesma tendência tanto no aquecimento (variação linear irreversível) quanto no resfriamento (variação linear reversível). No item 4.4.3 foi apresentada a curva relativa ao corpo de prova da formulação M0-27, sendo as curvas referentes às outras formulações apresentadas a seguir. O aquecimento foi feito com a mesma curva de queima das formulações (ver item 4.3) e o resfriamento a 10°C/min.

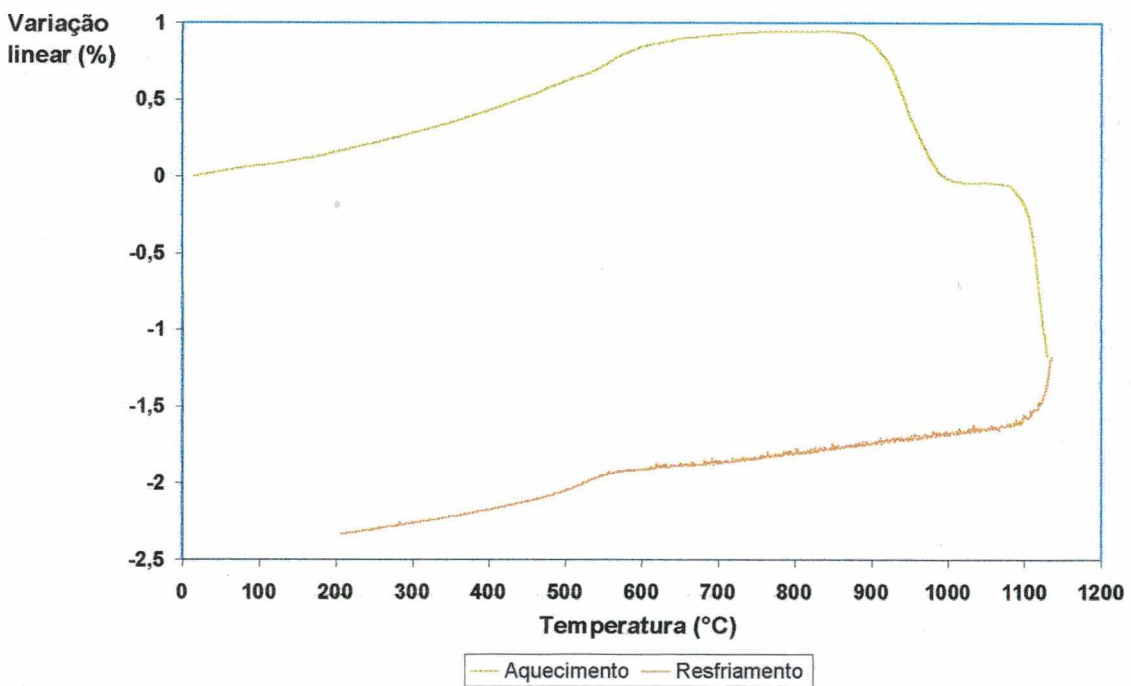


Figura 1: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M33-32

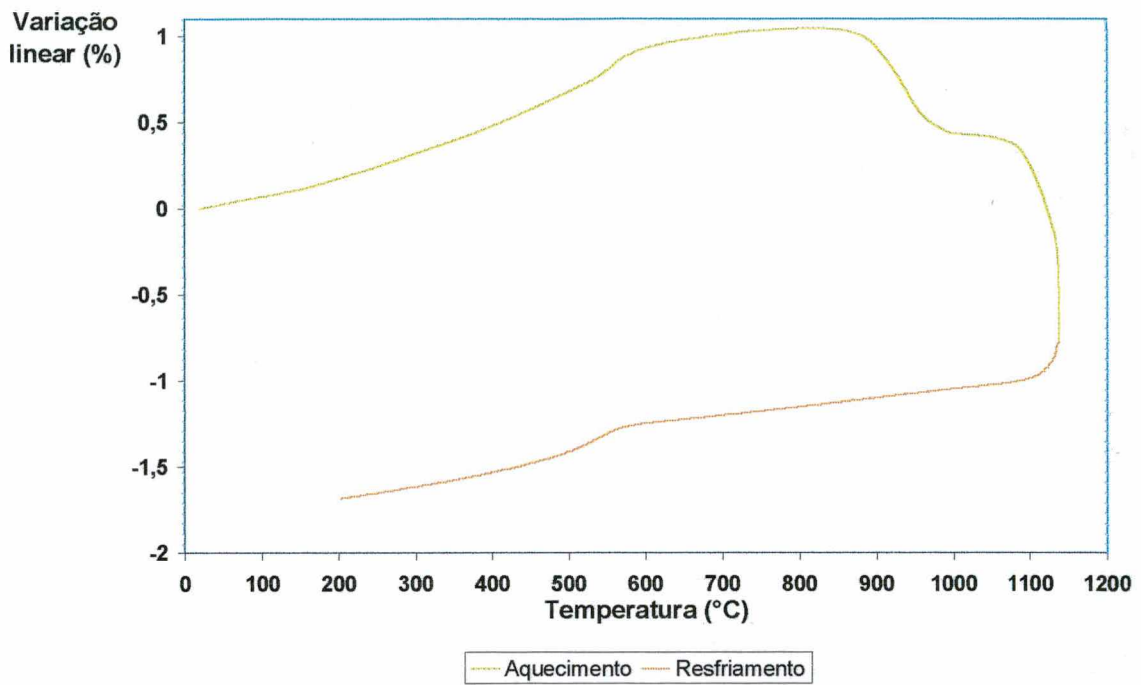


Figura 2: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M33-37

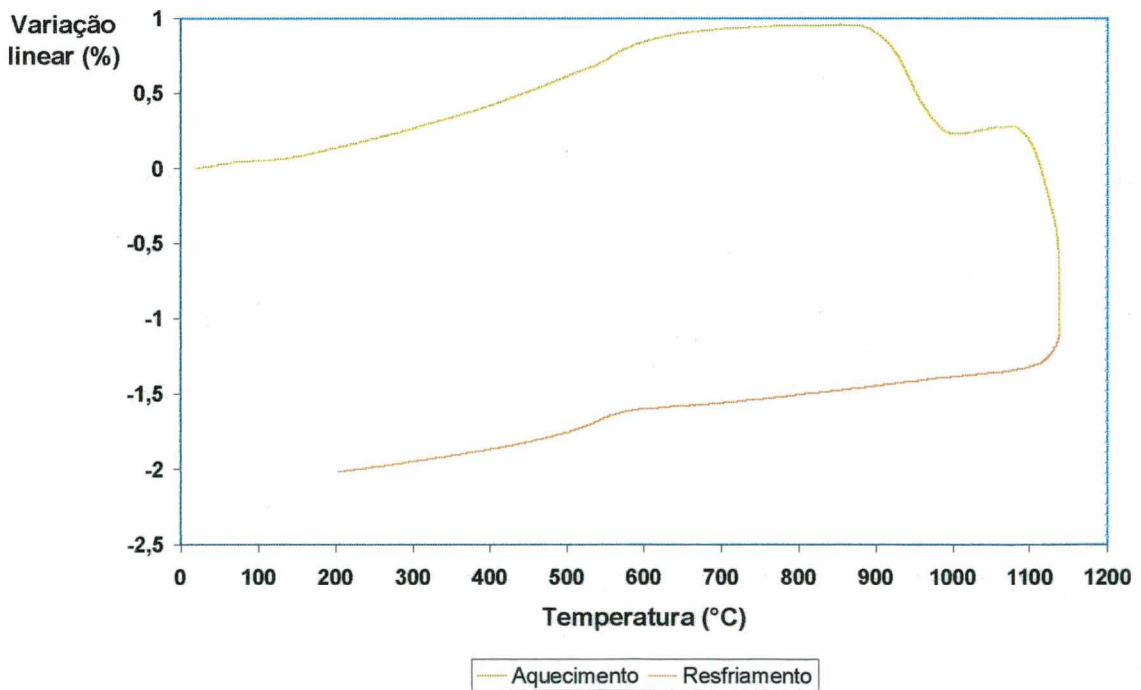


Figura 3: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M48-32

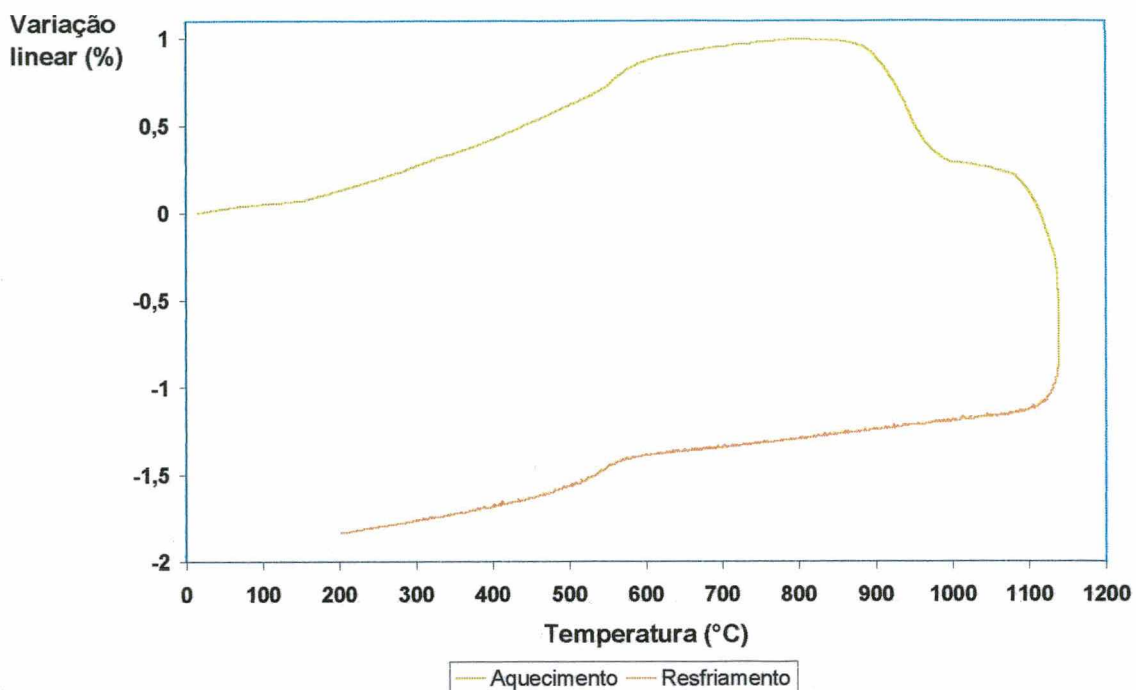


Figura 4: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M48-37

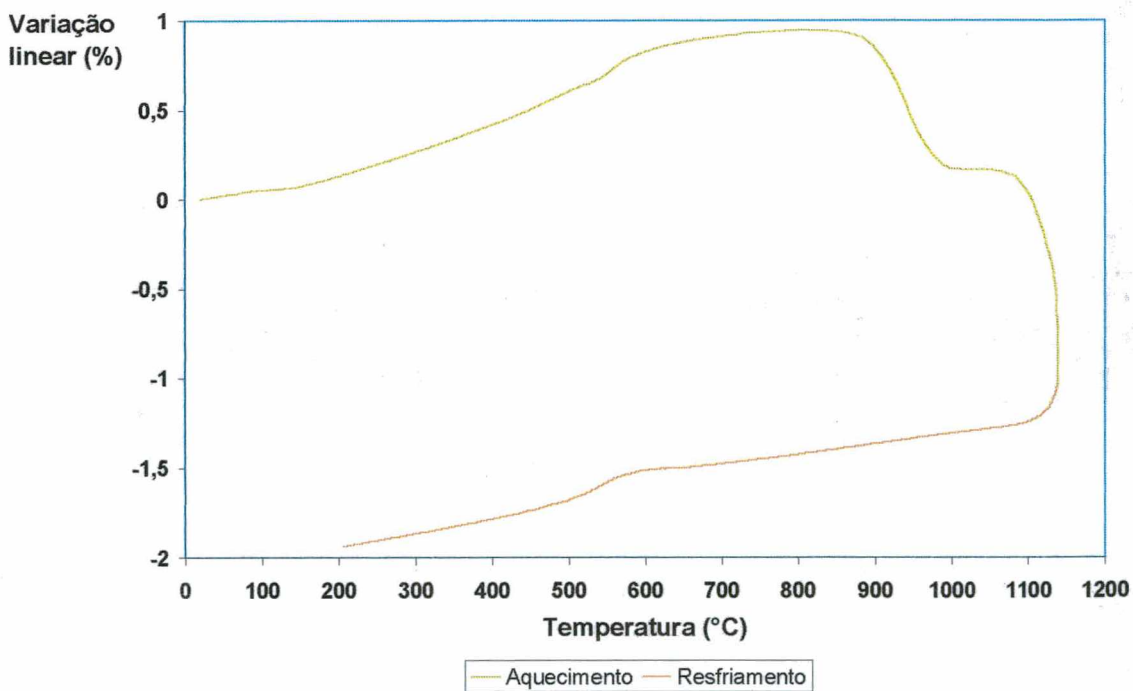


Figura 5: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M70-32

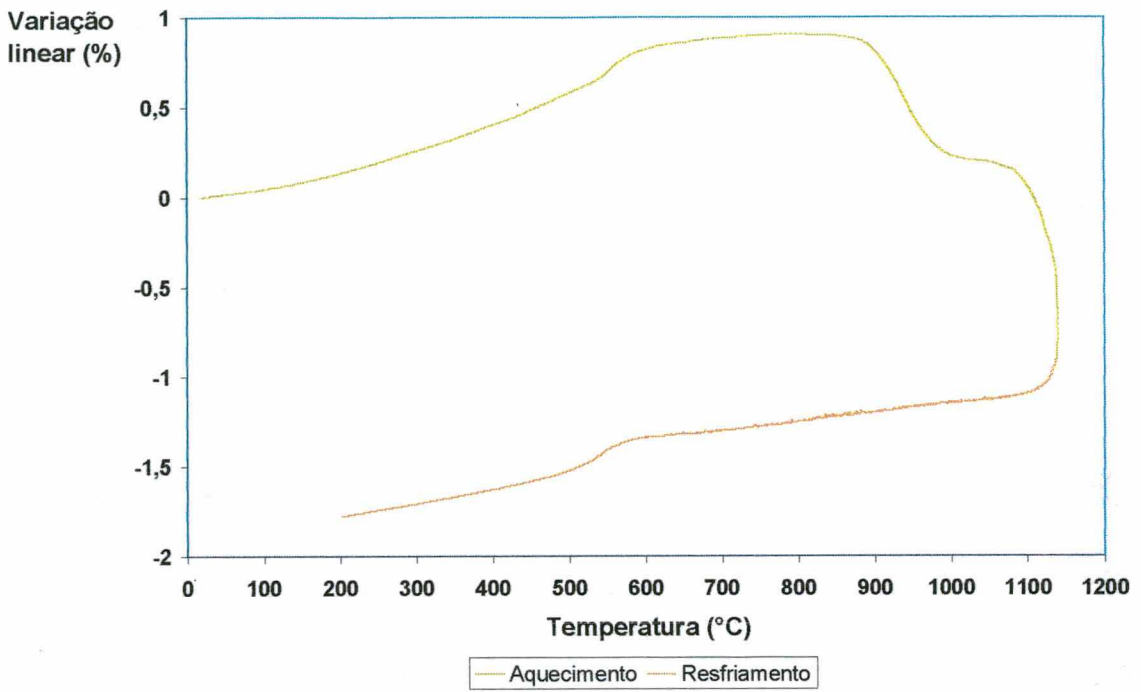


Figura 6: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M70-37

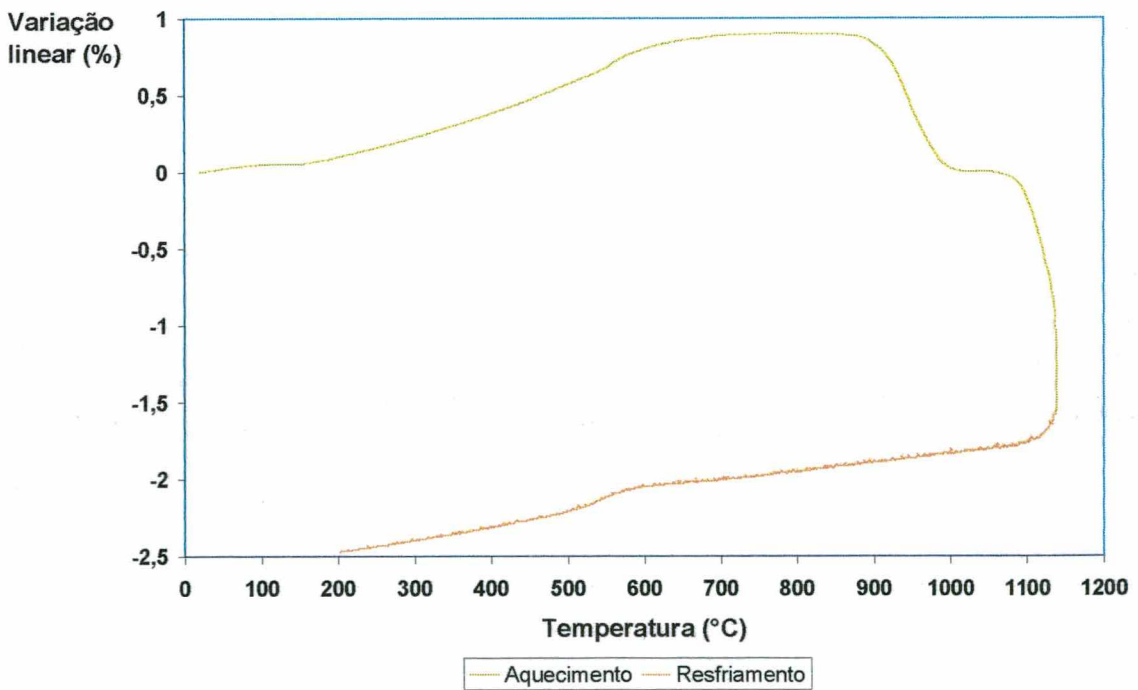


Figura 7: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M96-32

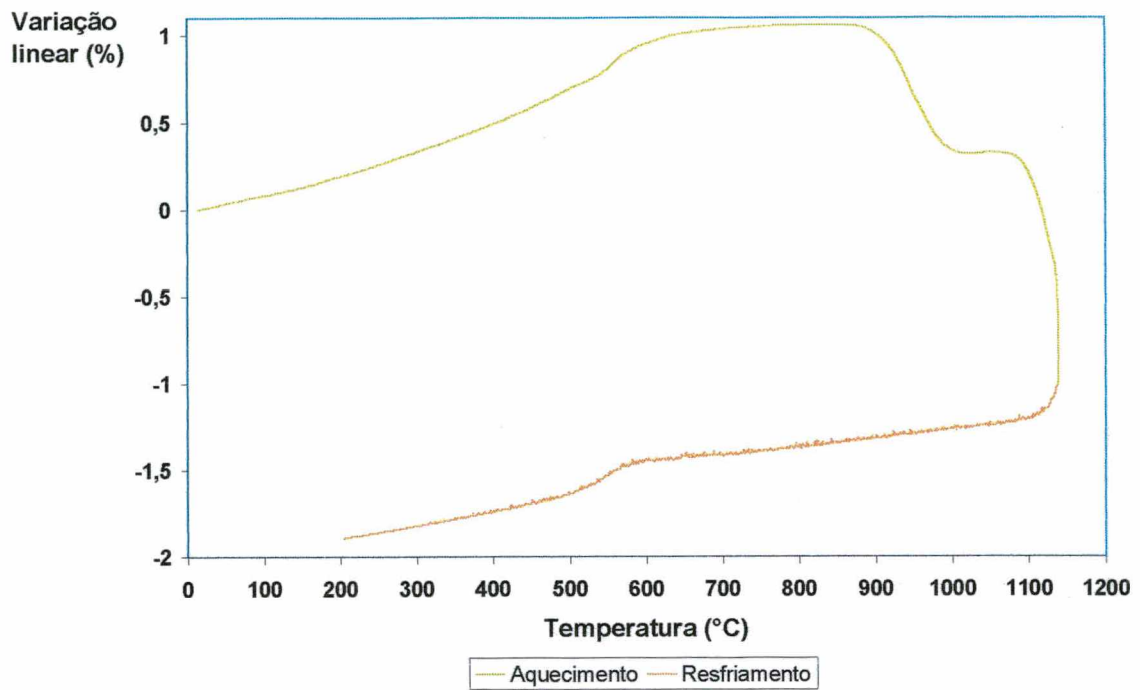
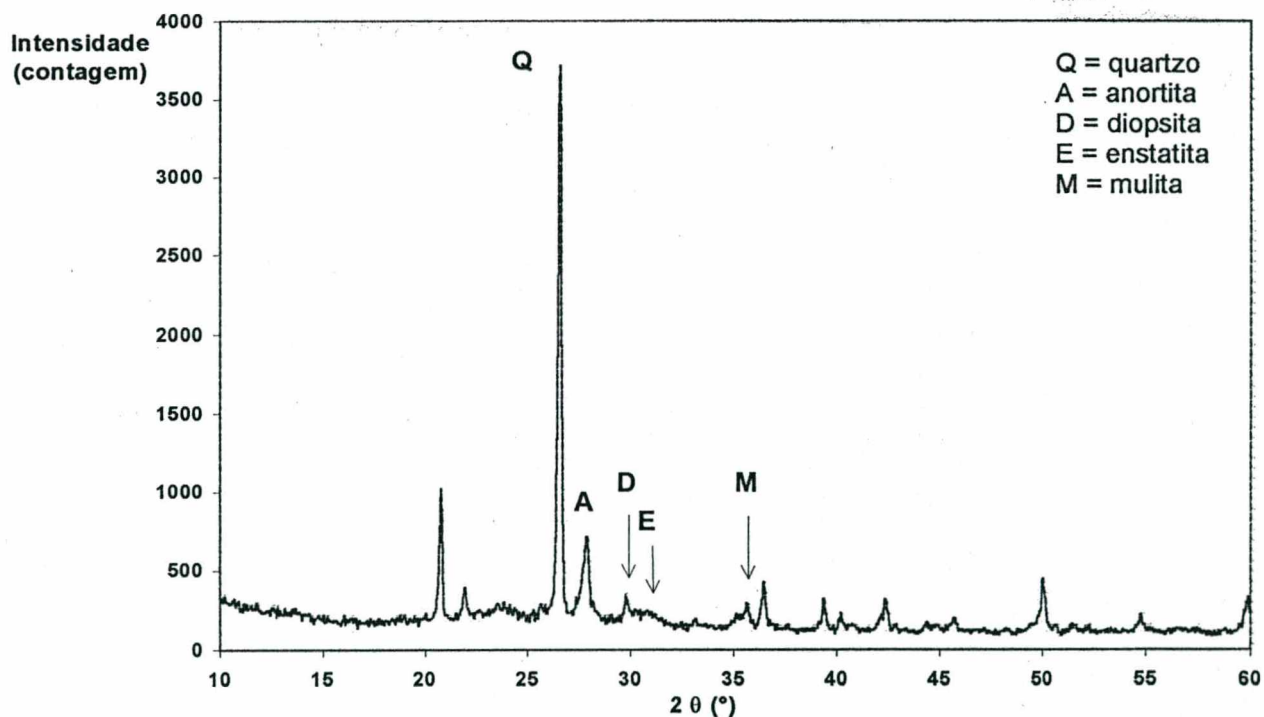


Figura 8: Curva dilatométrica do corpo de prova da formulação M96-37

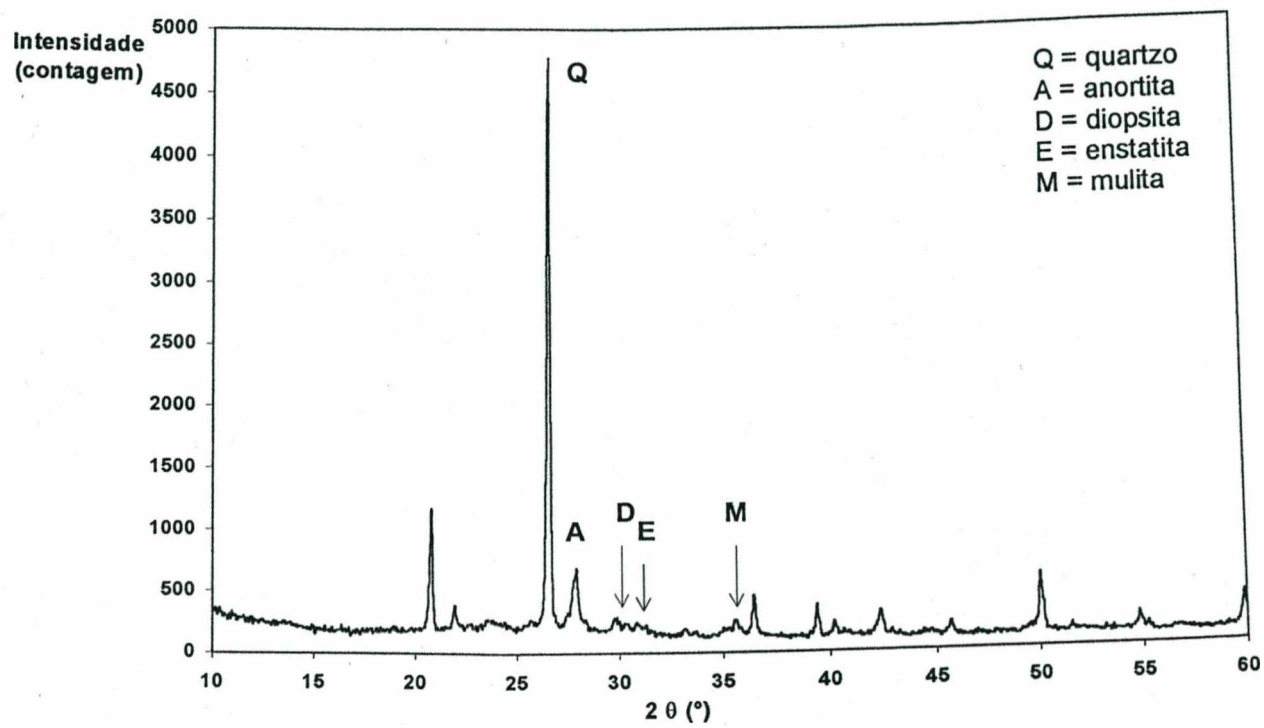
ANEXO IV : Difratogramas de M33-32, M33-37, M48-32, M48-37, M70-32, M70-37, M96-32 e M96-37 após a queima

Por simplificação, optou-se em apresentar os difratogramas das formulações com adição de quartzo neste anexo, já que as fases encontradas em todas as formulações foram as mesmas.

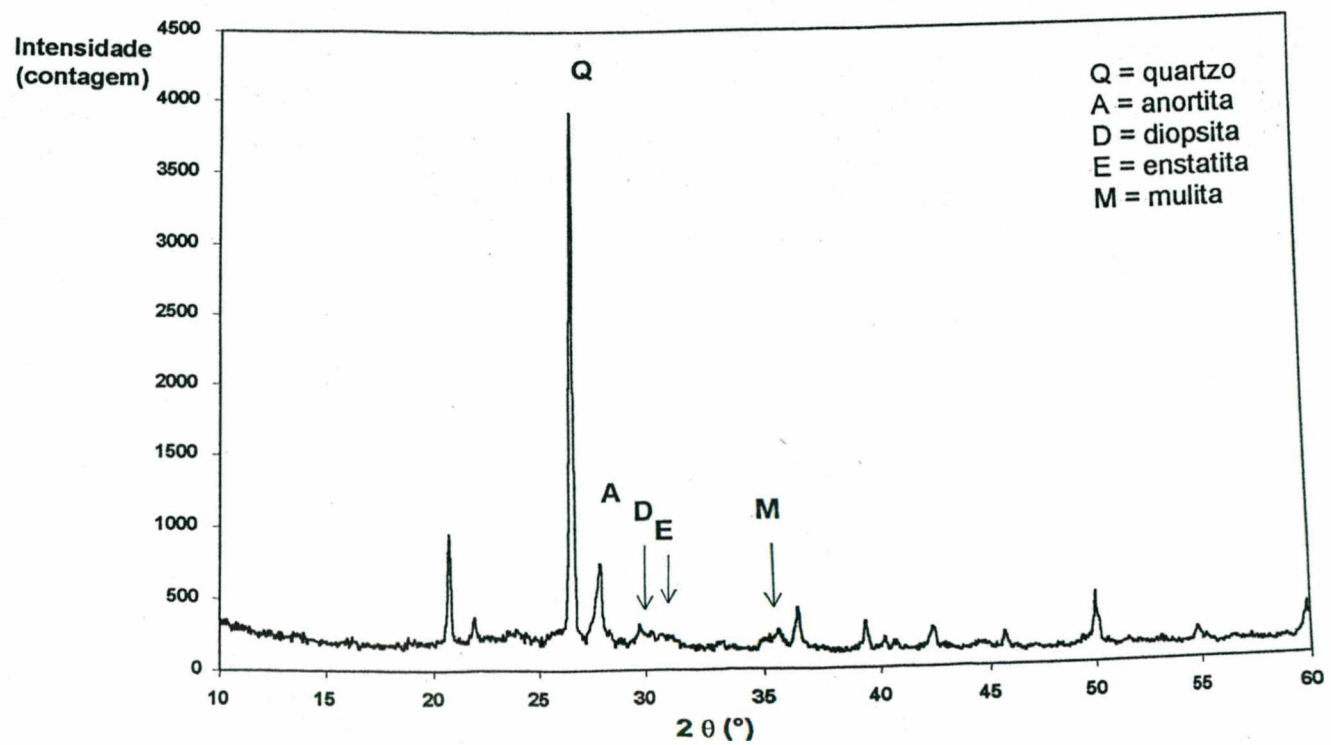
- M33-32



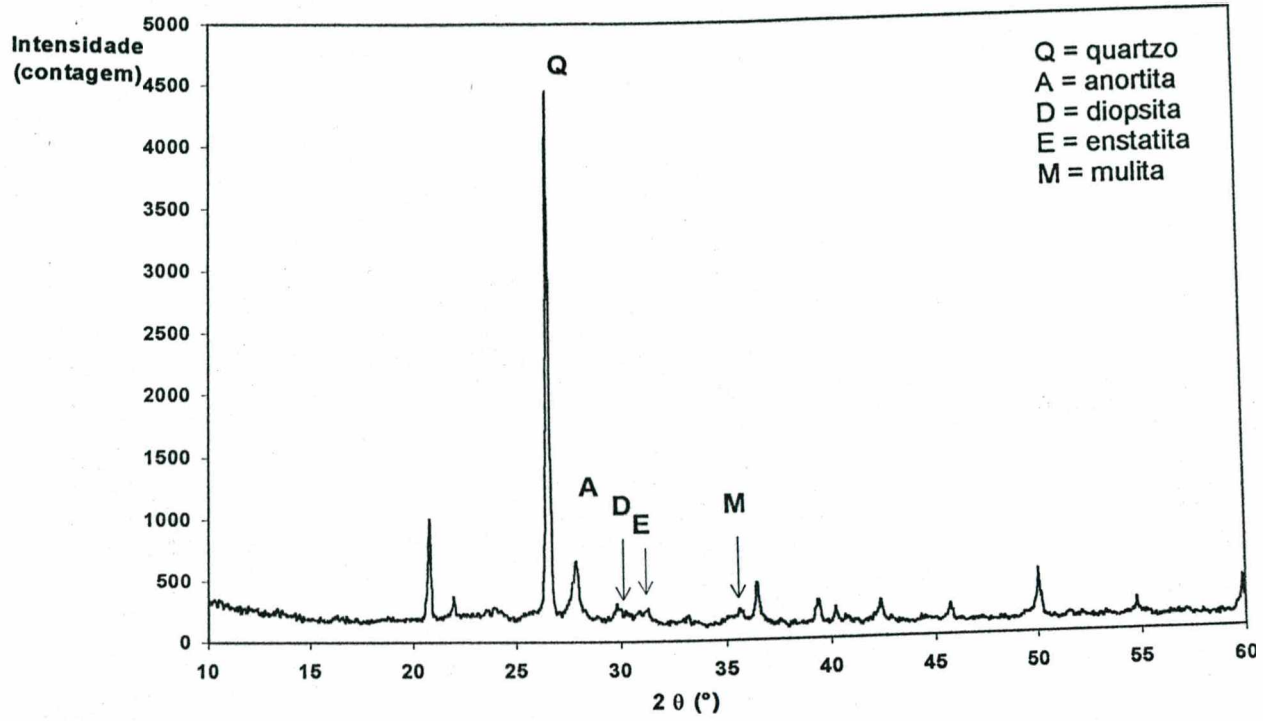
- M33-37



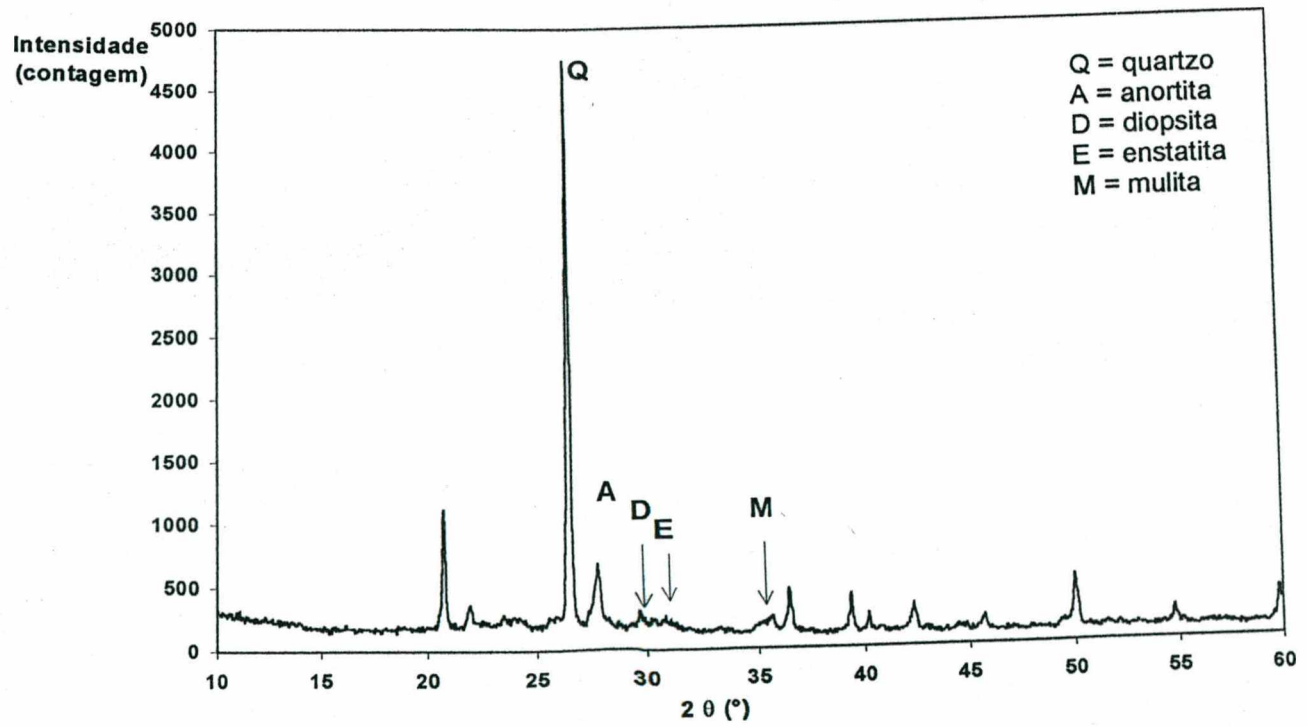
- M48-32



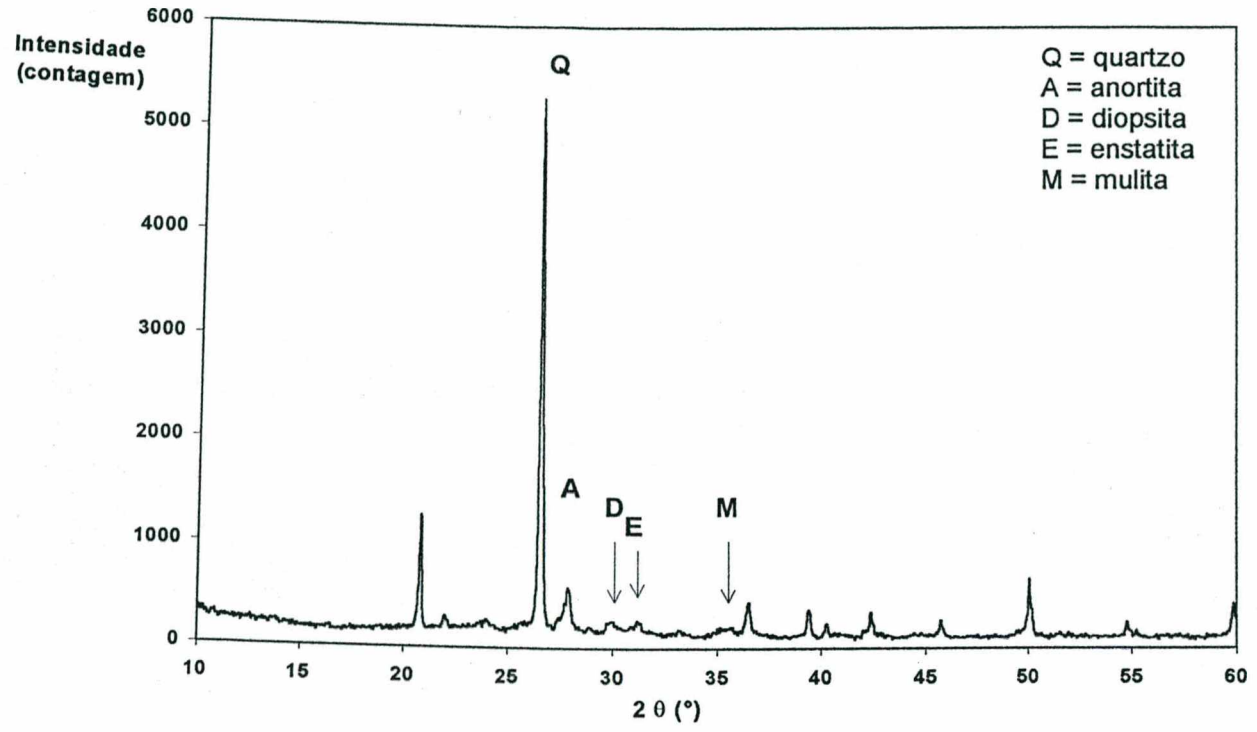
- M48-37



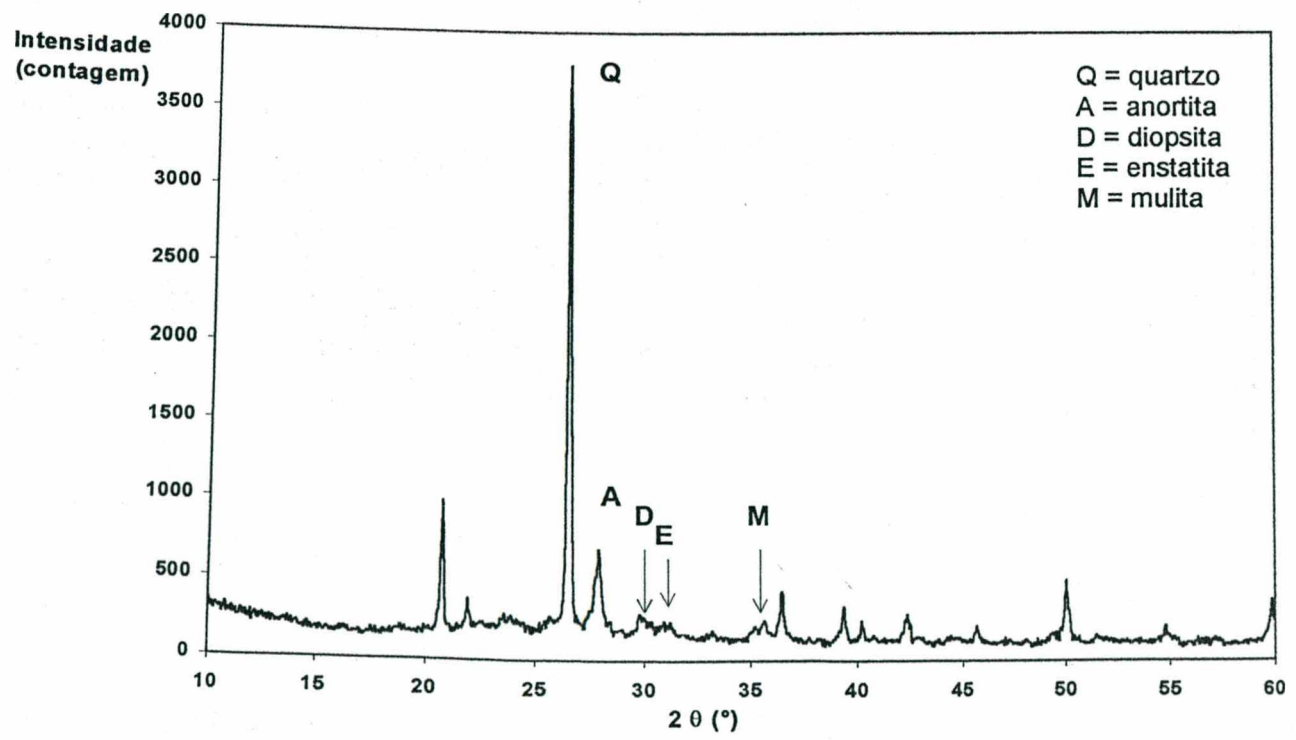
- M70-32



- M70-37



- M96-32



- M96-37

