

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA

**APLICAÇÃO DO PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO PARA A  
OBTENÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS LAMINADAS**

**Florianópolis**

**2002**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA**

**APLICAÇÃO DO PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO PARA A  
OBTENÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS LAMINADAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

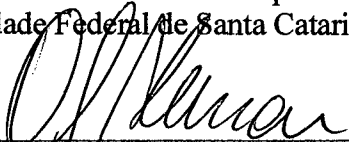
Orientador: Orestes Estevam Alarcon

Florianópolis

2002

# APLICAÇÃO DO PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO PARA A OBTENÇÃO DE PLACAS CERÂMICAS LAMINADAS

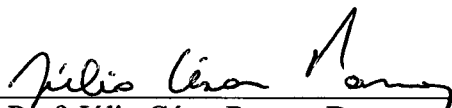
Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon  
Orientador - UFSC

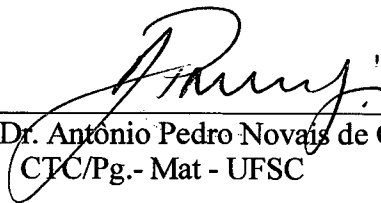


Prof. Dr. Márcio Celso Fredel  
Co-orientador - UFSC



Prof. Júlio César Passos, Dr.  
Coordenador do Programa

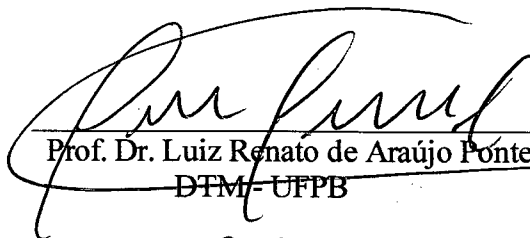
Banca Examinadora



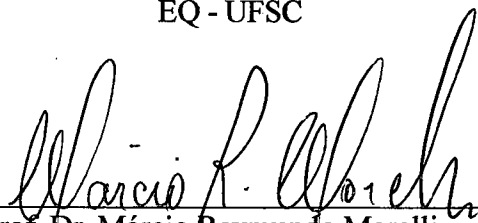
Prof. Dr. Antônio Pedro Novais de Oliveira  
CTC/Pg.- Mat - UFSC



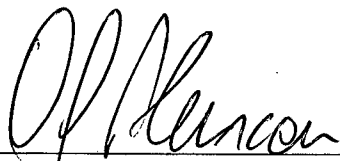
Prof. Dr. Dachamir Hotza  
EQ - UFSC



Prof. Dr. Luiz Renato de Araújo Pontes  
DTM - UFPB



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
DEMa - UFSCar



Prof. Dr. Orestes Estevam Alarcon  
Orientador - EMC - UFSC

## Ficha Catalográfica

SANTANA, Lisiane N.L.

Aplicação do Processamento Visco-plástico para a Obtenção de Placas Cerâmicas Laminadas

Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2002.

Tese: Doutorado em Engenharia Mecânica

Orientador: Orestes Estevam Alarcon

1. Placas cerâmicas 2. Mistura 3. Processo de Conformação por rolos

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título



A toda minha família, que muito amo e a qual muito devo. E de forma bem especial aos meus pais, pela motivação, compreensão, encorajamento, orientação e incentivo que sempre me proporcionaram em todos os momentos de minha vida.

## Agradecimentos

A Deus pela vida, coragem e a força para não desistir da caminhada.

Ao professor Orestes, pela proposição do tema de tese, orientação, simplicidade e pelo apoio para a realização do trabalho.

Ao professor Márcio Fredel pela orientação, ensinamentos e apoio para o desenvolvimento do trabalho.

À Márcio, Ynnaiana, Yann e Aparecida, pela companhia, compreensão, paciência e pela força que sempre me dão em todos os momentos.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores Dachamir, Luiz Renato, Márcio Morelli, Pedro Novais, pela participação como membros da banca examinadora.

À Empresa ELIANE Revestimentos Cerâmicos, na pessoa do engenheiro Francisco Guimarães Rosa e de Max, pelo fornecimento da matéria-prima e apoio técnico na caracterização das placas cerâmicas.

Ao PICDT/Capes pelo apoio financeiro.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, na pessoa do Prof. Dr. Aluisio Otavio Vargas Ávila, pela realização das medidas de pressão.

A todos os meus amigos da Pós-graduação pelos bons momentos que passamos, companheirismo, amizade e colaboração nos momentos de trabalho.

Aos meus amigos Alexandra, Cesarino, Juscelino, Luciana, Marilena, Marta e Vaneide pela amizade, apoio, estímulo e pela força que vocês me deram em todos os momentos.

Aos alunos de IC, Alan, Juliano e Michel pelo companheirismo e a grande ajuda na etapa experimental.

A todos os professores, funcionários e amigos do LabMat pela colaboração e amizade.

À minha família que enriquece minha vida mais do que eu poderia expressar.

Meus sinceros agradecimentos a muitos outros amigos que posso ter deixado de citar o nome, mas que sempre trago no meu coração com gratidão e amor.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo	3
1.2 Estrutura do trabalho	4
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>5</b>
<b>2. PRODUTO CERÂMICO DE REVESTIMENTO</b>	<b>5</b>
2.1 Aplicações	7
2.2 Classificação dos revestimentos cerâmicos	7
2.3 Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos	9
2.3.1 Matérias-primas utilizadas na preparação de massas	9
2.3.2 Preparação de massas	10
2.3.3 Conformação	12
2.3.4 Secagem	13
2.3.5 Queima	14
2.4 Fratura Mecânica de Peças Cerâmicas para Revestimentos	17
2.4.1 Relação entre a resistência mecânica e as características do compacto	19
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>22</b>
<b>3. PROCESSAMENTO VISCOPLÁSTICO E PROCESSO DE LAMINAÇÃO</b>	<b>22</b>
3.1 VPP - A tecnologia	23
3.2 Processo de conformação por rolos (Processo de laminação)	26
3.2.1 Mecanismo de laminação	27
3.2.2 Comparação entre o processo de laminação e os demais processos empregados na conformação de placas cerâmicas laminadas	29
3.2.3 Produção de revestimentos pelo processo de laminação	31

<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>33</b>
<b>4. ESTUDO DA HOMOGENEIZAÇÃO DE MISTURA</b>	<b>33</b>
4.1 Mecanismos de mistura	35
4.2 Avaliação da mistura	39
<b>CAPÍTULO V</b>	<b>42</b>
<b>5. REOLOGIA EM PROCESSAMENTO CERÂMICO</b>	<b>42</b>
5.1 Propriedades reológicas	45
5.2 Comportamento da massa	47
5.2.1 Características das partículas	48
5.2.2 Taxa de cisalhamento	50
5.2.3 Fração volumétrica dos sólidos	50
<b>CAPÍTULO VI</b>	<b>53</b>
<b>6. METODOLOGIA</b>	<b>53</b>
6.1 Materiais	53
6.1.1 Componentes presentes na massa	53
6.2 Metodologia para o desenvolvimento do trabalho	55
6.3 Caracterização da massa	59
6.3.1 Análise química e de fase	59
6.3.2 Distribuição de tamanho de partículas e forma dos grânulos	60
6.3.3 Análise térmica	60
6.3.4 Caracterização do aditivo orgânico	61
6.4 Processo de obtenção das placas cerâmicas	61
6.4.1 Etapa de mistura	64
6.4.2 Processos de conformação	65
6.4.3 Secagem	66
6.4.4 Queima	66
6.5 Caracterização dos corpos de prova após as etapas de secagem e queima	67
6.5.1 Porosidade	68
6.5.2 Densidade aparente	69

6.5.3	Absorção de água	69
6.5.4	Retração linear	70
6.5.5	Resistência à flexão	70
6.5.6	Fractografia	71
<b>CAPÍTULO VII</b>		<b>72</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>		<b>72</b>
<b>7.1</b>	<b>Caracterização da massa cerâmica</b>	<b>72</b>
7.1.1	Análise química	72
7.1.2	Análise mineralógica	74
7.1.3	Distribuição de tamanho de partículas	76
7.1.4	Forma dos grânulos	77
7.1.5	Análise térmica	78
<b>7.2</b>	<b>Caracterização do ligante orgânico</b>	<b>80</b>
7.2.1	Análise térmica do amido	80
7.2.2	Propriedades reológicas do amido	81
<b>7.3</b>	<b>Avaliação direta da influência dos parâmetros de mistura sobre a homogeneidade da massa</b>	<b>82</b>
<b>7.4</b>	<b>Avaliação indireta da influência dos parâmetros de mistura sobre a homogeneidade da massa</b>	<b>85</b>
7.4.1	Caracterização das placas laminadas após a etapa de secagem - Influência da velocidade e do tempo de mistura	85
7.4.2	Caracterização das placas laminadas após a etapa de remoção do ligante	88
7.4.3	Caracterização das placas laminadas após a etapa de queima - Influência da velocidade e o tempo de mistura	89
7.4.4	Influência da temperatura de mistura sobre a uniformidade da massa	95
<b>7.5</b>	<b>Comparação entre as propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelas placas laminadas e prensadas</b>	<b>97</b>
7.5.1	Densidade aparente, porosidade média e distribuição de tamanhos de poros	98
7.5.2	Resistência à flexão	100
7.5.3	Absorção de água e retração linear	101
<b>7.6</b>	<b>Caracterização microestrutural da superfície de fratura das placas cerâmicas laminadas</b>	<b>103</b>
7.6.1	Superfície de fratura – amostras submetidas à secagem	103
7.6.2	Superfície de fratura – amostras queimadas a 1050°C	105
7.6.3	Superfície de fratura – amostras queimadas a 1100 °C	106
7.6.4	Superfície de fratura – amostras queimadas a 1150 °C	108

7.6.5 Superfície de fratura – amostras queimadas a 1170 °C	110
<b>7.7 Cores apresentadas pelas placas após a queima</b>	<b>112</b>
<b>7.8 Projeto informacional e conceitual de um equipamento destinado à manufatura de placas cerâmicas pelo processo de laminação</b>	<b>113</b>
<b>CAPÍTULO VIII</b>	<b>125</b>
<b>8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>125</b>
<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>126</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>128</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Micrografia de grânulos obtidos por atomização (REED, 1995).	12
Figura 2.2 - Mecanismo de fratura proposto para materiais cerâmicos a verde (AMORÓS et al. 1996).	19
Figura 3.1 - Processo de conformação utilizando processamento visco-plástico (SMALL, 1994).	23
Figura 3.2 – Regiões do Processo de Conformação por Rolos.	28
Figura 4.1 - Coeficiente de segregação para misturas de areias com diferentes razões de tamanho das partículas ( WILLIAMS apud GERMAN,1990).	34
Figura 4.2 - Arranjos de partículas para misturas idealizadas: A) completamente segregadas, B) completamente aleatórias e C) completamente dispersas.	35
Figura 4.3 - Escoamento de dois materiais durante a mistura (REED, 1995).	37
Figura 4.4 - Estados de consistência produzidos em uma mistura de pó com um líquido ou ligante (REED, 1995).	38
Figura 4.5 - Comparação da viscosidade versus taxa de cisalhamento para misturas homogêneas e não homogêneas de pó de ferro e óleo mineral (GERMAN, 1990).	40
Figura 4.6 - Torque de mistura como uma função do tempo de mistura para uma concentração de sólidos constante (GERMAN, 1990).	41
Figura 5.1 - Critério para classificar o grau de viscosidade do ligante baseado na relação viscosidade em função da concentração (ONODA, 1978).	43
Figura 5.2 - Modelo indicando escoamento viscoso (REED, 1995).	45
Figura 5.3 - Tipos de Fluidos (BARBA, 1997).	46

Figura 5.4 – Viscosidade relativa em função da concentração de partículas (GERMAN, 1990).	49
Figura 6.1 - Metodologia de projeto para experimentos de produtos cerâmicos mediante processo de laminação (MARIBONDO, 1999).	55
Figura 6.2 - Primeira fase da metodologia de projeto para experimentos de produtos cerâmicos, mediante processo de laminação.	56
Figura 6.3 - Segunda fase da metodologia de projeto para experimentos de corpos de prova mediante processo de laminação.	57
Figura 6.4 - Terceira fase da metodologia de projeto para experimentos de corpos de prova mediante processo de laminação.	58
Figura 6.5 – Representação esquemática do procedimento adotado para a confecção das placas.	63
Figura 6.6 - Misturadores utilizados para o desenvolvimento do trabalho, (a) misturador Haake e (b) misturador planetário.	65
Figura 6.7 – Cilindro laminador.	66
Figura 6.8 – Perfil de temperatura.	67
Figura 7.1 – Difractogramas de raios-X da massa seca e queimada a 1050, 1100, 1150 e 1170 °C.	75
Figura 7.2 – Micrografias referentes aos pós (a) atomizado; (b) granulado.	77
Figura 7.3 – Curvas de (a) ATD; (b) TG da massa utilizada para a fabricação das placas cerâmicas; (c) dilatometria.	79
Figura 7.4 – Curvas de (a) ATD; (b) TG da solução de amido.	80
Figura 7.5 - Curvas de viscosidade em função tempo.	81
Figura 7.6 – Curvas de torque em função do tempo de mistura, (a) 30 rpm; (b) 70 rpm;(c) 80 rpm; (d) 90 rpm.	83



- Figura 7.7 – Curvas de torque em função do tempo de mistura, (a) 70 rpm; (b) 90 rpm. 84
- Figura 7.8 - Influência da velocidade e do tempo de mistura sobre a resistência das placas verdes, (a) 30 min; (b) 60 min. 87
- Figura 7.9 - Efeito da velocidade de mistura sobre a resistência à flexão, (a) T=1050 °C; (b) T=1100 °C; (c) T=1150 °C; (d) T=1170 °C. 92
- Figura 7.10 - Efeito da velocidade de mistura sobre a resistência à flexão, (a) T =1050 °C; (b) T = 1100 °C; (c) T =1150 °C; (d) T =1170 °C. 94
- Figura 7.11 – Volume acumulado em função do diâmetro do poro, (a) T=25 °C; (b) T= 55 °C. 95
- Figura 7.13 – Efeito da temperatura na resistência à flexão de placas cerâmicas laminadas e prensadas; (a) t = 30 min; (b) t = 60 min. 101
- Figura 7.14 – Efeito da temperatura sobre a absorção de água de placas cerâmicas laminadas e prensadas; (a) t = 30 min; (b) t = 60 min. 102
- Figura 7.15 – Efeito da temperatura sobre a retração linear de placas cerâmicas laminadas e prensadas, (a) t = 30 min; (b) t = 60 min. 103
- Figura 7.16 – Micrografias das superfícies de fratura das placas laminadas secas, obtidas com massas submetidas às velocidades de mistura de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm. 104
- Figura 7.17 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1050 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm. 106
- Figura 7.18 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1100 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm. 107
- Figura 7.19 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1150 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 90 rpm.. 109

Figura 7.20 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1170 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.	110
Figura 7.21 – Placas cerâmicas laminadas.	112
Figura 7.22. Síntese funcional do laminador de placas cerâmicas.	119
Figura 7.23 - Princípios de solução para a função alimentar sistema.	119
Figura 7.24 - Princípios de solução para a função movimentar massa cerâmica.	120
Figura 7.25 - Princípios de solução para a função alimentar rolos.	120
Figura 7.26 - Princípios de solução para a função compactar massa cerâmica.	120
Figura 7.27 - Princípios de solução para a função transportar fitas cerâmicas.	120
Figura 7.28 - Princípios de solução para a função transportar fitas cerâmicas.	121
Figura 7.29 - Matriz morfológica do equipamento destinado a laminar massas cerâmicas.	122
Figura 7.30 - Concepção de projeto escolhida para o laminador de massas cerâmicas.	123
Figura 7.31. Croqui da concepção de projeto escolhida do laminador de placas cerâmicas.	124

## LISTA DE TABELA

Tabela 1.1- Custos envolvidos na produção de placas para revestimento	1
Tabela 2.1- Faturamento global dos segmentos cerâmicos a nível mundial	6
Tabela 2.2 – Classificação de revestimentos cerâmicos	8
Tabela 2.3 - Reações comuns e específicas que ocorrem quando argilominerais são aquecidos.	15
Tabela 3.1 - Resistência à flexão de alguns produtos conformados por prensagem e por extrusão	24
Tabela 3.2 – Comparação entre a matéria-prima e parâmetros de processamento na produção de revestimentos de parede por prensagem a seco e por laminação (%).	32
Tabela 5.1 - Variação do k para cada grau de viscosidade	44
Tabela 5.2 - Modelos para a dependência da viscosidade com o conteúdo de sólidos.	51
Tabela 6.1 - Características físicas e químicas da solução de amido (AMISOLO).	54
Tabela 7.1 – Composição química via fluorescência de raios-X	73
Tabela 7.2 – Distribuição do tamanho de partícula (% em peso)	76
Tabela 7.3 – Valores referentes à densidade aparente e resistência à flexão após secagem; os valores entre parênteses são os desvios-padrão	86
Tabela 7.4 – Valores referentes à densidade aparente e perda de massa após a remoção do ligante; os valores entre parênteses são os desvios-padrão	88
Tabela 7.5 - Valores referentes à retração linear, absorção de água, densidade e porosidade aparente para as placas produzidas com as massas submetidas a 30, 70, 80 e 90 rpm/30 e 60 min, os valores entre parênteses são os desvios-padrão	89

Tabela 7.6 Valores referentes à densidade aparente, retração linear, absorção de água e resistência à flexão obtidos para as placas produzidas com as massas submetidas à velocidade de mistura de 30 rpm; os valores entre parênteses são os desvios-padrão 97

Tabela 7.7 - Requisitos de projeto para o desenvolvimento de um laminador de placas cerâmicas 115

Tabela 7.8- Especificações de projeto para o desenvolvimento de um laminador de placas cerâmicas 116

## LISTA DE SÍMBOLOS

$AA$  - absorção de água

$\theta$  - ângulo de contato do mercúrio com as paredes do poro

$\eta_L$  - coeficiente de viscosidade

$l_f$  - comprimento final do corpo de prova

$l_i$  - comprimento inicial do corpo de prova

$c$  - concentração do ligante

$A, B, k$  e  $n$  - constantes dependentes do sistema

$\rho$  - densidade de empacotamento teórica do pó

$\rho_{Hg}$  - densidade do mercúrio na temperatura de realização do ensaio

$\rho_B$  e  $\rho_L$  - densidades do ligante e do líquido

$L$  - distância entre os apoios

$\gamma_i$  - energia da superfície

$h$  - espessura da peça

$F$  - força de ruptura

$f_0$  - força de uma única ligação

$\Phi$  - fração volumétrica de partículas sólidas

$\Phi_m$  - fração volumétrica máxima

$\Phi_r$  - fração volumétrica relativa

$k$  - grau de viscosidade

$k$  - grau de viscosidade do ligante

$M$  - homogeneidade da massa

$M_0$  - homogeneidade inicial da massa

$b$  - largura da peça

$M_1$  - massa da peça

$M_3$  - massa de mercúrio deslocado pela peça

$m_2$  - massa saturada

$m_1$  - massa seca

$E$  - módulo de elasticidade do material

$N$  - número de ligações interpartícula que rompe por unidade da área da superfície de fratura

$n$  - número médio de ligações por partícula

$\varepsilon$  - porosidade

RF - resistência à flexão

$\sigma_t$  - resistência mecânica

$RL$  - retração linear

C - tamanho da trinca

$t$  - tempo de mistura

$\gamma$  - tensão superficial

$\eta$  - viscosidade da mistura

$\eta$  - viscosidade da solução

$\eta_b$  - viscosidade do ligante

$\eta_r$  - viscosidade relativa

$V_B$  e  $V_S$  - volumes ocupados pelo ligante e pelo sólido

## RESUMO

As propriedades físicas e mecânicas dos produtos cerâmicos dependem principalmente da estrutura sólida que é gerada durante o processamento, antes da etapa de queima. Neste trabalho foram utilizadas massas cerâmicas adequadas para a produção de placas cerâmicas para revestimento de parede. A umidade e o teor de aditivos foram adequados para que as massas apresentassem consistência exigida pelos processos de laminação e de prensagem. A velocidade de mistura variou de 30 a 90 rpm, durante 30 e 60 min. A avaliação da massa foi feita de forma direta e indireta, ou seja, a uniformidade da massa foi avaliada durante a etapa de mistura, mediante monitoramento do torque, e após o processo de conformação. As placas foram sinterizadas a 1050°C, 1100°C, 1150°C e 1170°C/30min. As características físicas das placas, como absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente, foram determinadas mediante Norma ISO 10545/NBR 13818 e pela aplicação do princípio de Arquimedes. A retração linear foi avaliada mediante a variação dimensional com a temperatura. Os módulos de resistência à flexão foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos. As mudanças de propriedades relevantes do produto após secagem e queima foram acompanhadas como uma função do tempo, da velocidade e da temperatura de mistura. As placas apresentaram valores de resistência à flexão na faixa de 17,0 a 38,0 N/mm<sup>2</sup>, retração linear de 0,3 a 6,5 % e absorção de água de 0,4 a 17,0 %. As placas laminadas obtidas com as massas submetidas aos maiores parâmetros de mistura apresentaram melhores propriedades físicas e mecânicas devido a melhor uniformidade, presença de menor quantidade de fissuras, aglomerados, poros grandes e outros defeitos. A laminação de placas cerâmicas representa, por fim, uma possibilidade para fabricação de placas com espessura reduzida, tendo como objetivo a economia de energia e de matérias-primas, sem comprometer o desempenho dos produtos.

## ABSTRACT

The mechanical and physical properties of ceramic tile products are strongly dependent on the solid structure that is generated during processing, especially before the firing stage. In this work an appropriate ceramic bodies for the production of ceramic plates for ceramic tiles were used. The moisture and the amount of binder were appropriately selected so that the mass presented the consistence demanded by the lamination process. The mixing speed varied from 30 to 90 rpm, for 30 and 60 minutes. Ceramic body homogeneity evaluation took place by both direct and indirect means, i.e., the mass uniformity was evaluated during the mixing stage through monitoring of the torque and after the characterization process. The plates were sintered at 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1170°C for 30min. The physical characteristics of the plates, as water absorption, apparent porosity and apparent density, were determined by the method described in ISO 10545/NBR 13818 and by applying the Archimedes' principle. The linear shrinkage was evaluated from the dimensional variation measurement with the temperature. Modulus of rupture (MOR) was determined by the of three points bending test. The relevant product property changes after drying and firing were monitored in relation to time function and mixture speed. The samples presented MOR values that varies from 17,00 N/mm<sup>2</sup> to 38,00 N/mm<sup>2</sup>, linear shrinkage from 0,30 to 6,50 % and water absorption from 0,40 to 7,00 %. The ceramic tiles obtained with the ceramic body submitted to the largest mixture parameters presented better physical and mechanical properties due to a better uniformity, less cracking, agglomerates, large pores and other defects. The roll pressing technology of ceramic tiles represent a possibility for production of thin plates, saving energy and raw materials without compromising the performance of products.



## Capítulo I

### 1. Introdução

O setor brasileiro de cerâmica para revestimento é constituído por um quadro altamente competitivo no mercado interno e com enorme potencial no mercado internacional. Ocupa o quarto lugar entre os maiores exportadores. No ano de 2000, o resultado do setor cerâmico como um todo foi considerado satisfatório. O faturamento de cerca de R\$ 2,55 bilhões foi superior em 7,8% comparado a 1999. O parque fabril registrou um aumento na capacidade instalada de 9,1%, atingindo 536,7 milhões de m<sup>2</sup>, sendo produzidos 452,7 milhões de m<sup>2</sup>, volume superior em 5,6% sobre o ano anterior (ANFACER, 2001). As indústrias de revestimentos cerâmicos vêm sofrendo fortes pressões para a redução dos custos de produção em virtude do excesso de produtos e da diminuição do volume de vendas. Para a redução dos custos devem ser considerados os itens apresentados na Tabela 1.1 (excluindo custos com a mão de obra e laboratório), sendo que um dos alvos principais é a redução do consumo energético.

Tabela 1.1- Custos envolvidos na produção de placas para revestimento

Item	Participação (%)
Matérias – primas do vidrado	29,0
Matérias – primas do corpo	27,4
Aditivos	13,6
Energia térmica	12,4
Energia elétrica	8,3
Materiais de embalagem	9,3

(REH apud BALZEREIT, 1998)

Comparando sua dimensão econômica, o consumo de energia nas indústrias de revestimento é alto. As reservas de combustíveis fósseis estão diminuindo e a redução no preço da energia não está sendo antecipada para o futuro. Desta forma, as indústrias de revestimentos estão sendo forçadas a desenvolverem novas tecnologias, visando obter produtos de melhor qualidade, mediante a aplicação de processos mais eficientes e econômicos.

Além da economia com o custo da energia, mediante a introdução de processos de produção mais eficientes, a conservação das matérias-primas, também, não deve ser esquecida. Os custos com as matérias-primas do substrato encontram-se em segundo lugar, ficando atrás dos custos das matérias-primas que compõem o vidro (Tabela 1). Assim, também tem sido ressaltado o empenho em reduzir a espessura das peças de revestimento.

Em décadas recentes, desenvolvimentos extraordinários foram alcançados na indústria cerâmica. Os principais exemplos são a queima de revestimento em menos de quarenta minutos e a utilização de processos como a moldagem por injeção, para a produção de peças com formato complexo. A evolução nas técnicas de processamento foi acompanhada por um significativo aumento da resistência dos materiais, permitindo a redução das dimensões das peças, sem prejuízo para a vida em serviço e a confiabilidade. Em outras palavras, os produtos podem tornar-se menores e mais leves, permanecendo eficazes. A importância deste fato tem sido verificada na utilização de placas refratárias utilizadas como suporte de peças em fornos a rolos. O uso de produtos de menor espessura permite a redução da quantidade de energia requerida para o aquecimento dos fornos (RYMON-LIPINSKI, 1994).

As técnicas de moldagem convencionais oferecem possibilidades limitadas para a produção de componentes com paredes finas em larga escala e com custo reduzido. Atualmente, a técnica de colagem de folhas tem sido utilizada para a produção de placas cerâmicas finas em grande escala, mas esta técnica apresenta limitações quanto à espessura das peças, que é da ordem de 0,2 a 1,5 mm.

Os métodos de prensagem usados na conformação de revestimentos (incluindo prensas de ação simples e duplas), não podem ser empregados na preparação dos substratos extremamente finos de materiais cerâmicos. Segundo Ragan (RAGAN, 1963) placas para revestimento fabricadas normalmente por prensagem a seco apresentam limitações definidas quanto à espessura mínima da peça. Como resultado, elas são relativamente espessas e pesadas e devem ser assentadas individualmente.

O processo de extrusão também é utilizado na conformação das placas. A vantagem é a habilidade para produzir peças de tamanhos múltiplos com baixo preço. No entanto, o baixo custo do molde e a alta eficiência não compensam a baixa precisão dimensional dos produtos.

O uso do processo de conformação por rolos vem sendo estudado como uma possibilidade para fabricação de placas com espessura reduzida, tendo como objetivo principal uma economia de energia e matérias-primas, sem comprometer o desempenho dos produtos (BALZEREIT, 1998). Para a produção de peças com peso reduzido, uma das etapas chave de processamento que deve ser bem controlada é a mistura. Um método de mistura, denominado processamento viscoplástico, desaglomera completamente o pó e mantém este estado durante a etapa de conformação. O uso de aditivos orgânicos e a aplicação de uma alta taxa de cisalhamento favorecem a obtenção de uma massa homogênea.

## 1.1 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é o domínio da tecnologia de fabricação de placas cerâmicas, utilizando o conceito de mistura viscoplástica, empregando o processo de conformação por rolos (Processo de Laminação). Para atingir este objetivo maior, foram definidos seis objetivos específicos:

1. avaliar a influência dos parâmetros do processo de mistura: velocidade, tempo e temperatura sobre a homogeneidade da massa;
2. analisar a influência do tipo de misturador sobre a uniformidade da massa;
3. definir parâmetros (torque e características físicas e mecânicas das placas) para avaliar a uniformidade da massa;
4. comparar as propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelas placas produzidas através dos processos de laminação e prensagem;
5. avaliar a superfície de fratura das placas cerâmicas;
6. obter informações para a concepção do projeto conceitual do laminador.

### 1.3 Estrutura do trabalho

No Capítulo 2 são abordados aspectos econômicos, aplicações, a classificação e os processos de fabricação para as placas cerâmicas de revestimento.

No Capítulo 3 estão descritos o processamento visco-plástico e o processo de conformação por rolos (processo de laminação).

O Capítulo 4 trata sucintamente do processo de mistura, dos mecanismos envolvidos no processo e dos parâmetros empregados para caracterizar a massa.

No Capítulo 5 aborda-se a importância da reologia no processamento de produtos cerâmicos.

No Capítulo 6 está descrita a metodologia adotada, bem como todas as etapas de processamento, desde a mistura dos componentes da massa até a caracterização dos corpos de prova após secagem e queima.

No Capítulo 7 são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à uniformidade da massa, caracterização física, mecânica e microestrutural das placas cerâmicas e descrito o projeto conceitual de um laminador piloto para produção de placas cerâmicas para revestimentos.

Finalmente, no Capítulo 8, apresentam-se as conclusões a respeito da influência dos parâmetros de mistura, processo de conformação e temperatura de queima sobre as propriedades das placas cerâmicas. São sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar este trabalho.

## Capítulo II

### 2. Produto Cerâmico de Revestimento

Este capítulo tem por objetivo abordar alguns aspectos econômicos, aplicações, classificação e etapas do processamento de placas cerâmicas para revestimentos.

A indústria cerâmica representa atualmente um negócio de US\$ 18 bilhões em todo mundo. No Brasil, movimenta R\$ 2,3 bilhões e gera 23 mil empregos diretos. Nos últimos três anos, a produção brasileira cresceu em média 8,5% a.a atingindo 428,5 milhões/m<sup>2</sup> em 1999. As exportações cresceram 15% a.a e o mercado interno em média 7,5% a.a. no mesmo período. Atualmente, 60% da produção nacional é certificada pelo ISO 13.006 (1995), o que torna o Brasil o líder mundial em revestimento cerâmico de qualidade certificada, com meta de alcançar 90% em 2002 (ANFACER, 2001).

A produção de revestimento ampliou-se vagarosamente nas últimas décadas, porém seguramente está progredindo. Com 19% (1995), tinha a segunda maior participação global nos volumes de negócios das indústrias cerâmicas, superado apenas pela cerâmica estrutural, mas, ainda, à frente das mais conhecidas cerâmicas técnicas, conforme apresentado na Tabela 2.1, (LEMOS E VIVONA, 1997). A expectativa para 2001 é um crescimento de 3% a 5% nas vendas internas e de 12% a 15% nas exportações.

Os materiais cerâmicos fabricados na atualidade abrangem um grande número de produtos que varia desde materiais refratários densos, policristalinos, sem fases vítreas, passando por agregados cristalinos ligados por fases vítreas até materiais constituídos totalmente por fase vítrea. Os materiais cerâmicos usuais são caracterizados por possuírem grande resistência à corrosão química, quer à temperatura ambiente quer a temperaturas elevadas, e por apresentarem características frágeis ou quebradiças em condições de tração ou de impacto, desde a temperatura ambiente até temperaturas moderadamente elevadas (SOUZA SANTOS, 1992).

Tabela 2.1- Faturamento global dos segmentos cerâmicos a nível mundial

Segmento	Faturamento (Bilhões US\$)	(%)	Tendência
Tijolos e telhas	23	27	↑
Revestimentos	17	19	↑
Refratários	14	16	↓
Cerâmica Técnica	14	15	↑
Louça	12	13	0
Sanitário	6	7	↑
Diversos	4	4	↑
Total	90	100	↑

(LEMOS E VIVONA, 1997).

Na indústria cerâmica tradicional, as matérias-primas estratégicas são as argilas, que desempenham papel fundamental na aglutinação e processamento a verde, assim como são agentes de sinterização responsáveis pelo desenvolvimento, após a queima, da resistência mecânica e das fases estáveis nas condições de uso (ALVES E BALDO, 1997). O termo argila inclui uma variedade de argilominerais e de materiais argilosos, tais como: caulins, que contém caulinita e haloisita, argilominerais esmectínicos, ílíticos, "ball-clays", argilas para tijolos, telhas, manilhas e outros. Os argilominerais - caulinita, montmorilonita e illita – juntamente com hidróxidos de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro, sílica e feldspatos são os minerais mais frequentemente encontrados em argilas (SOUZA SANTOS, 1992).

As placas para revestimento são peças planas e finas, obtidas com argila, sílica, fundentes, corantes e outras matérias-primas, que são moídas, moldadas e subsequentemente secas e queimadas nas temperaturas adequadas. A argila usada para compor o substrato pode apresentar cor branca ou vermelha após a queima.

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

O vitrado cerâmico e a decoração embelezam as placas e fornecem características superficiais desejadas. As peças de revestimento de paredes são impermeáveis, resistentes a detergentes e as peças de revestimento de piso são adicionalmente resistentes à abrasão, ácidos e a riscos.

A fabricação de revestimentos tem experimentado mudanças consideráveis e contínuas durante os últimos anos, o que tem repercutido em uma maior automatização do processo e em uma melhoria da qualidade do produto. As composições químicas têm acompanhado uma evolução paralela às mudanças tecnológicas, adaptando-se aos ciclos de queima rápida e à fabricação por monoqueima. Por outro lado, o mercado tem exigido produtos de melhor qualidade, induzindo à utilização de matérias-primas de melhor qualidade.

## 2.1 Aplicações

Pisos e azulejos deixaram de ser exclusivamente materiais de acabamento de banheiros e cozinhas. A durabilidade, a facilidade de limpeza, a assepsia e beleza do produto cerâmico vêm conquistando novos espaços nas casas e áreas comerciais e industriais. Os usos dos revestimentos cerâmicos são, entre outros, os seguintes (BARBA et al. 1997):

- revestimento interior de moradias;
- pavimento interior de moradias;
- revestimento exterior;
- pavimento exterior;
- pavimentos e revestimentos em locais públicos.

## 2.2 Classificação dos revestimentos cerâmicos

Os produtos cerâmicos utilizados para revestimentos de paredes e pisos são classificados em função do seu aspecto, uso ao qual vão ser destinados, características do processo de fabricação e propriedades do produto acabado. Os produtos para pavimentos se caracterizam por apresentarem peças com alta resistência mecânica após a queima. Esta propriedade se consegue normalmente com

a redução da porosidade das peças, que é acompanhada de uma alta retração na queima, que será maior quanto mais baixa for a porosidade requerida para o produto final.

Em geral, os produtos para revestimentos de paredes exigem uma alta estabilidade dimensional, que se obterá mediante o uso de uma massa com baixa contração durante a queima. Esta baixa contração de queima está unida a uma alta porosidade, que facilita sua aplicação. A estabilidade dimensional, a alta porosidade e a formação de fases cristalinas são adquiridas normalmente com a introdução de carbonatos cálcicos e/ou de magnésio na sua composição. Os óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas provenientes da desidroxilação dos minerais argilosos para formar silicatos, os quais são estáveis frente à ação da umidade. As argilas com uma proporção de carbonatos de cálcio superior a 5% são consideradas típicas para estes revestimentos.

As normas técnicas para pisos e azulejos, assim como para outros segmentos de tecnologia de vários países do mundo, estão sendo unificadas (QUINTERO, 1996). A norma ISO 13006 (1995) classifica os revestimentos, segundo o método de conformação, em classes de acordo com os valores para a absorção de água (Tabela 2.2).

Algumas características tecnológicas do produto estão associadas ao corpo da peça (absorção de água, resistência mecânica e expansão por umidade). Outras características estão associadas ao esmalte (resistência à abrasão, resistência ao manchamento e limpabilidade).

Tabela 2.2 – Classificação de revestimentos cerâmicos

Absorção de água	A (extrudado)	B (prensado)	C (outros processos)
Grupo I ( $AA \leq 3\%$ )	AI	( $AA \leq 0,5\%$ ) BIa ( $0,5 < AA \leq 3\%$ ) BIb	CI
Grupo IIa $3\% < AA \leq 6\%$	AIIa	BIIa	CIIa
Grupo IIb $6\% < AA \leq 10\%$	AIIb	BIIb	CIIb
Grupo III $AA > 10\%$	AIII	BIII	CIII

(NORMA ISO 13006, 1995).



### 2.3 Processo de fabricação dos revestimentos cerâmicos

O processamento cerâmico comumente começa com a seleção das matérias-primas cerâmicas. Essas podem ser beneficiadas quimicamente e fisicamente usando operações tais como: trituração, moagem, dissolução química, flotação, separação magnética, dispersão, mistura, classificação, filtração e atomização.

O processo de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, entre eles os pavimentos e revestimentos cerâmicos, está dividido nas seguintes etapas (BARBA et al. 1997):

- etapa de preparação da massa (poderá ser por via seca ou úmida);
- conformação da peça;
- secagem;
- esmaltação;
- queima, para essa etapa duas classificações são utilizadas: em função da duração (rápida ou lenta) e quanto à queima do suporte, realizar-se ou não simultaneamente com a do esmalte (monoqueima ou biqueima).

#### 2.3.1 Matérias-primas utilizadas na preparação de massas

As composições utilizadas para fabricar revestimentos cerâmicos apresentam características especiais, em função das propriedades exigidas para cada uso. A massa cerâmica é constituída por uma mistura de matérias-primas plásticas e não-plásticas. As matérias-primas plásticas, mistura de minerais argilosos (argilas, caulins, etc.), são introduzidas na massa cerâmica com o objetivo de auxiliar no processo de conformação, pois a plasticidade é a propriedade que capacita um material a modificar permanentemente sua forma sem que haja ruptura, quando aplicada uma força externa.

As matérias-primas não-plásticas, que se empregam mais comumente na preparação de massas para a fabricação de pavimento e revestimento cerâmico, podem dividir-se nos seguintes grupos (BARBA et al.1997):

- feldspatos;
- quartzo

- carbonatos;
- talcos.

Os feldspatos desempenham o papel de fundentes nas massas empregadas para a fabricação de pavimentos cerâmicos, proporcionando as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima.

Em geral, a presença do quartzo nas matérias-primas argilosas origina: redução da plasticidade, diminuição da contração de secagem e queima, aumento da permeabilidade, diminuição do tempo de secagem e aumento do coeficiente de expansão térmica.

A adição de carbonatos em uma mistura de matérias-primas argilosas favorece a obtenção de uma coloração branca após a sinterização, melhor intervalo de queima, elevada porosidade e melhor estabilidade dimensional. Os óxidos originados na decomposição dos carbonatos são capazes de reagir com a sílica e a alumina provenientes da desidroxilação dos minerais argilosos, para formar fases cristalinas estáveis frente a ação da umidade.

O talco é adicionado à massa cerâmica com o objetivo de aumentar a resistência aos ácidos e diminuir a expansão por umidade do substrato cerâmico (MUSSOLIN,1996) . O talco também auxilia na compactação, minimizando os gradientes de densificação.

### 2.3.2 Preparação de massas

A etapa de preparação da massa está constituída normalmente por um processo de moagem das matérias-primas. Os objetivos desta primeira etapa do processo são (QUINTERO,1996):

- obter uma granulometria fina e boa homogeneidade da composição química da mistura;
- obter um granulado com características adequadas para otimização do processo de prensagem.

As massas que alimentam as prensas nas fábricas de revestimentos podem ser preparadas por via seca ou úmida. As vantagens da preparação do pó por via seca são um menor investimento

inicial de capital e custos de produção mais baixos (NEGRE E SANCHEZ, 1998). Por outro lado, o produto resultante destas indústrias geralmente é de qualidade inferior àqueles cujo processamento se dá por “via úmida”.

Quando comparado com a preparação por via seca, o processo por via úmida, que inclui a atomização, oferece as seguintes vantagens (NEGRE E SANCHEZ, 1998):

- a) quebra do material argiloso contido na barbotina ao submeter-se a suspensão a processos de dispersão enérgicos;
- b) redução do tamanho de partículas, principalmente das impurezas;
- c) mistura íntima dos constituintes da massa, principalmente dos componentes minoritários;
- d) maior reatividade do pó;
- e) melhor fluidez do pó e facilidade de manuseio do pó granulado;
- f) comportamento adequado do pó granulado sob compressão.

Atomização é a técnica de granulação mais comum para produzir pós cerâmicos para o processo de prensagem. Esta é uma operação contínua, que produz um pó granulado de fácil escoamento e que apresenta repetibilidade e uniformidade nas propriedades (LUKASIEWICZ, 1991).

O processo de atomização tem como objetivo produzir grânulos aproximadamente esféricos (Fig. 2.1), os quais são relativamente homogêneos. Este processo consiste basicamente de três etapas: formação das gotículas; secagem das gotículas em ar quente; transporte e separação do pó seco (NEGRE E SANCHEZ, 1998).

Pós atomizados podem conter de 0,5 a 4,0% em peso de ligante, um excesso na quantidade de ligante pode produzir grânulos que resistam à deformação durante a compactação e podem gerar tensões dentro da peça compactada durante a extração. Uma quantidade insuficiente pode resultar em baixa resistência a verde (LUKASIEWICZ, 1991).

O processo de atomização permite a remoção de água da suspensão até um teor de umidade de 0,05 – 0,07 kg de água/ kg de sólido seco, produzindo assim grânulos com características e propriedades adequadas (tamanho, formato, dureza, etc.) para as etapas subseqüentes do processamento (NEGRE E SANCHEZ, 1998).

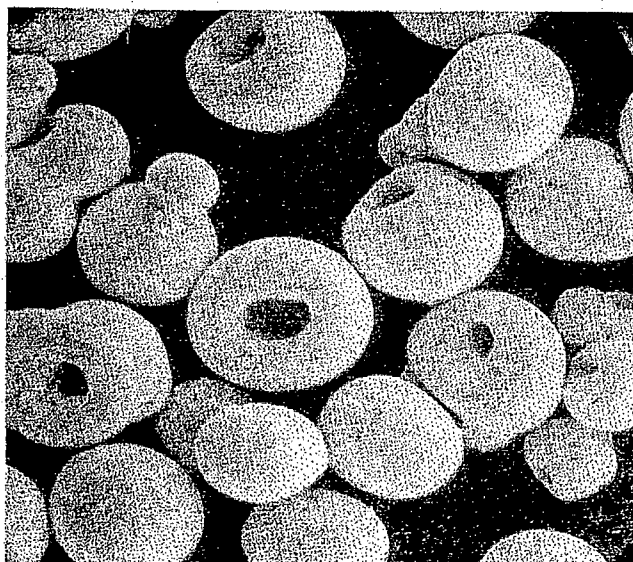


Figura 2.1 – Micrografia de grânulos obtidos por atomização (REED, 1995).

### 2.3.3 Conformação

A conformação das peças cerâmicas para revestimentos realiza-se mediante os processos de prensagem e extrusão. A prensagem é o processo de moldagem mais utilizado para a fabricação de revestimentos, devido à maior estabilidade dimensional que se obtém no produto final.

A prensagem é um importante método de conformação de produtos cerâmicos. Descrevendo-o sucintamente, pode-se dizer que as partículas das matérias-primas são comprimidas até um volume tão pequeno quanto possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e aglomeração das partículas. O empacotamento é uma justaposição das partículas, sem se obter coerência. A ligação subsequente é necessária para mantê-las na forma de uma massa coerente (VAN VLACK, 1973).

### Prensagem a seco

A prensagem a seco é hoje o processo mais utilizado para a conformação de revestimentos. A massa, que possui aproximadamente 6% de umidade, é submetida a altas pressões para assegurar ruptura dos grânulos e compactação uniforme (RICHERSON, 1992). Devido ao baixo conteúdo de umidade na massa, uma alta precisão dimensional é alcançada nos produtos quando se utiliza este processo.

### Extrusão

A extrusão é um método de conformação que tem sido extensivamente utilizado para a fabricação de produtos cerâmicos. O processo consiste em forçar uma mistura plástica altamente viscosa através do orifício de uma matriz rígida. O comportamento da mistura cerâmica durante a extrusão é influenciado pelas características do pó e pelo teor de umidade da mistura. O comportamento plástico é resultante do uso de argilas, ligantes orgânicos poliméricos ou a mistura dos dois tipos. Esse método de conformação pode ser utilizado para a produção de peças de dimensões grandes e pequenas, como tubos para fornos e suportes para análise térmica (REED, 1995).

As etapas do processo são: formulação da massa, mistura, extrusão, secagem, densificação e controle de qualidade. Como em outros processos de conformação, o tamanho e a forma da partícula e o grau de aglomeração são extremamente importantes (RICHERSON, 1992).

O processo de extrusão também é utilizado na produção de revestimentos. A massa tem uma umidade de 15% - 18% em peso (BRANDENBURGER et al. 1993).

### 2.3.4 Secagem

A operação de secagem consiste em expor um sólido úmido à ação de uma corrente de ar aquecido e seco, com a finalidade de eliminar o líquido por evaporação superficial. Por meio do ar quente se fornece ao material, energia calorífica suficiente para que sejam quebradas as ligações que retêm a água no interior da peça, de maneira que, passando ao estado de vapor, seja transportado para fora do secador, de forma que o ar quente possa efetuar a mesma operação e retirar mais água

da peça, até que ela seja seca. A secagem deve ser cuidadosamente controlada, devido às tensões produzidas pela retração diferencial ou à pressão do vapor, que podem causar defeitos no produto (REED, 1995). Para produtos produzidos por extrusão a secagem deve ser realizada com controle de temperatura e umidade. Durante o processo de secagem podem-se distinguir três fases (CHIARA et al. 2000).

1. Evaporação da água superficial: o mecanismo e as velocidades são iguais àqueles que se verificam na superfície de um líquido. A água evaporada na superfície é progressivamente substituída pela água interna, que migra para o exterior, estabelecendo um fluxo contínuo que mantém úmida a superfície. Se a velocidade de evaporação superficial é maior que a velocidade de migração do interior para o exterior, a continuidade se interrompe e, enquanto a superfície está completamente seca, o interior permanece úmido; criam-se, conseqüentemente, contrações de volume diferenciadas que podem provocar fissuras e rupturas. Nesta primeira fase, o volume da peça diminui proporcionalmente à água eliminada e torna-se necessário um cuidadoso controle do processo para manter a retração o mais uniforme possível.
2. A retração continua, mas não é mais proporcional à perda de peso.
3. As partículas chegaram à máxima compactação e, então, é eliminada somente a água de porosidade. Não se tem mais variação de volume, mas somente formação de poros. A água é eliminada com menores velocidades pela dificuldade que encontra para fluir através dos poros; é necessário o aumento da temperatura do ar para ocorrer a evaporação.

### 2.3.5 Queima

O processo de queima é usualmente o estágio final na manufatura de produtos cerâmicos. Produtos compactados, usinados e secos, tradicionalmente denominados produtos verdes, são aquecidos para desenvolver as propriedades e a microestrutura desejada (REED, 1995). Este processo prossegue em três estágios: (1) reações preliminares à sinterização, que inclui extração dos aditivos orgânicos e a eliminação dos produtos gasosos da decomposição e oxidação; (2) sinterização e; (3) resfriamento.

Sinterização é um transporte de matéria por ativação térmica em uma massa de pó ou em um compacto poroso, tendo como resultado o fortalecimento dos contatos entre as partículas e a alteração da geometria dos poros (THUMMLER e OBERACKER, 1993).

Os mecanismos de transporte de massa que surgem durante a sinterização podem ocorrer na fase vapor, ao longo da superfície sólida, no volume de partículas, ou ao longo dos contornos de grão (REED, 1995). A força motora para a sinterização evidencia a importância das propriedades do pó, como o tamanho de partícula e a área superficial, que são de grande importância na preparação dos materiais cerâmicos.

Existem várias regiões em uma curva típica de queima que são críticas e deverão ser consideradas para otimizar o processo de queima. A composição da peça cerâmica normalmente determina qual região da curva de queima é mais crítica. A Tabela 2.3 mostra algumas das reações que ocorrem em um corpo cerâmico durante o processo de queima (PENNISI, 1991).

Tabela 2.3 - Reações comuns e específicas que ocorrem quando argilominerais são aquecidos.

Reações		Temperatura
Tipo	Mecanismo	(°C)
Comuns	Perda de água	100 – 200
	Oxidação da matéria orgânica	250 – 450
	Desidroxilação	450 – 700
	Inversão de quartzo $\alpha$ - $\beta$	570 – 580
	Decomposição dos carbonatos	790 – 820
	Cristalização e densificação	880 – 960
Específicas	Dissociação da gibsita	200
	Desidroxilação da Illita	450 – 550
	Desidroxilação da caulinita	500
	Desidroxilação da montmorilonita	700
	Dissociação da dolomita	800 – 950
	Dissociação da calcita	820 – 1020

(PENNISI, 1991).

As principais mudanças físicas que ocorrem durante a sinterização são: rearranjo das partículas, formação do pescoço no ponto de contato entre as partículas, crescimento do pescoço, crescimento de grão, alta retração e formação de uma fase contínua de poros e a remoção final da porosidade.

A etapa de sinterização na produção de revestimentos cerâmicos pode ser efetuada de duas formas distintas, que se referem à queima do substrato cerâmico se realizar ou não simultaneamente com o esmalte. No processo de monoqueima, o vidrado é aplicado diretamente no corpo prensado a verde, ambos são aquecidos simultaneamente para se obter o produto final. No processo de biqueima, o corpo prensado é queimado para formar o substrato e subsequente um vidrado é aplicado em cima deste e o corpo é mais uma vez queimado para se obter o produto final. A queima dos produtos previamente moldados provoca uma modificação completa de suas propriedades, dando lugar a um material duro, resistente aos produtos químicos, e estes podem possuir diversas características. As propriedades mais importantes a considerar são as seguintes: retração linear, absorção de água, coeficiente de dilatação, cor de queima e módulo de ruptura à flexão.

A absorção de água é a quantidade de água que uma placa cerâmica pode absorver em contato com a umidade. A capacidade de absorção de água de um revestimento ou pavimento cerâmico fornece um indicativo da porosidade aberta do produto, ou seja, o volume total de poros comunicados com o exterior e suscetíveis de serem preenchidos com um fluido a pressão atmosférica (MENEGAZZO et al. 1999).

Muitas características físicas e químicas das placas cerâmicas estão relacionadas à porosidade, tais como as propriedades mecânicas, a resistência a mudanças bruscas de temperatura e a resistência ao gelo. Além disso, a absorção de água pode indicar o grau de queima e de compactação interna do produto queimado (MENEGAZZO et al. 1999).

A absorção de água de uma argila é determinada por sua composição mineralógica. Por outro lado, a retração linear depende principalmente de dois fatores: da composição mineralógica e do grau de compactação alcançado na etapa de conformação (BARBA et al. 1997).

A densidade aparente é considerada como uma das propriedades mais importantes da peça conformada. Esta propriedade influencia consideravelmente o comportamento das peças durante as etapas do processo de fabricação, assim como sobre as propriedades do produto final.



## 2.4 Fratura Mecânica de Peças Cerâmicas para Revestimentos

Teoricamente a resistência à fratura de um material cerâmico deveria ser igual à tensão necessária para separar dois planos atômicos adjacentes. Na realidade, a resistência à fratura que este tipo de material apresenta é muito menor que a teórica. A diferença entre os valores teóricos e experimentais se deve a inevitável presença de defeitos, que atuam como concentradores de tensão (SANDOVAL, 2000).

As propriedades mecânicas a verde são de fundamental importância no processo de fabricação das placas cerâmicas. A resistência mecânica tem sido praticamente a única propriedade empregada para analisar o comportamento mecânico de corpos cerâmicos verdes (AMORÓS et al. 2000). Sua importância se deve ao fato que estes produtos devem resistir às tensões que serão submetidos durante as etapas de secagem e esmaltação, bem como no armazenamento, portanto devem apresentar resistência a verde adequada para resistir às tensões que são geradas durante as sucessivas etapas de processamento. Durante o aquecimento os produtos também serão submetidos a tensões mecânicas e térmicas, as quais podem conduzir a fratura da peça.

Entretanto, a resistência mecânica é inadequada para caracterizar completamente as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos. Nas cerâmicas técnicas, ao lado da resistência mecânica, outras propriedades mecânicas tais como módulo de Young e a tenacidade são também analisadas (AMORÓS et al. 2000). O módulo de Young mede a rigidez do material. Um material exibe fratura frágil se seu comportamento é praticamente elástico antes da fratura. Tenacidade é uma medida da resistência do material à propagação de trincas.

A resistência mecânica depende de dois fatores: características intrínsecas do material (incluindo a microestrutura do material) e da presença de microfissuras.

AMORÓS et al. (1996) estudaram a resistência mecânica e a microestrutura de suportes cerâmicos a seco. Eles reportaram que a resistência mecânica das peças compactadas a partir de grânulos mais úmidos é maior do que as que se obtém utilizando-se grânulos secos e pressões de compactação maiores. Isto se deve à influência que o conteúdo de umidade exerce sobre a deformação elásticoplástica do aglomerado a prensagem e, portanto, sobre o número de contatos entre as partículas e/ou aglomerados. É mencionado também que o tamanho do aglomerado não

influencia apenas na compacidade da peça, as peças obtidas a partir de aglomerados com menor tamanho são mais resistentes que as conformadas a partir dos aglomerados maiores.

Geralmente, materiais cerâmicos exibem fratura frágil que raramente excedem a 1%. Normalmente a fratura inicia em trincas existentes dentro do material, que podem ter sido originadas durante as etapas de processamento ou durante a realização do teste de resistência mecânica.

De acordo com o tipo de fratura apresentado, os materiais podem ser classificados em:

- Frágil puro – A fratura resulta de trincas preexistentes no material, a deformação máxima antes da ruptura é cerca de 0,1%.
- Semi-frágil – A fratura resulta de trincas produzidas ou ampliadas durante o teste, com uma deformação crítica na faixa de 0,1 a 1,0%.
- Dúctil – A deformação crítica encontra-se acima de 1%, existindo um fluxo plástico, seguido freqüentemente por uma fratura do tipo frágil.

A origem da ruptura dos materiais cerâmicos pode, portanto, ser devido à presença de trincas inerentes, microplasticidade, ou ambos os efeitos. Nestes últimos dois casos, as trincas aumentam para um tamanho crítico por microplasticidade, subseqüentemente produzindo uma fratura frágil.

Na Figura 2.2 uma ilustração esquemática representa o mecanismo de fratura mais provável para placas cerâmicas a verde (AMORÓS et al. 1996).

Quando o limite elástico é excedido torna-se absolutamente provável que a trinca ou um defeito existente na superfície crescerá. Esta trinca poderá então ramificar-se entre os aglomerados, originando múltiplas trincas (AMORÓS et al. 1996). Finalmente, quando o sistema de trincas alcança um tamanho crítico,  $C$ , a fratura ocorre.

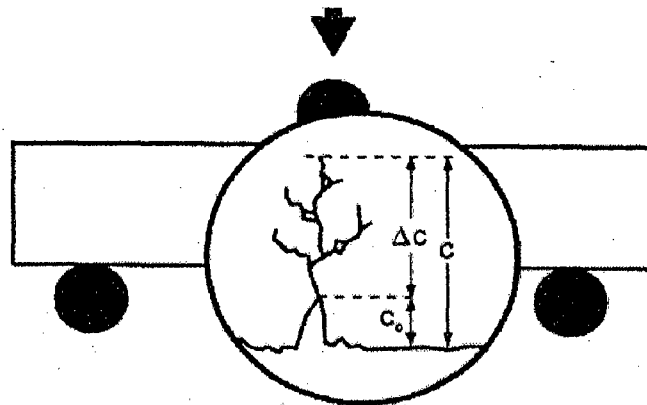


Figura 2.2 - Mecanismo de fratura proposto para materiais cerâmicos a verde (AMORÓS et al. 1996).

#### 2.4.1 Relação entre a resistência mecânica e as características do compacto

Numerosos modelos teóricos têm sido propostos para prever a resistência mecânica dos materiais. Nestes modelos, a resistência mecânica tem sido relacionada com algumas características das partículas ou aglomerados e certas propriedades do compacto.

Os modelos teóricos podem ser divididos dentro de dois grandes grupos: modelo clássico e modelo de propagação de trincas.

##### Modelo clássico

Usualmente, uma peça cerâmica a verde rompe de maneira frágil quando submetida a um esforço mecânico. Como consequência, o método mais simples para calcular a resistência mecânica,  $\sigma_t$ , é através do número de ligações interpartícula,  $N$ , que rompe por unidade da área da superfície de fratura e multiplicar este pela força,  $f_0$ , de uma única ligação (BORTZMEYER et al. 1993), equação 2.1.

$$\sigma_t = Nf_0 \quad (2.1)$$

Para calcular  $N$  assume-se que existe um empacotamento isotrópico aleatório de esferas monomodais ( $D$ ), apresentando porosidade  $\varepsilon$ . Um simples cálculo geométrico mostra que,

$$N = \frac{(1 - \varepsilon)n}{\pi D^2} \quad (2.2)$$

onde  $n$  é o número médio de ligações por partícula. Uma aproximação clássica para  $n$  é,

$$n = \frac{\pi}{\varepsilon} \quad (2.3)$$

substituindo (2) e (3) em (1),

$$\sigma_i = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{f_0}{D^2} \quad (2.4)$$

### Modelos baseados na propagação de trincas

Nestes modelos, assume-se que o material rompe como resultado da propagação de trincas, de acordo com a teoria de Griffith (AMOROS, 1996). Conseqüentemente, as forças interpartículas não podem ser somadas para se obter a resistência mecânica. Griffith propôs a seguinte equação,

$$\sigma_i = \frac{1}{Y} \left( \frac{2 \cdot E \cdot \gamma_i}{C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

onde  $Y$  é uma constante que depende da geometria da peça e das condições do teste,  $E$  o módulo de elasticidade do material,  $\gamma_i$  a energia da superfície para iniciar a fratura e  $C$  o tamanho da trinca.

Este modelo assume que as peças apresentam trincas e que o valor de  $\sigma_c$  é duas ou três vezes menor do que a tensão de escoamento do material.

As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos porosos dependem da porosidade e do tipo de poro. Geralmente os poros são considerados como pontos concentradores de tensões, que acentuam a fratura provocada por outras causas (SANDOVAL, 2000).

RICE apud SANDOVAL (2000), apresenta um modelo que considera as inter-relações entre a porosidade e o tamanho de grão. Este modelo se baseia na concepção dos poros como uma parte integrante das microtrincas que causam a fratura. Os efeitos do tamanho de grão na resistência mecânica são separáveis dos efeitos da porosidade nos sistemas cerâmicos, devido a possível relação microtrinca-tamanho de grão. Os efeitos do tamanho e da forma do poro não afetam diretamente a resistência mecânica quando os poros são menores que o tamanho de grão médio.

## Capítulo III

### 3. Processamento Viscoplastico e Processo de Laminação

O objetivo deste capítulo é descrever o processamento visco-plástico e o processo de conformação por rolos (processo de laminação) visando levantar subsídios para o desenvolvimento de uma metodologia para a produção de placas cerâmicas laminadas.

O processamento visco-plástico é uma técnica que vem sendo desenvolvida para produzir cerâmicas com melhores propriedades, devido à eliminação de boa quantidade de defeitos microestruturais. A principal causa destes defeitos é a aglomeração, a qual ocorre espontaneamente em pós cerâmicos finos. Devido às condições de mistura cuidadosamente controladas, o PVP rompe estes aglomerados (LIDDLE, 1998), o que favorece à melhor consolidação e aumenta a área específica das partículas antes da sinterização.

Esta técnica foi desenvolvida a cerca de duas décadas. Já em 1989, os avanços na tecnologia PVP revelaram que esta tem um grande número de aplicações potenciais não previstas por seus autores. A maior razão para a versatilidade de novas descobertas é a habilidade para produzir um corpo a verde uniforme e livre de defeitos (SAUNDERS, 1989).

A melhoria nas propriedades das massas cerâmicas obtidas pelo processamento viscoplastico oferece a oportunidade para produzir componentes com peso reduzido e seções com paredes mais finas, sem comprometer seu desempenho. Isso significa que é ideal para aplicações nas quais a confiabilidade do material é crítica (LIDDLE, 1998).

O PVP em processamento de materiais cerâmicos já demonstrou seus benefícios em alguns produtos, tais como: componentes de fornos, refratários, eletrocerâmicas, biocerâmicas, filtros metálicos (LIDDLE, 1998).

### 3.1 VPP - A tecnologia

O processo começa com a escolha de um pó cerâmico apropriado. Critérios de seleção incluem pureza, tamanho de partículas, distribuição de tamanho de partículas e regularidade da forma (SAUNDERS, 1989).

O fluxograma abaixo resume o processo de fabricação de produtos cerâmicos utilizando o PVP (SMALL, 1994).

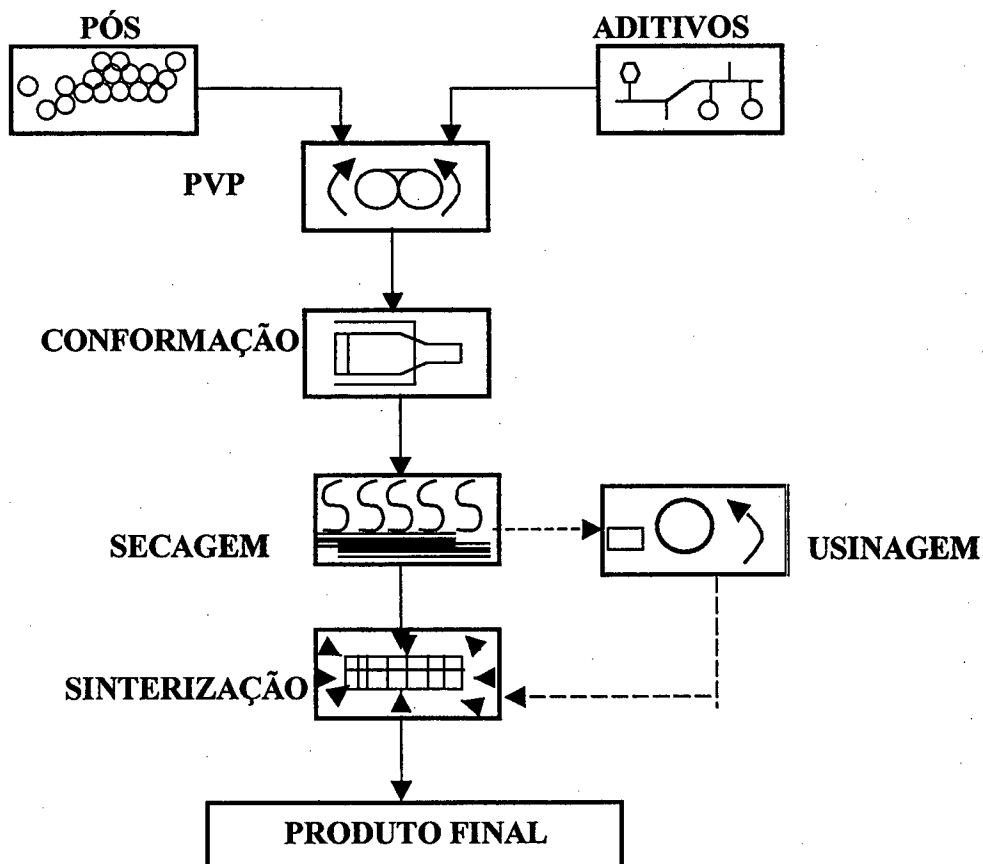


Figura 3.1 - Processo de conformação utilizando processamento viscoplástico (SMALL, 1994).

O pó cerâmico é misturado com uma solução polimérica viscosa sob condições de alto cisalhamento. Os aglomerados são quebrados e simultaneamente forma-se uma monocamada da solução polimérica sobre cada partícula para reduzir a reaglomeração (SHAW, 1995). A massa resultante é apropriada para alguns métodos de conformação plástica como: moldagem por injeção, extrusão e processo de laminação.

Depois da conformação, o polímero é removido e o corpo a verde é sinterizado usando tecnologia cerâmica convencional.

Os produtos obtidos apresentam melhor uniformidade, com poucas fissuras, aglomerados, poros grandes ou outros defeitos (SAUNDERS, 1989), quando comparados àqueles produzidos por técnicas convencionais. A Tabela 3.1 mostra valores comparativos da resistência à flexão para alguns produtos processados por prensagem e extrusão (durante a etapa de mistura foi utilizado o PVP). Estes resultados, provavelmente, estão associados a melhor densidade e uniformidade alcançada nos produtos obtidos pela combinação do processamento visco-plástico e extrusão.

Tabela 3.1 - Resistência à flexão de alguns produtos conformados por prensagem e por extrusão

Material	Método de Conformação	
	Prensagem (MPa)	Extrusão (MPa)
Titânia	190,0	760,0
Alumina	290,0	980,0
Carbeto de Silício	425,0	1087,0
Mulita / Alumina	7,1	18,4
Zircônia	690,0	995,0

(LIDDLE, 1998).

Segundo LIDDLE (1998), produtos obtidos pelo VPP apresentam maior confiabilidade e um benefício particular, a homogeneidade de produto, que resulta na repetibilidade dos valores de resistência de componente para componente.



### Critérios para a seleção dos pós

Na escolha de um material para a fabricação de um produto cerâmico, os seguintes fatores devem ser considerados: pureza, tamanho e distribuição do tamanho das partículas, reatividade, geometria e formas polimórficas do pó (RICHERSON, 1992).

- Pureza - a presença de impurezas, na sinterização, pode provocar crescimento anormal de grãos e formar fase líquida, afetando principalmente as propriedades mecânicas do material à altas temperaturas.
- Tamanho de Partícula – a distribuição de tamanho de partículas monomodal não produz um bom empacotamento, o empacotamento máximo de partículas do mesmo tamanho resulta em 30% de vazios. Com a adição de partículas de tamanho equivalente ao espaço livre, reduzem-se os vazios para 26% e com um terceiro tamanho, inferior ao anterior, a porosidade é reduzida para 23%.
- Reatividade - A força motora para a densificação de um pó compactado é a mudança na energia superficial. Partículas muito pequenas, com maior área superficial, possuem maior energia de superfície livre, implicando em forte atividade termodinâmica.
- Geometria - A geometria das partículas é importante também na seleção de pós. Quanto mais irregular a partícula, menor será o empacotamento e piores as características de fluidez do pó.
- Formas Polimórficas - O polimorfismo é comum em materiais cerâmicos e, em muitos casos, limita diversas aplicações. Antes de selecionar o material, deve-se verificar se o material apresenta transformações polimórficas indesejadas.

### Aditivos orgânicos

Os ligantes orgânicos são aditivos essenciais para o processamento de muitas cerâmicas comerciais. Estes aditivos são usados para facilitar a conformação e a subsequente manipulação dos corpos a verde.

Os ligantes orgânicos afetam fortemente a reologia da fase líquida, aumentando a viscosidade e mudando as características de fluxos de Newtoniano (água pura) para pseudoplástico, em muitos casos (ONODA, 1978).

A função destes aditivos orgânicos em processamento cerâmico é inteiramente temporária, pois estes devem ser removidos completamente antes da sinterização do corpo verde. Este processo é usualmente alcançado pelo aquecimento do corpo verde até os aditivos de processamento evaporarem ou degradarem formando produtos voláteis, que escapam para o ambiente através dos poros da matriz cerâmica.

Os processos cerâmicos que utilizam ligantes orgânicos incluem: prensagem a seco, extrusão, colagem de fitas, conformação com rolos, colagem de barbotina e moldagem por injeção. Dos processos cerâmicos listados acima, todos, exceto o de moldagem por injeção, envolvem o uso de ligantes que são dissolvidos em um líquido.

A natureza dos aditivos depende se o processamento é conduzido à temperatura ambiente com a combinação de um ligante e um fluido ou em temperaturas elevadas. A seguir estão algumas características-chaves que devem ser consideradas (RICHERSON, 1992):

- a mistura deve ser plástica suficiente para escoar sob pressão, no entanto, rígida suficiente para resistir à deformação devido ao manuseio;
- a mistura não deve aderir à matriz;
- fluido e o pó cerâmico não devem separar-se sob tensão;
- a mistura deve possuir porosidade reproduzível, de modo que, seja previsível a retração durante as etapas de secagem e queima;
- os aditivos devem apresentar baixo conteúdo de cinzas, para deixar o mínimo de resíduo durante a queima.

### **3.2 Processo de conformação por rolos (Processo de laminação)**

A técnica de conformação por rolos é um processo econômico e de alta qualidade para a manufatura de componentes cerâmicos (LIPINSKI et al. 1994). Este permite a conformação de peças com várias geometrias, como colunas contínuas, materiais multi-camadas e estruturas ocas.

No processo de laminação a massa cerâmica é introduzida através de uma abertura de laminação, formada por dois cilindros posicionados um contra o outro, e com isso densificada, de modo que se produz uma fita como corpo a verde, a qual pode ser subdividida ou continuar a ser processada. Através do ajuste da umidade a uma faixa, que evite tanto os teores de umidade da colagem de folhas de um lado como também da prensagem a seco de outro, resulta uma possibilidade de fabricação especialmente econômica em termos energéticos, pois o processo de secagem pode ser realizado de maneira menos dispendiosa e o processo de queima, por exemplo, pode se realizar a temperaturas comparativamente menores e em tempos mais curtos. Vantajosamente o corpo a verde apresenta maior resistência mecânica, de modo que se reduzem os problemas de manipulação dos corpos a verde para a continuação do processamento.

Este processo é adequado para a fabricação de peças com uma única espessura, desde que a espessura das peças é controlada pela abertura entre os rolos.

O processo de laminação apresenta condições favoráveis para transferir os desenvolvimentos alcançados na cerâmica técnica, tais como o emprego do processamento visco-plástico. Ao lado dos benefícios obtidos com respeito ao processo de engenharia, também oferece vantagens econômicas, os cilindros empregados são mutuamente ajustáveis através de modificação da abertura entre os rolos, redução no consumo de energia e de matéria-prima e a economia de energia na produção e uso de placas cerâmicas finas usadas como suporte de peças em fornos.

### 3.2.1 Mecanismo de laminação

Os rolos de aço no processo de laminação, prensam continuamente a massa reduzindo, portanto sua espessura. Após a compactação a peça pode ser cortada ou manuseada, sendo que, normalmente não é necessário submeter à peça à secagem (HYATT, 1995). Peças com diferentes espessuras, dentro de uma faixa estreita, podem ser produzidas com o mesmo conjunto de rolos variando-se a taxa de alimentação e o espaçamento dos rolos.

Neste processo as matérias-primas são umidificadas, os aditivos orgânicos são dissolvidos e, posteriormente, misturados para se obter uma massa que apresente características apropriadas para o

processo de conformação, permitindo a fabricação contínua de placas, fitas e tubos. Na etapa de conformação o material passa através de três regiões distintas, conforme apresentado na Figura 3.2 (JOHANSON, 1984):

1. a região de escorregamento ocorre na parte superior dos rolos e é caracterizada por deslizamento na superfície dos rolos e pela deformação plástica do volume sólido sendo laminado, o aumento na pressão de contato dos sólidos gerada nesta região é causada pela superfície dos rolos transmitindo um movimento descendente, e a eficiência desta região é dependente do coeficiente de fricção entre os rolos e o material;
2. a região do "nip" é caracterizada por compressão pura do sólido, e conseqüentemente o aumento da pressão nesta região é governada pela compressibilidade do material, quanto maior a compressibilidade melhor a distribuição de pressão;
3. a região de "release" é muito pequena e começa no ponto da maior pressão aplicada pelos rolos.

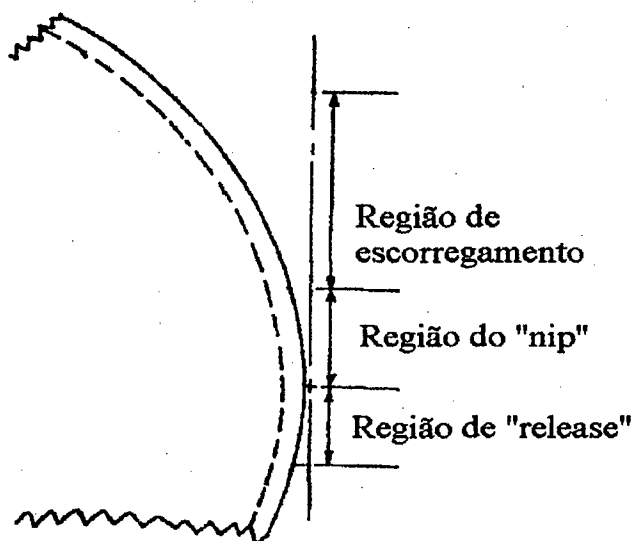


Figura 3.2 – Regiões do Processo de Conformação por Rolos.

É possível extrudar a massa cerâmica antes da laminação, sendo que a conformação através da extrusora serve para conduzir a massa cerâmica para a abertura de laminação, de modo que, o processo de laminação representa o processo de densificação verdadeiro ou final (GOERENZ et al. 1996).

As propriedades da massa, a fricção superficial e a compressibilidade dependem da composição química, tamanho e forma das partículas e da quantidade de ligante adicionado. No caso de partículas relativamente grossas ou velocidade de operação dos rolos baixa essas três propriedades determinam a interação entre a pressão e o material sendo compactado. Com pós finos, entretanto, ou com alta velocidade de operação dos rolos, a permeabilidade pode afetar a interação entre a pressão e o material (JOHANSON, 1984).

Mediante o processo de laminação se exerce influência sobre a formação da microestrutura da massa cerâmica. A microestrutura é ajustável e, através dos típicos movimentos de laminação, podem ser obtidas texturas nas massas cerâmicas, que tem efeito positivo sobre as propriedades mecânicas e/ou térmicas e/ou elétricas dos produtos a serem fabricados (GOERENZ et al. 1996).

A aplicação do novo processo resulta em custos de conformação especialmente baixos, porque os cilindros empregados são em regra mutuamente ajustáveis através da modificação da abertura de laminação, com a finalidade de obter a seção transversal desejada.

### 3.2.2 Comparação entre o processo de laminação e os demais processos empregados na conformação de placas cerâmicas laminadas

Enquanto os corpos produzidos por colagem de folhas se encontram no limite inferior dos produtos de parede fina, os pisos cobrem a região superior de espessura, enquanto que na região intermediária de espessura falta uma possibilidade especial de fabricação. Com este novo processo podem ser conformados produtos numa faixa de espessura de 1,0 a 10,0 mm, como na colagem de folhas de um lado e na fabricação de pisos do outro (GOERENZ et al. 1996). As vantagens do processo de laminação, comparadas com “tape casting”, são:

- pode ser incorporado na mesma linha de produção do processo de prensagem a seco, pois também utiliza pós atomizados;
- é similar aos processos convencionais;
- produz fitas mais planas, com contração mais uniforme.

O processo de laminação está relacionado com o processo de prensagem a seco no que se refere ao material da alimentação, pois este também pode utilizar pós atomizados. A principal diferença é o conteúdo de ligante/plastificante que é consideravelmente maior para as massas que serão submetidas ao processo de laminação (MISTLER, 1991).

Uma característica importante deste processo é a possibilidade de selecionar e ajustar alguns parâmetros como: mistura dos componentes, ajustes no alimentador, escolha dos parâmetros ótimos para os rolos (BALZEREIT et al. 1998). Este processo é caracterizado pelas seguintes propriedades:

- produção de placas cerâmicas finas, tendo espessura na faixa de 0,5 a 10,0 mm;
- compressão e conformação contínua em uma única etapa de processamento;
- produção de componentes cerâmicos tendo várias geometrias;
- manuseio simples e aplicação em larga escala industrial;
- definição específica das propriedades dos materiais mediante a seleção adequada da composição e parâmetros dos rolos;
- quantidade de água e ligante para pós finos é menor do que 10% da massa total;
- quantidade de água e ligante para pós grossos é menor que 5% da massa total;
- processo econômico em comparação com outros processos de conformação (LIPINSKI et al. 1994).

Este processo permite também um modo de operação em vários estágios, de maneira que vários procedimentos ou estágios de laminação são programados um após o outro e dessa maneira o grau de densificação é aumentado (GOERENZ et al. 1996).

Embora este método possa ser empregado para qualquer corpo cerâmico, é desejável que a massa não possua grandes aglomerados e que os pós apresentem boa escoabilidade (RAGAN,

1961). Além disso, o conteúdo de umidade de material deverá ser mantido dentro de uma faixa relativamente estreita, normalmente entre cerca de 8% a 15% em peso.

Os aditivos deverão ser misturados com o pó cerâmico para se obter uma massa que apresente características apropriadas para o processo de conformação com rolos, os quais, além de melhorarem a resistência e a flexibilidade, freqüentemente também, reduzem a aderência da composição cerâmica aos rolos.

### 3.2.3 Produção de revestimentos pelo processo de laminação

Devido à experiência satisfatória com a tecnologia de laminação nas indústrias de refratários e de cerâmicas avançadas, juntamente com o interesse expressado pelas indústrias de revestimentos, pesquisas utilizando o processo de laminação para a obtenção de placas cerâmicas para revestimentos foram realizadas em escala laboratorial na Alemanha.

Os resultados preliminares confirmaram que através do processo de laminação é possível obter placas cerâmicas para revestimentos, com considerável redução no custo da produção. As vantagens da aplicação do processo são esclarecidas quando se compara o consumo de matéria-prima e de energia nas várias etapas de processamento (BALZEREIT et al. 1998), conforme mostrado na Tabela 3.2. As vantagens potenciais apresentadas formam a base para a realização de novas pesquisas utilizando o processo de laminação para a produção de placas cerâmicas para revestimentos.

Tabela 3.2 – Comparação entre a matéria-prima e parâmetros de processamento na produção de revestimentos de parede por prensagem a seco e por laminação (%).

Descrição	Observações	Prensagem a seco	Laminação
Matéria-prima	Consumo de matéria-prima	100	33
Preparação	Custo de energia para a produção da composição, baseada na quantidade de matéria-prima	100	30
Conformação	Energia necessária para produzir 1 m <sup>2</sup> de placas cerâmicas	100	60
Secagem	Energia necessária para secar 1 m <sup>2</sup> de placas cerâmicas	100	75
Queima	Energia necessária para 1 m <sup>2</sup>	100	33

(BALZEREIT et al. 1998)



## Capítulo IV

### 4. Estudo da Homogeneização de Mistura

O objetivo deste capítulo é tratar sucintamente do processo de mistura, dos mecanismos envolvidos no processo e dos parâmetros empregados para caracterizar a massa. Assim como no capítulo anterior, a intenção é discutir as variáveis envolvidas na etapa de mistura para que sejam definidas as diretrizes para o desenvolvimento deste trabalho.

A mistura é uma etapa de processamento essencial, que deve ser realizada corretamente para que uma massa uniforme seja obtida.

O processo de mistura é empregado para melhorar a uniformidade química e física de uma massa. O método de mistura é fundamental para alcançar uma massa homogênea. O projeto de um adequado sistema de mistura inclui: otimizar as condições de mistura, determinar os fatores que afetam o desempenho do misturador, identificar as causas da segregação na mistura e certificar-se de que uma massa homogênea é obtida. A qualidade da massa é decisiva, já que as deficiências não podem ser corrigidas nas subseqüentes etapas do processamento.

Uma mistura é homogênea quando a composição e a distribuição do tamanho das partículas não variam com a posição. O comprimento, área ou volume da maior região de cada componente na massa é referido como a escala de segregação. A escala de heterogeneidade é o tamanho de amostra máximo, o qual revela uma variação na composição com a posição. Durante a mistura, a escala mínima de segregação e heterogeneidade são obtidas somente quando aglomerados e aditivos viscosos são bem dispersos (REED, 1995).

A heterogeneidade em uma massa pode ser causada em virtude da separação do ligante do pó e segregação de acordo com o tamanho das partículas. A separação das partículas por tamanho (ou forma ou densidade) conduz a diferentes densidades de empacotamento e distorção do produto final (GERMAN, 1989). Uma consequência da segregação é a diminuição da densidade total, devido à heterogeneidade. Como mostrado na Figura 4.1, a segregação por tamanho é mais pronunciada quanto maior for a diferença entre os tamanhos das partículas.

Quanto maior a fricção interpartículas, menor o problema com segregação, no entanto, maior a dificuldade em alcançar uma mistura homogênea (GERMAN, 1990).

Quando dois componentes são inicialmente combinados, existe um arranjo completamente segregado. A mistura causada por fluxo aleatório produzirá, na melhor das hipóteses, uma mistura completamente aleatória, contendo componentes não completamente dispersos. Embora misturados aleatoriamente, o grau de segregação é maior do que para misturas completamente dispersas, como mostrado na Figura 4.2 (REED, 1995).

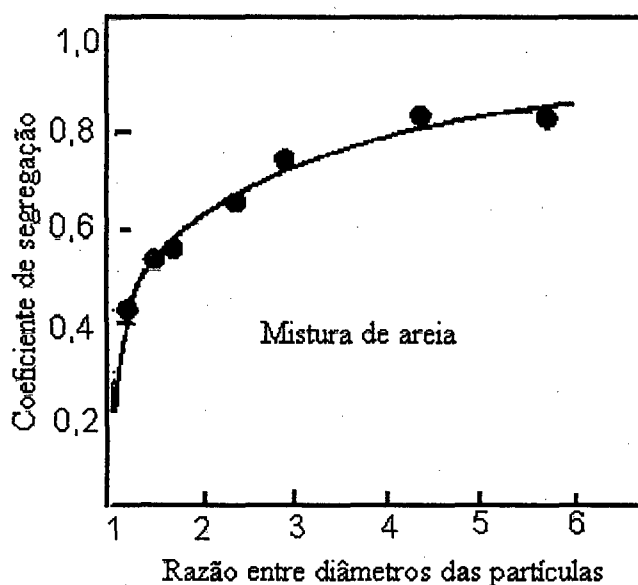


Figura 4.1 - Coeficiente de segregação para misturas de areias com diferentes razões de tamanho das partículas ( WILLIAMS apud GERMAN,1990).

A intensidade de segregação indica o desvio relativo de uma característica física ou química quando um componente de um tipo é intermisturado com componentes de outro tipo.

Um dos problemas mais persistentes para alcançar uma mistura homogênea, bem dispersa, é a presença do grande número de aglomerados, os quais normalmente estão associados com pós cerâmicos finos. A presença das camadas moleculares em volta das partículas pode proporcionar

suficiente força de repulsão para reduzir aglomeração e fricção interpartículas, desse modo melhorando o empacotamento (GERMAN, 1990).

A dificuldade em se estudar misturas em muitos sistemas cerâmicos resulta do pequeno volume característico, ou seja, da escala de tamanho na qual informações sobre a uniformidade da massa devem ser determinadas, e depende da aplicação da mesma (LIN e MESSER, 1987). O volume característico é definido como a quantidade de material, em qualquer localização através da massa, na qual as posições das partículas individuais ou dos componentes individuais podem ser consideradas sem importância.

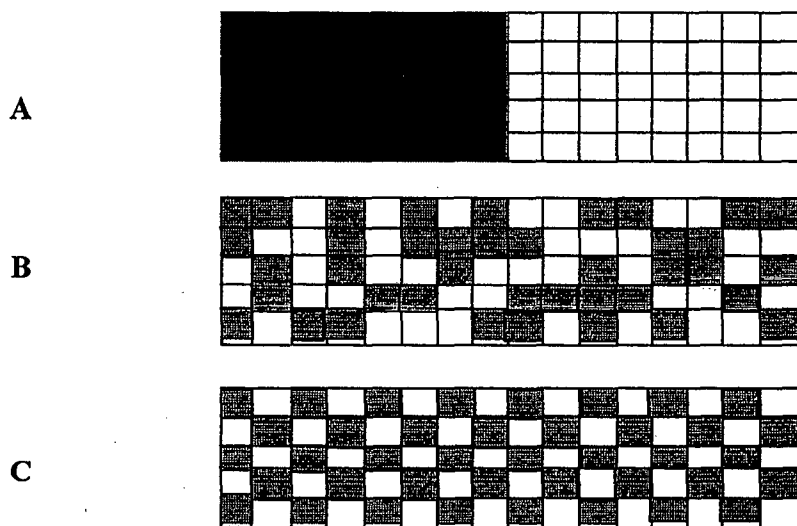


Figura 4.2 - Arranjos de partículas para misturas idealizadas: A) completamente segregadas, B) completamente aleatórias e C) completamente dispersas.

#### 4.1 Mecanismos de mistura

O processo de mistura envolve o transporte de material no volume da massa, para produzir o arranjo espacial desejado para os componentes individuais. Os mecanismos de transporte,

associados a qualquer processo de mistura, podem ser agrupados em três categorias, como descrito abaixo.

1. **Difusão:** é bastante análoga à difusão em gases e líquidos, e envolve o movimento aleatório das partículas individuais, como resposta a algum tipo de agitação mecânica (HOGG, 1981). Quando a viscosidade do fluido é alta, como em algumas massas cerâmicas, é usualmente impossível alcançar turbulência.
2. **Convecção:** é geralmente um fenômeno macroscópico, envolvendo o movimento coletivo dos grupos de partículas (HOGG, 1981). Este mecanismo pode ocorrer em misturas com qualquer tipo de comportamento reológico.
3. **Cisalhamento:** os componentes são cisalhados uns em relação aos outros, nos planos de cisalhamento dentro da massa do pó (LIN e MESSER, 1987). O cisalhamento aumenta a interface entre os componentes (Figura 4.3).

A importância relativa de cada mecanismo de mistura depende do projeto do misturador, da consistência da massa e da energia utilizada na mistura. Tensões de cisalhamento intensas podem dispersar os aglomerados e misturar materiais viscosos em uma microescala. O fluxo turbulento e o impacto podem dispersar os aglomerados e acelerar a mistura difusiva (REED, 1995).

Abaixo são descritas algumas influências da tensão de cisalhamento no processo de mistura (MUTSUDDY e FORD, 1995):

1. alta tensão de cisalhamento promove dispersão na mistura por cisalhamento;
2. quando em um dado sistema existe uma tensão crítica, abaixo da qual não pode ocorrer dispersão, se a tensão de cisalhamento for ligeiramente maior do que a tensão crítica, somente os aglomerados com uma orientação favorável serão dispersos;
3. se o fluxo no misturador for completamente unidirecional, somente os aglomerados com uma orientação inicial favorável serão rompidos. Os outros serão alinhados com o fluxo, e nenhuma dispersão adicional ocorrerá com a continuação da mistura.

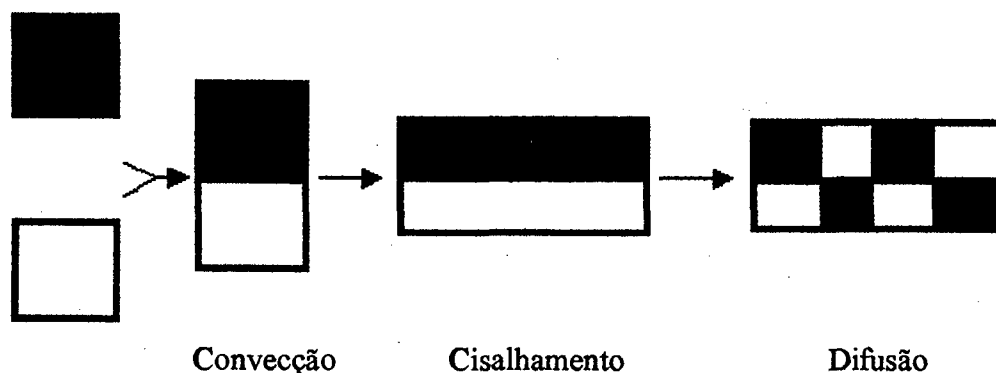


Figura 4.3 - escoamento de dois materiais durante a mistura (REED, 1995).

O cisalhamento é um mecanismo extremamente importante durante a etapa de mistura, pois este determina a homogeneidade da massa. Todas as regiões da mistura devem ser cisalhadas igualmente, e a mistura ótima será alcançada quando todas as partículas do pó forem uniformemente envolvidas com uma camada muito fina do material ligante. Uma massa não homogênea pode resultar em gradientes de densidade dentro da peça e causar distorções (BOSE, 1995).

As suspensões de baixa viscosidade e os líquidos podem ser misturados por convecção, cisalhamento e turbulência. Na mistura de líquidos viscosos, pastas, barbotinas e corpos plásticos, somente o fluxo laminar comumente ocorre, e os mecanismos de mistura são a convecção e o cisalhamento. A massa que possui aglomerados tem uma determinada resistência, e uma mistura mais intensa, superior à requerida para o escoamento, é normalmente solicitada para dispersá-los. Durante a mistura de um sistema de alta viscosidade, são requeridos consideráveis torques e energia para favorecer o escoamento da massa e a dispersão dos aglomerados.

A ruptura mecânica dos aglomerados em barbotinas é produzida por impacto na moagem a úmido ou turbulência durante a mistura a altas taxas de cisalhamento, e nas pastas e corpos plásticos por alta tensão de cisalhamento, a qual é o produto da viscosidade e da referida taxa.

Cada sistema material tem uma consistência e resistência ao cisalhamento que pode variar com o tempo de mistura e taxa de cisalhamento, conforme apresentado na Figura 4.4 (REED, 1995). A consistência de um sistema de processamento é comumente descrita usando termos, tais como: pó

solto (sem líquido), pó aglomerado, material granular, corpo plástico, pasta viscosa e barbotina. Esta característica é determinada em função de alguns parâmetros:

1. quantidade, distribuição e propriedades da fase líquida;
2. quantidade, tamanho e empacotamento das partículas;
3. tipo, quantidade e distribuição dos aditivos adsorvidos na superfície das partículas;
4. forças interpartículas, as quais podem ser atrativas ou repulsivas.

Uma pequena mudança em um dos parâmetros mencionados acima, produzida na composição, temperatura, pressão ou agitação mecânica, pode, algumas vezes modificar a consistência e o comportamento de conformação.

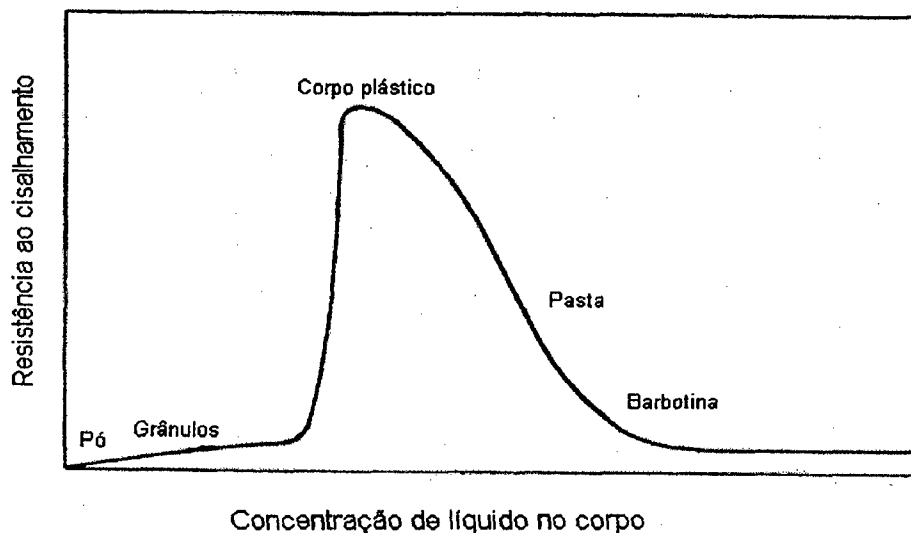


Figura 4.4 - Estados de consistência produzidos em uma mistura de pó com um líquido ou ligante (REED, 1995).

## 4.2 Avaliação da mistura

O objetivo do processo de mistura é quebrar os aglomerados, envolver as partículas com o ligante e dispersar uniformemente o ligante e as partículas através da massa. Para caracterizar a composição da massa, é necessário especificar o tamanho, a forma, e a concentração dos menores componentes junto com a localização de cada aglomerado. O grau de homogeneidade é especificado usando parâmetros como o desvio padrão ou o índice de mistura, que indicam a variação da concentração de um componente em uma massa. Duas grandezas definidas estatisticamente têm sido propostas: a escala de segregação, como uma medida do tamanho dos aglomerados e/ou tamanho de cada aditivo; e a intensidade de segregação como uma medida da concentração (MUTSUDDY e FORD, 1995).

Para a mistura dispersiva ou laminar o método estatístico, descrito no apêndice 1, pode ser aplicado para determinar a homogeneidade em uma massa, por analisar as amostras individuais retiradas da mistura.

Muitos parâmetros para homogeneidade de mistura foram propostos no passado. Estes incluíam medidas do torque, módulo de cisalhamento, viscosidade, densidade, concentração e tamanho das partículas na mistura. Como exemplo, a Figura 4.5 mostra um gráfico da viscosidade versus taxa de cisalhamento para uma mistura de ferro e óleo mineral. O comportamento pseudoplástico está associado com um sistema bem misturado, enquanto uma alta viscosidade e instabilidade estão presentes nos sistemas mal misturados (GERMAN, 1990).

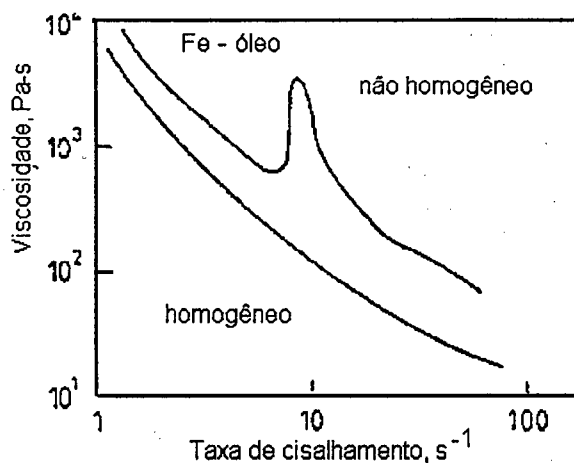


Figura 4.5 - Comparação da viscosidade versus taxa de cisalhamento para misturas homogêneas e não homogêneas de pó de ferro e óleo mineral (GERMAN, 1990).

O torque de mistura, que é proporcional à tensão de cisalhamento, é uma indicação do trabalho requerido para misturar os componentes. Como representado na Figura 4.6, o torque pode ser usado para determinar a homogeneidade da mistura. Neste gráfico o torque de mistura é função do tempo de mistura. O torque diminui quando os aglomerados são quebrados e o líquido, previamente imobilizado, é liberado para a mistura. Quanto mais líquido é liberado mais decresce o torque. Qualquer mudança na taxa de cisalhamento (velocidade de mistura) causará mudança no torque, já que, a viscosidade da mistura pó-ligante é dependente da taxa de cisalhamento (GERMAN, 1990).

Quando o torque torna-se constante, o que indica que a viscosidade da mistura está uniforme, nenhuma mistura adicional ocorrerá. O tempo de mistura é definido como o tempo requerido para uma mistura alcançar a estabilidade (MUTSUDDY e FORD, 1995).



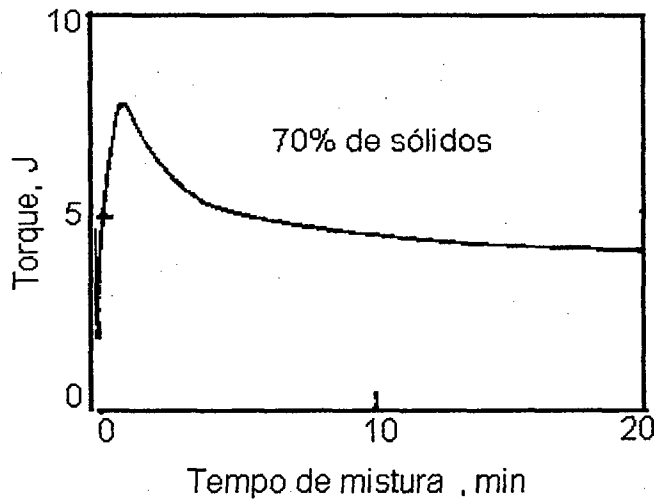


Figura 4.6 - Torque de mistura como uma função do tempo de mistura para uma concentração de sólidos constante (GERMAN, 1990).

Observações empíricas da cinética de mistura mostram que a homogeneidade ( $M$ ), inicialmente, varia exponencialmente com o tempo (GERMAN, 1990).

$$M = M_0 + \exp(kt + C) \quad (4.1)$$

onde  $M_0$  é homogeneidade inicial da mistura,  $t$  é o tempo de mistura,  $C$  e  $k$  são constantes que dependem do misturador, das características do pó, estado aglomeração e condição da superfície do pó.

Neste capítulo, foi feita uma breve discussão sobre o processo de mistura. A obtenção de uma mistura pó-ligante homogênea é essencial para a produção de peças sem defeitos. A etapa de mistura é fundamental para se atingir esse objetivo. Os mecanismos de mistura são convecção, cisalhamento e dispersão. O grau de homogeneidade da mistura pode ser determinado pela análise das amostras. A seleção da tecnologia de mistura depende da escala de não-homogeneidade aceitável, da consistência e das propriedades de escoamento da massa.

## Capítulo V

### 5. Reologia em Processamento Cerâmico

O objetivo deste capítulo é abordar a importância da reologia no processamento de produtos cerâmicos.

A reologia é a ciência da deformação e do escoamento. O conhecimento do comportamento reológico é essencial para selecionar equipamentos para armazenamento, transporte, bombeamento, moagem, mistura, atomização e conformação de um sistema cerâmico (REED, 1995). A propriedade reológica mais importante é a viscosidade, que correlaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento (GERMAN, 1990).

O primeiro estágio nos processos de conformação de sistemas saturados (barbotinas e pastas) requer o uso de aditivos, que irão proporcionar as propriedades reológicas adequadas para assegurar a moldabilidade. O principal aditivo é o ligante, que forma uma camada sobre cada partícula cerâmica para permitir o fluxo durante a conformação e aumenta a resistência a verde.

Os aditivos e a fração de volume de sólidos são usados para controlar as características de fluxo. As composições, contendo materiais não argilosos, requerem uma percentagem substancial de aditivos orgânicos e/ou água. As composições que possuem um argilomineral tal como a caulinita podem ser plasticificadas com a adição de água e requerem menor porcentagem de aditivos orgânicos. As argilas apresentam uma estrutura que absorve água entre as camadas resultando em plasticidade natural.

Os ligantes orgânicos são classificados arbitrariamente, conforme mudam a viscosidade de uma solução, sendo comum o emprego de denominações tais como baixo, médio e alto graus de viscosidade. Segundo ONODA (1978), o gráfico mostrado na Figura 5.1 define o critério para as categorias dos graus de viscosidade. O grau de viscosidade de um ligante é determinado pela superposição da curva viscosidade em função da concentração.

A viscosidade transmitida pelos ligantes é, então, uma das primeiras considerações na seleção dos mesmos para um processo específico de conformação. Por exemplo, no processo de

colagem, a barbotina deve apresentar uma baixa viscosidade, e a solução também. Em contraste, o líquido presente no processo de extrusão deve apresentar viscosidade na faixa de  $10^4$  a  $10^6$  cP, uma vez que, se o líquido for muito fluido, esse será facilmente separado da massa cerâmica.

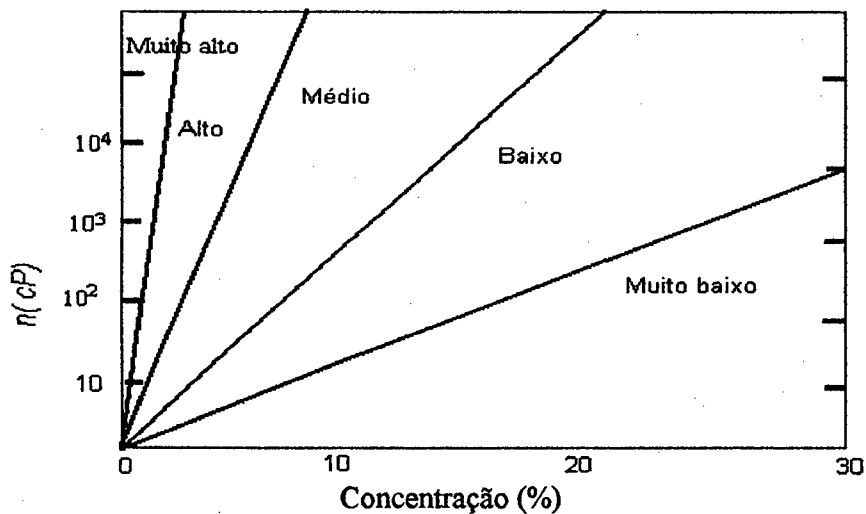


Figura 5.1 - Critério para classificar o grau de viscosidade do ligante baseado na relação viscosidade em função da concentração (ONODA, 1978).

A viscosidade  $\eta$  de uma solução está relacionada com a concentração  $c$  do ligante por uma equação da forma

$$\log \eta = kc \tag{5.1}$$

onde  $\eta$  está em centipoise(cP) e o parâmetro  $k$  é uma medida do grau de viscosidade do ligante (ONODA,1978).

O valor de  $k$ , requerido para um dado processo cerâmico, depende da quantidade de líquido, quantidade do ligante e da viscosidade adequada para o processo.

Usando as definições da Figura 5.1, a variação do  $k$  para cada grau de viscosidade é a seguinte:

Tabela 5.1 - Variação do  $k$  para cada grau de viscosidade

Grau de viscosidade	Variação do valor do $k$
Muito baixo	0 – 0,133
Baixo	0,133 – 0,333
Médio	0,333 - 1,0
Alto	1,0 – 3,0
Muito alto	3,0 - $\infty$

(ONODA, 1978)

A equação 5.2 é empregada para estimar qual o grau de viscosidade do ligante é necessário para um determinado processo cerâmico (ONODA, 1978).

$$k = ((100 - \rho) / \rho)(\rho_L / \rho_B) \frac{y \log \eta}{100(V_B / V_S)} \quad (5.2)$$

onde:  $k$  é o grau de viscosidade;

$\rho$  é a densidade de empacotamento teórica do pó;

$\rho_B$  e  $\rho_L$  são as densidades do ligante e do líquido;

$\eta$  é a viscosidade da solução;

$V_B$  e  $V_S$  são os volumes ocupados pelo ligante e pelo sólido.

Então,  $k$  pode ser calculado através da avaliação da densidade de empacotamento teórico do pó ( $\rho$ ), da viscosidade  $\eta$  e da quantidade de ligante ( $V_B / V_S$ ) necessária para o processo.

### 5.1 Propriedades reológicas

Para iniciar e manter o escoamento laminar em um líquido é necessário uma tensão de cisalhamento. Quando uma tensão de cisalhamento  $\tau$  é linearmente dependente do gradiente de velocidade  $-dv/dy$  (Fig. 5.2), o líquido é denominado Newtoniano,

$$\tau = \eta_L (-dv/dy) \tag{5.3}$$

O coeficiente de viscosidade  $\eta_L$  indica a resistência ao escoamento devido à fricção interna entre as moléculas do líquido, e o gradiente de velocidade  $-dv/dy$  é a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) (REED, 1995).

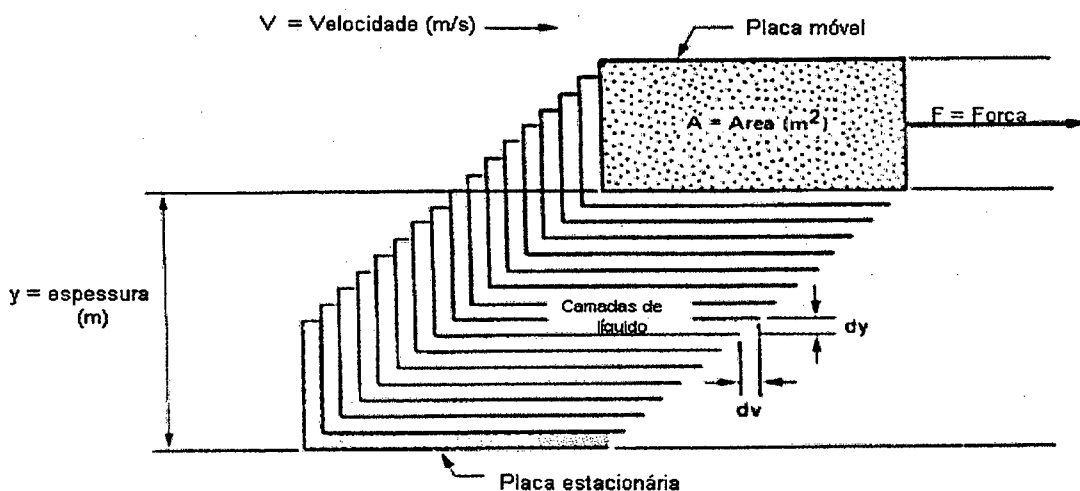


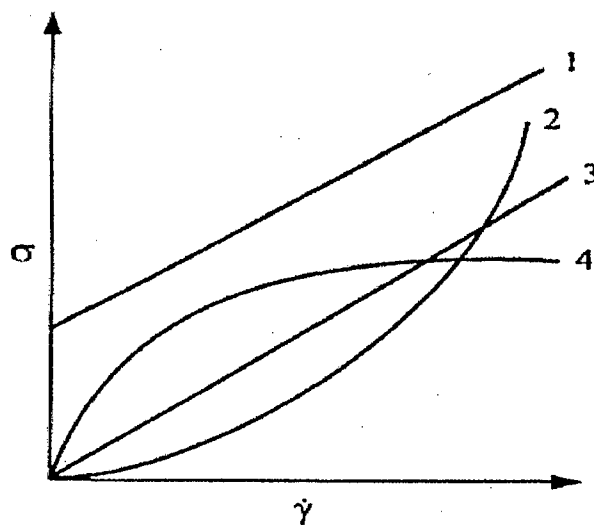
Figura 5.2 - Modelo indicando escoamento viscoso (REED, 1995).

Nos líquidos contendo moléculas grandes e suspensões contendo partículas anisométricas, o escoamento laminar pode orientar as moléculas ou partículas. Quando a orientação reduz a

resistência ao cisalhamento, a tensão necessária para aumentar a taxa de cisalhamento diminui. Este comportamento é descrito pela equação da Lei das Potências,

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \tag{5.4}$$

onde  $k$  é o índice de consistência e  $n$  indica o quanto o fluido se afasta do comportamento Newtoniano. Para  $n=1$ , o fluido é Newtoniano, para  $n < 1$  o fluido é pseudoplástico. A viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, e o comportamento é denominado pseudoplástico, conforme indicado na Figura 5.3.



1. Plástico                      2. Dilatante                      3. Newtoniano                      4. Pseudoplástico

Figura 5.3 - Tipos de Fluidos (BARBA, 1997).

A viscosidade aparente  $\eta_a$  do material é obtida através da equação

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \tag{5.5}$$

A Lei das Potências para  $n > 1$  pode também aproximar-se do comportamento de fluxo de suspensões moderadamente concentradas, contendo aglomerados grandes. Com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade aparente aumenta, esta dependência é denominada comportamento dilatante.

As barbotinas contendo um encadeamento de partículas e moléculas requerem uma tensão finita, limite de escoamento  $\tau_Y$ , para iniciar o escoamento. O material que apresentar este comportamento é denominado plástico de Bingham, o comportamento de fluxo é descrito pela seguinte equação:

$$\tau = \tau_Y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (5.6)$$

onde  $\eta_p$  é a viscosidade plástica;  $\tau > \tau_Y$ .

A viscosidade aparente  $\eta_a$  para estes materiais pode ser obtida através da equação,

$$\eta_a = (\tau_Y / \dot{\gamma}) + \eta_p \quad (5.7)$$

A viscosidade aparente  $\eta_a$  de um material de Bingham é maior quanto maior for o limite de escoamento e esta diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

## 5.2 Comportamento da massa

Cada sistema de processamento particular usado para conformar um produto será constituído por: pó inorgânico específico, material granular, e/ou coloidal e algumas combinações de aditivos de processamento (REED, 1995). O sistema utilizado no processamento deve apresentar características reológicas específicas, que são proporcionadas pela mistura dos pós e aditivos.

Um pó seco geralmente comporta-se como um material friccional, existindo uma correlação entre as tensões normais e as tensões de cisalhamento, algumas vezes de forma linear.

Quando o líquido é adicionado ao pó, assumindo que as partículas são não-porosas, este será primeiro adsorvido pelos sólidos. Quando mais líquido é adicionada este é mantido nos espaços intersticiais, formando inicialmente ligações em volta dos pontos de contato sólido-sólido (BENBOW et al. 1993). Quando os vazios estão completamente preenchidos, a incorporação de mais líquido provoca a separação das partículas, mas, com um pequeno excesso de líquido, a rede de partículas faz o material manter sua forma sob baixas pressões. Quando o material é mais diluído, a viscosidade da suspensão diminui até finalmente aproximar-se de um líquido puro e o comportamento Newtoniano é encontrado.

As misturas de pós e líquidos comportam-se como pastas quando os vazios são preenchidos por líquidos. Os conteúdos de líquido encontrados variam na faixa de 35 a 50% em volume. Entretanto, os limites acima ou abaixo são dependentes de muitos fatores tais como tamanho, distribuição de tamanho e forma das partículas (BENBOW et al. 1993).

As partículas sólidas individuais podem ser elásticas se pequenas tensões são aplicadas ou comportar-se plasticamente se altas tensões são impostas. Na prática, muitas propriedades mecânicas podem ser encontradas na fase sólida da pasta. Estas podem exibir comportamento elástico, viscoso ou viscoelástico mas, as deformações geralmente serão pequenas comparadas com as da fase líquida. O comportamento de escoamento da massa pode variar consideravelmente em função das características das partículas, da fração de sólidos e da taxa de cisalhamento utilizada.

Sistemas cerâmicos geralmente contém pó cerâmico e aditivos de processamento. É importante que a massa pó-ligante satisfaça vários critérios reológicos que permitam a mistura e a moldagem de peças sem defeitos. As características reológicas da massa podem variar consideravelmente em função das características das partículas, da taxa de cisalhamento e da fração volumétrica dos sólidos.

### 5.2.1 Características das partículas

A tendência atual nas indústrias cerâmicas é utilizar pó com alta reatividade e tamanho de partícula pequeno, para obter produtos com melhores propriedades e reduzir o tempo e a temperatura de sinterização.



Quanto menor o tamanho das partículas, maior a área superficial e a fricção interpartículas. A viscosidade da mistura pó – líquido é dependente do inverso do tamanho das partículas. Pós com grandes diferenças de tamanho podem ser misturados para melhorar a densidade de empacotamento e desse modo diminuir a viscosidade da mistura. A viscosidade relativa da mistura,  $\eta_r$ , é definida como a razão entre a viscosidade da mistura e a viscosidade do líquido.

A Figura 5.4 representa graficamente a viscosidade relativa versus composição de uma mistura bimodal de esferas, para uma fração volumétrica de sólidos constante (GERMAN, 1990).

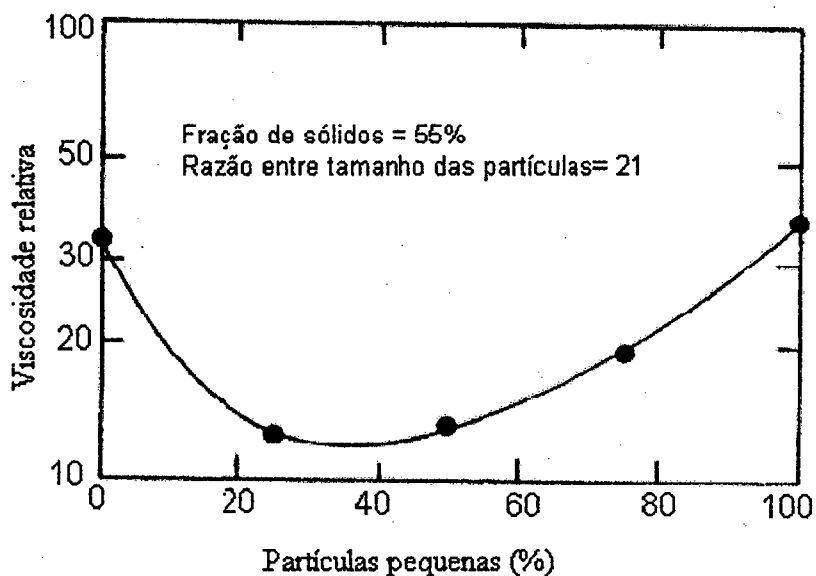


Figura 5.4 – Viscosidade relativa em função da concentração de partículas (GERMAN, 1990).

A viscosidade relativa diminui e passa por um mínimo quando as partículas menores são adicionadas. As partículas com forma irregular e as partículas aglomeradas proporcionam menor densidade de empacotamento e, desse modo, exercem influência negativa na viscosidade da mistura pó - líquido.

### 5.2.2 Taxa de cisalhamento

A mistura de um ligante com um pó cerâmico provavelmente terá comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento. Em baixas taxas de cisalhamento existe um ponto de escoamento para a mistura, que apresenta uma alta viscosidade. Aplicando-se tensões acima do limite de escoamento, observa-se um decréscimo inicial na viscosidade da mistura quando a taxa de cisalhamento aumenta. Em altas taxas de cisalhamento, a viscosidade volta a aumentar, apresentando comportamento dilatante. Isso é particularmente verdade para partículas com forma irregular (GERMAN, 1990).

### 5.2.3 Fração volumétrica dos sólidos

Existe uma fração volumétrica de sólidos, na qual a viscosidade relativa torna-se essencialmente infinita e a mistura não pode ser considerada viscosa. O primeiro experimento sobre a influência da fração volumétrica de pó sobre a viscosidade de uma mistura foi feito por Einstein, válido para partículas esféricas monomodal em suspensões muito diluídas. Einstein desenvolveu uma equação para prever a viscosidade relativa da mistura (DABAK e YUCEL, 1986):

$$\eta_r = 1 + 2,5 \Phi \quad (5.8)$$

onde:  $\eta_r$  é a viscosidade relativa e  $\Phi$  fração volumétrica de partículas sólidas.

Várias modificações da relação de Einstein para suspensões concentradas foram apresentadas por VAND (1948), MOONEY (1951), FARRIS (1968) apud GERMAN (1990). A Tabela 5.2 resume alguns dos modelos publicados.

Um modelo simples de previsão da viscosidade relativa  $\eta_r$  a partir da fração volumétrica relativa do pó,  $\Phi_r$ , é o seguinte (METZNER, 1985):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_i} = A(1 - \Phi)^{-n} \quad (5.9)$$

Geralmente, o expoente  $n$  é 2 e o coeficiente  $A$  é tipicamente próximo à unidade.

Tabela 5.2 - Modelos para a dependência da viscosidade com o conteúdo de sólidos.

$\eta$  é a viscosidade da mistura

$\eta_r$  é a viscosidade relativa

$\eta_l$  é a viscosidade do líquido

$\Phi$  fração volumétrica de partículas sólidas.

$\Phi_m$  fração volumétrica máxima

$\Phi_r$  fração volumétrica relativa ( $\Phi/\Phi_m$ )

$A, B, k$  e  $n$  são constantes dependentes do sistema

$$\eta_r = A(1 - \Phi_r)^n$$

$$\eta_r = A \exp(2,5\Phi/(1 - k\Phi))$$

$$\eta_r = A\Phi / (1 - B\Phi)$$

$$\eta_r = A\Phi_r^{1/3} / [1 - \Phi_r^{1/3}]$$

$$\eta_r = A\Phi^2 / [1 - \Phi^n]$$

$$\eta_r = 1 + A\Phi_r + B\Phi_r^2$$

$$\eta_r = (1 + A\Phi_r) / (1 - \Phi_r)$$

$$\eta_r = (1 - \Phi - A\Phi^2)^{-n}$$

MOONEY (1951), VAND (1948), FARRIS (1968)

Neste capítulo foi descrita a importância do estudo da reologia no processamento de produtos cerâmicos. Os processos cerâmicos requerem características reológicas específicas. A propriedade

mais importante é a viscosidade, que correlaciona a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento. Algumas observações pertinentes foram feitas ao longo do texto:

- a viscosidade do aditivo orgânico deve ser uma das principais considerações na seleção dos mesmos para um processo específico de conformação;
- partículas com forma irregular e partículas aglomeradas contribuem para o aumento da viscosidade;
- a distribuição do tamanho de partículas, a fração volumétrica de sólidos e a taxa de cisalhamento influenciam decisivamente na viscosidade.

## Capítulo VI

### 6. Metodologia

O trabalho tem como objetivo produzir placas cerâmicas para revestimentos através do processo de laminação. Para tanto, se avaliou a influência das variáveis de processamento sobre as propriedades físicas e mecânicas das peças cerâmicas. Para fins de comparação, também foram produzidas placas prensadas, com a finalidade de se avaliar as propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelas peças obtidas através dos dois processos (laminação e prensagem).

Este capítulo tem por objetivo descrever as matérias-primas, técnicas de caracterização, equipamentos e a metodologia de projeto utilizada para o desenvolvimento do trabalho.

#### 6.1 Materiais

A massa atomizada e o aditivo orgânico utilizados para a realização do trabalho foram fornecidos pela indústria Eliane Revestimentos Cerâmicos de Criciúma-SC. A massa apresentava os componentes e as quantidades adequadas para a produção de placas cerâmicas para revestimento utilizando o processo de prensagem. Para empregar o processo de laminação foi necessário corrigir a quantidade de água e de aditivo orgânico para que a massa apresentasse consistência adequada para o processo.

##### 6.1.1 Componentes presentes na massa

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo processo cerâmico; as matérias-primas plásticas

são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico (MOTTA et al. 1998). A relação entre as matérias-primas plásticas e não plásticas (quartzo, feldspato) deve conferir a massa cerâmica a plasticidade necessária para a conformação e a peça deverá apresentar suficiente resistência mecânica.

As principais fases presentes nas massas utilizadas para a realização do trabalho foram: caulinita, quartzo, calcita, feldspato e talco.

O aditivo orgânico utilizado no trabalho foi o amido, o qual foi adicionado com o intuito de melhorar as propriedades da massa durante as etapas de mistura e conformação, e aumentar a resistência mecânica após a secagem.

A Tabela 6.1 apresenta algumas das características da solução de amido, que foi utilizada como aditivo orgânico neste trabalho.

Tabela 6.1 - Características físicas e químicas da solução de amido (AMISOLO).

Aspecto	pH (20 °C)	Sólidos %	Viscosidade (20 rpm- 20 °C)
Líquido homogêneo Viscoso	9 – 10	17 – 19	4500 - 5500 cP

### 6.2 Metodologia para o desenvolvimento do trabalho

O desenvolvimento do trabalho segue a metodologia de projeto apresentada na Figura 6.1.

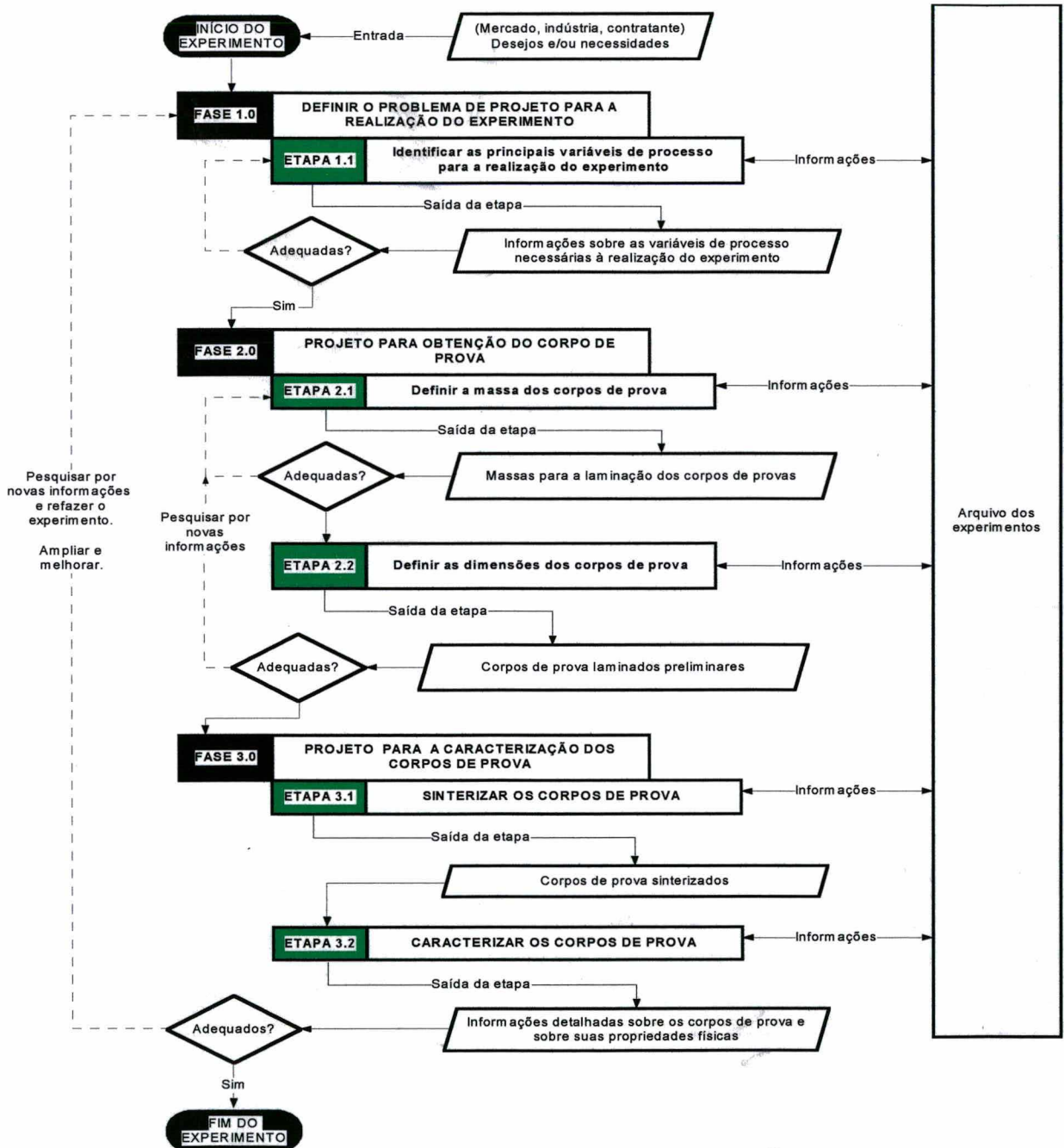


Figura 6.1 - Metodologia de projeto para experimentos de produtos cerâmicos mediante processo de laminação (MARIBONDO, 1999).

Na primeira fase, buscou-se informações técnicas com relação ao tema de projeto. Na segunda fase, foram utilizadas as informações pesquisadas, para auxiliar no estabelecimento dos procedimentos para a obtenção dos corpos de prova e, na terceira fase, foram aplicados os procedimentos estabelecidos, visando obter a caracterização dos mesmos.

O desdobramento desse processo de projeto é apresentado em maiores detalhes nas Figuras 6.2, 6.3 e 6.4.

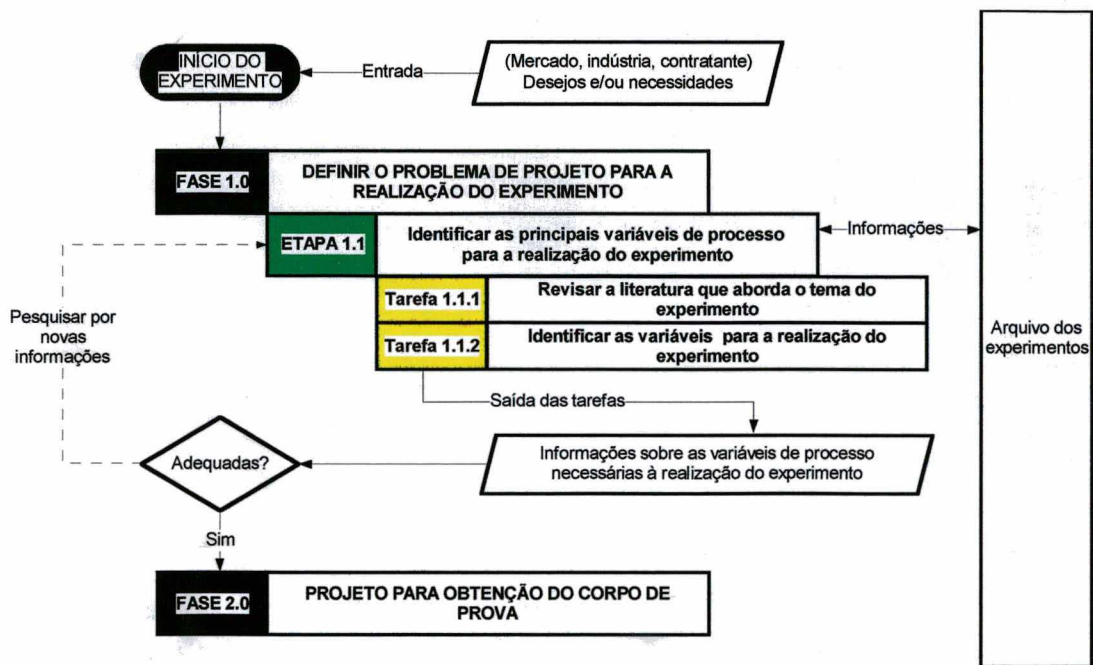


Figura 6.2 - Primeira fase da metodologia de projeto para experimentos de produtos cerâmicos, mediante processo de laminação.

Nesta primeira fase do processo de projeto (Definir o problema de projeto para a realização do experimento), tem-se por objetivo identificar as variáveis de processo para a realização do experimento. Dentro desse contexto, fez-se necessário revisar a literatura que aborda o tema do experimento, com o intuito de identificar as variáveis do processo de projeto.



Na segunda fase do processo de projeto (Projeto para a obtenção dos corpos de prova), tem-se por objetivo obter os corpos de prova. Para tanto, inicialmente, foram analisadas as informações obtidas mediante revisão bibliográfica; posteriormente, caracterizou-se a massa e o aditivo; em seguida, fez-se o planejamento com a inclusão das variáveis do processamento a fim de obter as massas que constituirão os vários corpos de prova.

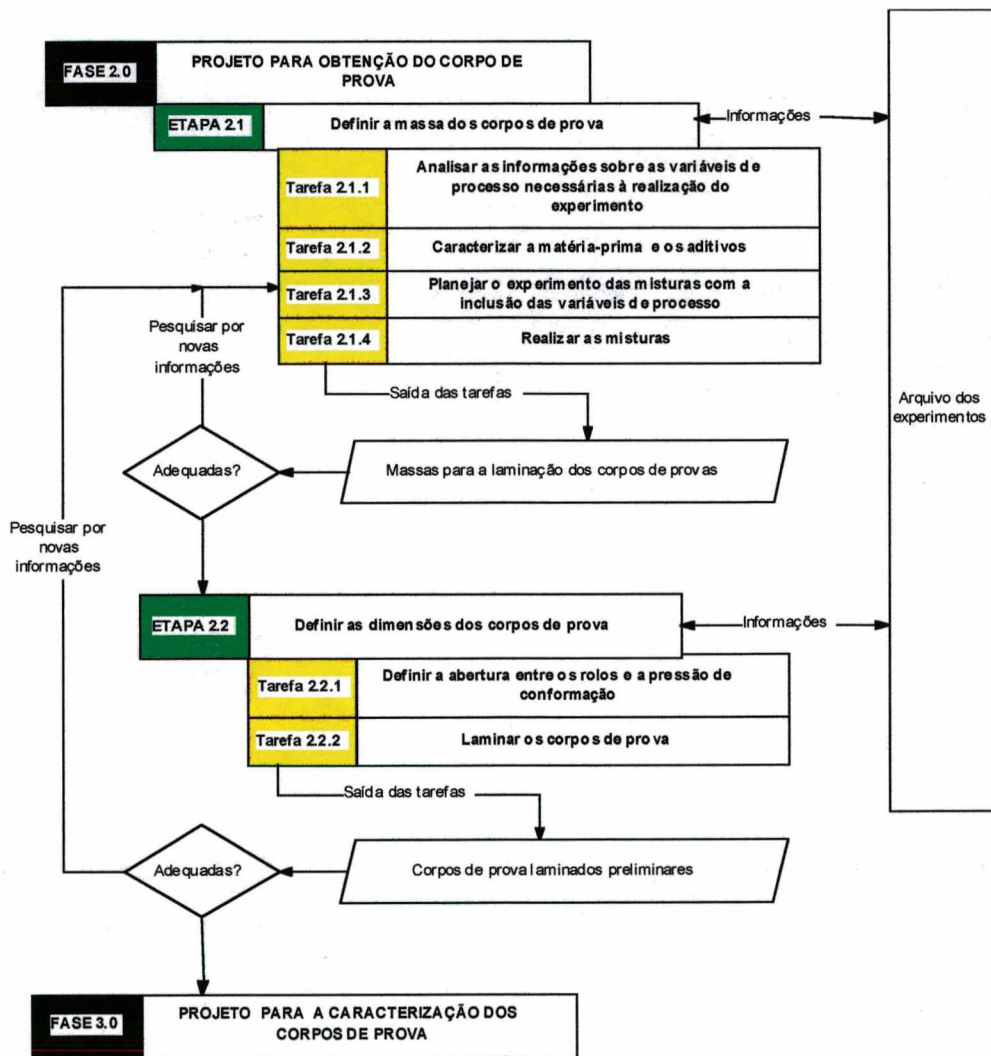


Figura 6.3 - Segunda fase da metodologia de projeto para experimentos de corpos de prova mediante processo de laminação.

Na terceira fase do processo de projeto (Projeto para a caracterização dos corpos de prova), Figura 6.4, tem-se por finalidade determinar as propriedades físicas dos corpos de prova.

Para tanto, inicialmente, queimou-se os corpos de prova obtidos na fase anterior, visando determinar a retração linear, a absorção de água, a porosidade aparente, a densidade aparente e a resistência mecânica. Por fim, analisa-se todo o experimento.

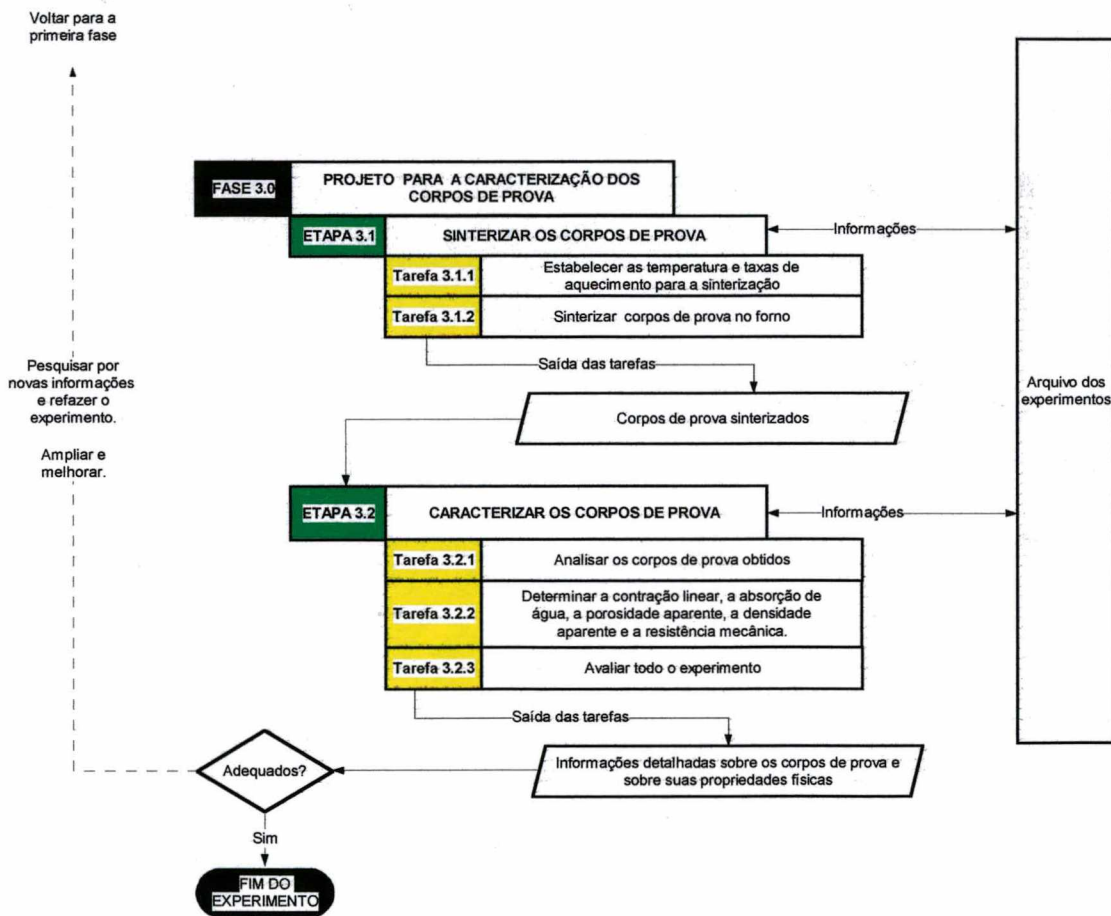


Figura 6.4 - Terceira fase da metodologia de projeto para experimentos de corpos de prova mediante processo de laminação.

### 6.3 Caracterização da massa

#### 6.3.1 Análise química e mineralógica

A análise química representa uma das análises mais importantes para se obter e manter um alto nível de qualidade no ciclo de produção.

A espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica instrumental de análise que identifica a presença e a concentração de vários elementos pela medida de radiação secundária (fluorescência) emitida por um material que tem sido excitado por uma fonte de raios-X.

A composição química da massa foi determinada no CTC – Centro de Tecnologia Cerâmica (Criciúma – SC), por FRX em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio.

As propriedades de um material cerâmico são funções das propriedades intrínsecas das fases constituintes e dos limites entre as fases. É necessário, portanto, conhecer as fases e a microestrutura do material para entendermos a relação estrutura-propriedade, por sua vez, os efeitos de processamento nas propriedades finais do produto.

O método mais utilizado para determinar a mineralogia das matérias-primas cerâmicas é a difração de raios-X. Esse método consiste em fazer incidir um feixe de raios-X, previamente colimado e de comprimento de onda conhecido, sobre uma lâmina de pó, que gira no centro do goniômetro. O feixe de raios-X se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino de cada substância, obtendo-se o correspondente difratograma.

O equipamento utilizado para a caracterização mineralógica do pó após secagem e queima foi um difratômetro Philips, modelo Xpert MPD XL-30, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), potência de 40 kW e corrente de 30 mA. A granulométrica do pó foi mantida abaixo de 44  $\mu\text{m}$ , sendo as leituras realizadas no intervalo  $2\theta$  de 5 a 65°. A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada mediante comparação de fichas-padrão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) com os difratogramas obtidos.



### 6.3.2 Distribuição de tamanho de partículas e forma dos grânulos

A distribuição do tamanho de partículas, junto com as outras características como a forma e o estado de agregação, controlam o comportamento da massa durante o processo de fabricação e determinam as propriedades do produto final. É de fundamental importância determinar a distribuição do tamanho das partículas das matérias-primas para controlar e otimizar o processo de fabricação e as propriedades do produto acabado.

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanho das partículas foi de difração de laser. Nessa técnica se utiliza um feixe de luz monocromático colimado que, ao incidir sobre as partículas, produz fenômenos de dispersão da luz. O ensaio foi realizado no CTC – Centro de Tecnologia Cerâmica (Criciúma – SC), em um difratômetro laser Cilas, modelo 1064L.

A caracterização microestrutural dos pós (atomizado e granulado) utilizados neste trabalho foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio e resolução de 3,5 nm.

### 6.3.3 Análise térmica

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância e outra de referência ou inerte, quando ambas são submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. Mudanças de temperatura na amostra são devido às transições ou às reações entálpicas exotérmicas ou endotérmicas tais como aquelas causadas por mudanças de fase, fusão, reações de desidratação, reações de decomposição, destruição da rede cristalina e outras reações químicas.

A identificação dos minerais argilosos está baseada principalmente na natureza dos picos (endotérmicos ou exotérmicos) e das temperaturas nas quais as reações ocorrem.

A análise Termogravimétrica (TG) determina a mudança na massa da amostra (perda ou ganho de massa) como uma função da temperatura ou do tempo.

A caracterização térmica foi feita em um equipamento de análise térmica simultânea (ATS) Netzsch, modelo 409C. Os cadinhos utilizados foram de alumina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1200 °C.

Para a análise dilatométrica utilizou-se um dilatômetro da BP – Engenharia,  $T_{\text{máx}}$  1600°C.

#### 6.3.4 Caracterização do aditivo orgânico

A caracterização do aditivo orgânico (amido) envolveu análises térmicas (ATD e TG) e avaliação reológica.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade de uma substância manter suas propriedades o máximo inalteradas sobre aquecimento. A mistura de amido e água, quando analisada por ATD, apresenta uma curva que pode ser explicada em termos dos mecanismos de gelatinização do amido. A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica útil para determinar as alterações na massa de uma amostra como função da temperatura e/ou tempo. O equipamento utilizado para a caracterização térmica da solução amido-água foi o mesmo descrito para a caracterização da matéria-prima cerâmica.

A caracterização reológica teve com objetivo verificar o comportamento da viscosidade da solução quando submetida a algumas das condições de mistura (velocidade, tempo e temperatura) que seriam impostas durante o processamento. Para tanto foi utilizado um Viscosímetro Brookfield, modelo DV-III, série R47684. Os experimentos foram realizados no laboratório do departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 6.4 Processo de obtenção das placas cerâmicas

A Figura 6.5 mostra esquematicamente o procedimento utilizado para a obtenção das placas. Inicialmente a massa cerâmica foi misturada com uma solução de amido e água. Nesta etapa foram utilizados dois tipos de misturadores: misturador Haake e misturador planetário.

A velocidade, o tempo e a temperatura de mistura foram estabelecidos como parâmetros de avaliação durante esta etapa.

Após a etapa de mistura, as massas umidificadas e granuladas foram armazenadas por 24 horas para melhor distribuição da umidade e por consequência a reologia. Posteriormente foram conformadas. Os corpos de prova, na forma de placas, foram secos ( $110^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ ) e a seguir pesados e suas dimensões foram medidas com o auxílio de um paquímetro. A etapa seguinte foi a queima, para a qual se utilizou um forno elétrico com temperatura máxima de  $1200^{\circ}\text{C}$  – Sharly, utilizando-se taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os corpos de prova permaneceram na temperatura máxima ( $1050$ ,  $1100$ ,  $1150$  e  $1170^{\circ}\text{C}$ ) por 30 minutos, sendo o resfriamento feito naturalmente dentro do forno. As placas apresentaram espessura na faixa de 3,0 a 5,0 mm. A seguir será descrita cada uma das etapas de processamento.



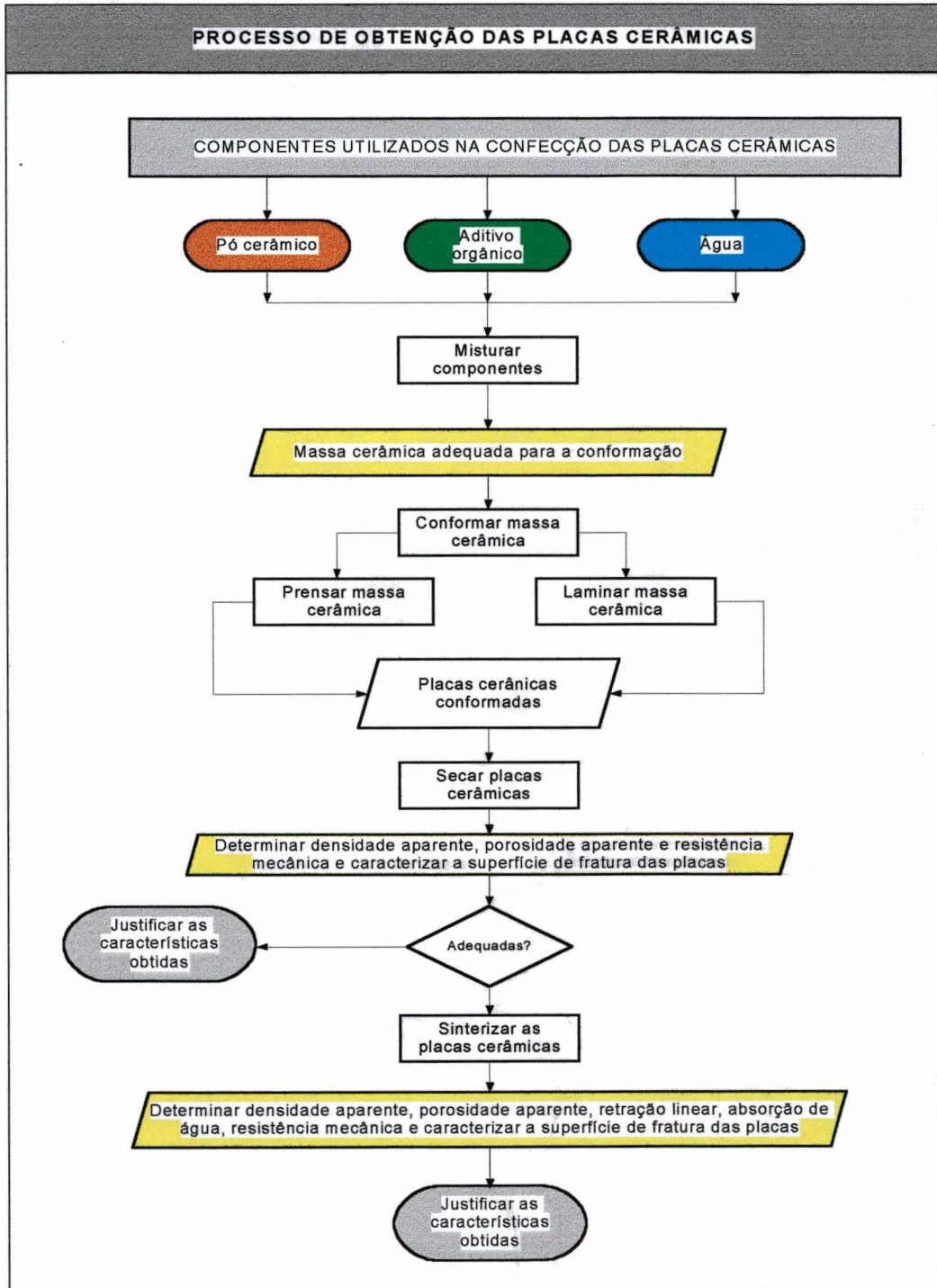


Figura 6.5 – Representação esquemática do procedimento adotado para a confecção das placas.

### 6.4.1 Etapa de mistura

O processo de mistura tem como objetivo produzir uma massa com composição e/ou distribuição de tamanhos de partículas que se aproxime do estado uniforme apropriado para a sua aplicação, de modo que, esta se adapte às subseqüentes etapas de processamento (MESSER,1991).

No estudo do sistema de mistura adequado para o processo de laminação buscou-se:

- otimizar as condições de mistura;
- determinar os fatores que afetam o desempenho do misturador;
- identificar as causas de segregação;
- estabelecer parâmetros para avaliar a qualidade da massa.

A Figura 6.6 mostra os dois tipos de misturadores utilizados para misturar as massas aplicadas para a produção dos corpos de prova obtidos por laminação, misturador Haake, rotor sigma R-600 e misturador planetário, marca LIEME.

A avaliação da massa foi feita de forma direta e indireta, ou seja, a uniformidade da massa foi avaliada durante a etapa de mistura, através do monitoramento do torque, e após o processo de conformação.

Para a caracterização direta utilizou-se o misturador Haake. A análise foi realizada através do monitoramento do torque, usando-se uma câmara fechada, com rotores em movimento e trabalhando-se a  $25 \pm 5$  °C e 30, 70, 80 e 90 rpm. Os valores do torque foram registrados durante 30 e 60 minutos. Para a massa submetida à velocidade de 30 rpm também foi analisado o efeito do aquecimento ( $50 \pm 5$  °C) durante o processo de mistura.

Na caracterização indireta avaliou-se as mudanças de propriedades relevantes do produto após secagem e queima como uma função do tempo e da velocidade de mistura.



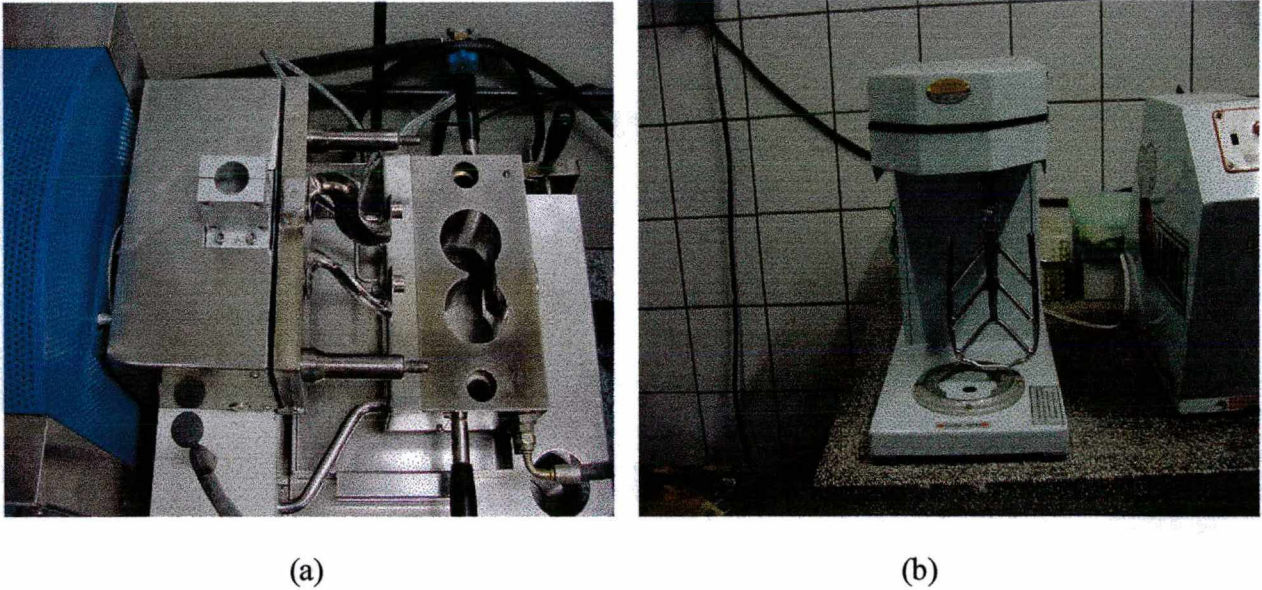


Figura 6.6 - Misturadores utilizados para o desenvolvimento do trabalho, (a) misturador Haake e (b) misturador planetário.

#### 6.4.2 Processos de conformação

Na etapa de conformação foram utilizados dois processos: prensagem e laminação. No processo de prensagem a massa é colocada dentro de um molde rígido, aplicando-se uma pressão ao longo de uma direção axial para alcançar a compactação adequada para o produto fabricado. Foram prensados uniaxialmente corpos de prova com dimensões (7,35x 3,22x 0,52) cm em uma prensa de laboratório hidráulica, marca Gabrielle, modelo – L4.

No processo de laminação a massa é introduzida através dos rolos, e com isso compactada, de modo que se obtém um corpo verde, o qual pode ser subdividido ou continuar a ser processado de outra maneira. Para a laminação das placas foi utilizado um cilindro laminador super/ SC – modelo CS - 400 LIEME, conforme mostrado na Figura 6.7. Um Tekscan Sensor F-scan foi utilizado para determinar a pressão aplicada durante a laminação. Esta parte do experimento foi realizada no Laboratório de Biomecânica - Universidade do Estado de Santa Catarina. A pressão aplicada variou de 2,2 MPa (maior abertura de laminação) a 3,8 MPa (menor abertura de laminação).



Figura 6.7 – Cilindro laminador.

### 6.4.3 Secagem

A etapa de secagem consiste em expor um sólido úmido à ação de uma corrente de ar quente e seco, com o objetivo de eliminar o líquido que contém por evaporação superficial. No caso dos materiais cerâmicos o líquido que evapora é a água. Esta etapa é de grande importância no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, já que caso se introduza excessiva umidade no forno, ao elevar-se rapidamente a temperatura, produz-se uma vaporização brusca, que gera uma série de tensões na peça. As placas cerâmicas foram secas em estufa a 110 °C, durante 24 horas.

#### 6.4.4 Queima

A queima de peças cerâmicas previamente moldadas provoca uma modificação completa nas suas propriedades, dando lugar a um material duro, resistente a água e aos produtos químicos e que pode apresentar características muito variadas.

As placas cerâmicas foram queimadas em um forno elétrico - Sharly, com capacidade de aquecimento de até 1200 °C. Para todas as temperaturas utilizou-se taxa de aquecimento de 10 °C/min. O perfil de temperatura utilizado é mostrado na Figura 6.8. Os corpos de prova permaneceram a 400 °C durante 30 minutos para remoção do ligante.

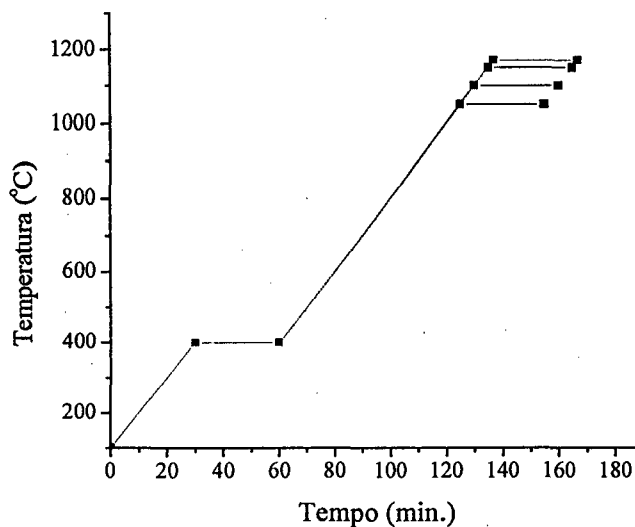


Figura 6.8 – Perfil de temperatura.

#### 6.5 Caracterização dos corpos de prova após as etapas de secagem e queima

O processamento dos materiais cerâmicos usualmente envolve compactação e queima para desenvolver propriedades adequadas. Portanto, é importante caracterizar as mudanças que ocorrem nas propriedades físicas e mecânicas das placas cerâmicas após cada uma destas etapas.

Na análise dos corpos de prova após a secagem determinou-se a densidade aparente, a porosidade aparente e a resistência mecânica à flexão.

Para a caracterização dos corpos de prova após a etapa de queima determinou-se a porosidade, a retração linear (RL), a absorção de água (AA), a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e a resistência mecânica à flexão (RF). A porosidade foi determinada por porosimetria de mercúrio e as características físicas das placas, como absorção de água e densidade aparente, foram determinadas através da Norma ISO 10545/NBR 13818 e pelo método de imersão em mercúrio. A retração linear foi avaliada mediante a variação dimensional com a temperatura. Os módulos de resistência à flexão foram determinados pelo ensaio de flexão em três pontos. Para cada ensaio foram utilizados dez corpos de prova.

### 6.5.1 Porosidade

A porosidade está quase sempre presente nas peças cerâmicas que são preparadas por compactação de pós e tratadas termicamente. Antes da queima, quase toda a porosidade de um material cerâmico é representada pela porosidade aberta (porosidade que descreve aqueles poros que tem acesso para a superfície). Durante o processo de queima, a porosidade da amostra diminui. Alguns dos poros abertos são totalmente eliminados, e alguns são transformados em poros fechados.

O método experimental utilizado para determinar a porosidade das placas foi a porosimetria de mercúrio, que se baseia na não molhabilidade dos sólidos porosos pelo mercúrio, devido ao balanço das energias superficiais, tornando-se necessário aplicar uma pressão para forçar a entrada de mercúrio no interior dos poros abertos do material. As medições foram realizadas em porosímetro PoreSizer 9320, modelo V2.05. O princípio deste método é a equação de Washburn, que relaciona a pressão ( $P$ ), necessária para forçar o mercúrio para dentro dos poros de raio ( $r$ ), assumindo que a geometria do poro é cilíndrica:

$$Pr = -2\gamma \cos\theta \quad (6.1)$$

$\gamma$  = tensão superficial;

$\theta$  = ângulo de contato do mercúrio com as paredes do poro.

### 6.5.2 Densidade aparente

O método de imersão em mercúrio foi empregado para determinar a densidade aparente das placas. O método de imersão pode ser utilizado para qualquer tipo de peça, sempre que o sólido seja impermeável ao líquido(mercúrio) e não tenha nenhuma interação com ele. O procedimento habitualmente utilizado para determinar a densidade aparente consiste em pesar a peça e calcular seu volume baseando-se no princípio de Arquimedes. Deste modo, pode-se calcular a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) a partir da seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{M_1}{M_3} \rho_{Hg} \quad (6.2)$$

sendo,  $M_1$  a massa da peça;

$M_3$  a massa de mercúrio deslocado pela peça;

$\rho_{Hg}$  é a densidade do mercúrio na temperatura de realização do ensaio.

### 6.5.3 Absorção de água

A absorção de água de uma argila é determinada pelo tipo e proporção dos minerais que esta contém e, portanto, por sua composição mineralógica e pela porosidade aberta. O cálculo da absorção de água ( $AA$ ) seguiu o procedimento descrito na norma NBR 13818, sendo obtido através da equação a seguir:

$$AA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_2} 100 \quad (6.3)$$

onde:  $m_1$  é a massa seca, em gramas;

$m_2$  é a massa saturada, em gramas.



A porosidade aparente,  $\varepsilon_a$ , foi determinada a partir da seguinte expressão:

$$\varepsilon_a = AA \cdot \rho_{ap} \cdot 100 \quad (6.4)$$

onde:  $AA$  é absorção de água

$\rho_{ap}$  é a densidade aparente

#### 6.5.4 Retração linear

A retração linear depende principalmente de dois fatores: composição mineralógica e da compacidade alcançada para a peça moldada. A retração linear de queima refere-se a diminuição nas dimensões lineares da peça. É calculada a partir dos comprimentos antes e após queima a partir da equação 6.4:

$$RL(\%) = \frac{l_i - l_f}{l_i} \cdot 100 \quad (6.5)$$

onde:  $l_i$  é o comprimento inicial do corpo de prova, em mm;

$l_f$  é o comprimento final do corpo de prova, em mm;

#### 6.5.5 Resistência à flexão

A resistência à flexão foi determinada por ensaio de flexão em três pontos. Para a realização deste ensaio foram utilizados dez corpos de prova, os quais apresentaram 80,0 mm de comprimento, 60,0 mm de largura e espessura variando de 3,0 a 5,0 mm. O ensaio foi realizado no laboratório da indústria Eliane Revestimentos Cerâmicos de Criciúma-SC. O equipamento utilizado foi um crômetro CRAB 424- Gabbrielli.

A resistência à flexão (RF) foi calculada pela fórmula abaixo.

$$RF = \frac{3F \times L}{2b \times h^2} \quad (6.6)$$

onde,

$F$  =força de ruptura (N);

$L$  =distância entre os apoios (mm);

$b$  =largura da peça (mm);

$h$  =espessura da peça (mm).

### 6.5.6 Fractografia

Fractografia pode ser usada para determinar os fatores que podem ter proporcionado a fratura de uma determinada peça, incluindo (VARNER, 1991):

- localizar a origem da fratura;
- determinar a direção da propagação de trincas;
- deduzir o estado de tensões no momento da fratura;
- observar interações entre trincas, inclusões, grãos e assim por diante.

A análise de fratura é extremamente importante na engenharia, especialmente para cerâmica, porque este é o único modo de isolar o problema que causou a fratura. Em particular, a análise de fratura determina se a ruptura ocorreu devido à deficiência do projeto ou do material.

A superfície de fratura das placas cerâmicas foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio e resolução de 3,5 nm.

Após o ensaio de resistência à flexão em três pontos, selecionava-se aleatoriamente algumas amostras, as quais forneceram informações sobre a microestrutura da superfície de fratura. As regiões a serem examinadas foram revestidas com uma camada condutora e posteriormente analisadas no MEV.

## Capítulo VII

### 7. Resultados e Discussão

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados obtidos quanto à caracterização das matérias-primas; análise da influência dos parâmetros de mistura (tempo, temperatura e velocidade) sobre a uniformidade da massa; caracterização das propriedades físicas e mecânicas das placas obtidas pelos processos de laminação e prensagem e caracterização microestrutural da superfície de fratura das placas cerâmicas.

#### 7.1 Caracterização da massa cerâmica

As matérias-primas empregadas na fabricação de revestimentos cerâmicos possuem diferentes espécies mineralógicas, que são misturadas durante o processo de formação das argilas. Portanto, as propriedades destes materiais dependem da natureza e das proporções dos minerais presentes nas argilas.

##### 7.1.1 Análise química

Apresenta-se na Tabela 7.1 a composição química (expressa na forma de porcentagem em peso dos óxidos) da massa cerâmica utilizada no trabalho. As seguintes observações podem ser feitas quanto à composição química: (a) esta apresenta elevado teor de  $\text{SiO}_2$ , que é o indicativo da porcentagem de sílica livre, sílica proveniente dos minerais argilosos e do feldspato, que o material possui. Segundo BARBA et al.(1997), a presença da sílica origina uma redução na plasticidade, aumento na permeabilidade, melhora a estabilidade, diminui o tempo de secagem e aumenta o coeficiente de expansão térmica; (b) o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é de 13,78 %, sua presença normalmente está relacionado com a proporção do mineral argiloso e do feldspato. A presença dos feldspatos nas



massas cerâmicas para revestimento facilita a fusão e a reatividade da mistura, reduzindo a temperatura de queima necessária para alcançar uma determinada porosidade aberta (BARBA et al.1997); (c) a porcentagem de óxido de cálcio, 7,0 %, é adequada para a composição da massa para a produção de placas para revestimentos e este se encontra normalmente na forma de carbonatos (calcita ou dolomita). A presença de carbonatos nas matérias-primas argilosas da origem a fases cristalinas, regulando a porosidade e reduzindo a expansão por umidade; (d) o MgO se associa a presença de dolomita e clorita e a perda ao fogo normalmente se deve a decomposição dos minerais argilosos e dos carbonatos, e também a combustão da matéria orgânica.

Tabela 7.1 – Composição química via fluorescência de raios-X

Componentes	Porcentagem (%)
SiO <sub>2</sub>	60,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78
CaO	7,10
Na <sub>2</sub> O	0,19
K <sub>2</sub> O	1,30
MnO	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,55
MgO	3,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
Perda ao fogo	11,35
Total	100,00

### 7.1.2 Análise mineralógica

Um corpo cerâmico à base de argila normalmente contém argilas ou argilominerais misturados com minerais não argilosos. A presença dessas matérias-primas é de fundamental importância na composição da massa cerâmica empregada na fabricação de revestimentos, pois estas influenciam no processamento e nas características finais destes produtos. Portanto, a formulação da massa é uma combinação balanceada de matérias-primas que permita a execução a contento de todas as operações necessárias para sua fabricação e que, pela formação das fases desejadas durante a queima, confira ao produto final as propriedades almejadas dentro de condições economicamente favoráveis (MARINO, 1998).

Os difratogramas da composição da massa utilizada neste trabalho são apresentados na Figura 7.1. Para o material submetido a secagem,  $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode-se observar a presença de picos característicos da caulinita, quartzo, dolomita e calcita. Como já citado anteriormente estas matérias-primas exercem funções ao longo de todo processamento cerâmico.

Para a massa aquecida a  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode-se observar a presença de picos característicos das seguintes fases: anortita, quartzo e gelenita. A anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e a gelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) são formadas pela reação entre o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e com a sílica e a alumina procedentes da decomposição dos minerais argilosos. Portanto, pode-se observar uma diminuição do teor de quartzo com o aumento do teor de anortita e gelenita. A anortita é uma das fases mais importantes nas cerâmicas cálcicas. SCHOMBURG apud IBÁÑEZ (1992) apresentou uma correlação linear entre a resistência à flexão e o conteúdo de anortita, para revestimentos submetidos à monoqueima rápida. A formação das fases cristalinas produz um efeito opacificante, modificando a cor do produto durante a queima. As fases cálcicas cristalizadas diminuem a presença de fases amorfas hidratáveis, minimizando problemas quanto à expansão por umidade do produto acabado. O quartzo reduz a retração linear e aumenta a absorção de água. É também o principal controlador do coeficiente de expansão térmica linear do produto acabado, já que permanece praticamente inerte em temperaturas de queima inferiores a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (BARBA et al.1997).

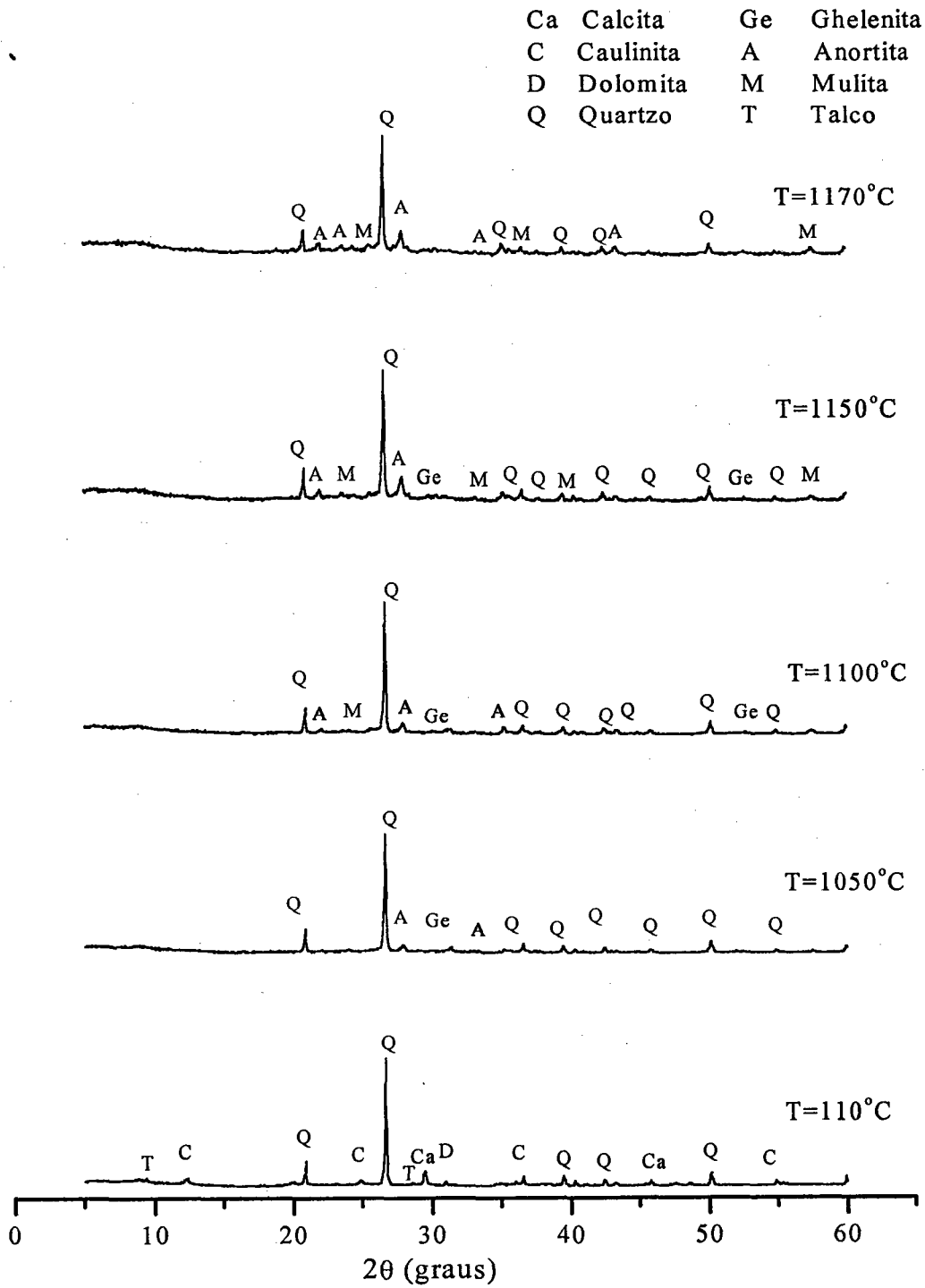


Figura 7.1 – Difratomogramas de raios-X da massa seca e queimada a 1050, 1100, 1150 e 1170 °C.

Na faixa de temperatura de queima de 1100 a 1170 °C, observa-se o aparecimento de reflexões basais características da mulita. Segundo BARBA et al. (1997) quando se utilizam argilas caulínicas para fabricar produtos cerâmicos, a presença de mulita no produto final indica que este foi queimado de maneira adequada. A mulita é dura, quimicamente resistente e sua estrutura cristalina alargada proporciona uma melhoria na resistência mecânica das peças cerâmicas.

### 7.1.3 Distribuição de tamanho de partículas

Em geral, as massas cerâmicas são compostas de uma mistura de vários materiais com diferentes tamanhos de partículas que proporcionam à mesma uma ampla distribuição de tamanho de partículas. Esta mistura favorece o empacotamento das partículas, influenciando nas etapas de conformação e nas propriedades do produto final. O tamanho de partícula é importante também para o processo de mistura, pois segregação de partículas de acordo com o tamanho relativo pode ocorrer sempre que, uma massa de sólidos constituída de uma faixa de tamanho de partículas é movimentada.

As partículas que compõem os minerais argilosos são normalmente muito finas e as matérias-primas não plásticas são materiais de elevado tamanho de partícula. A Tabela 7.2 apresenta valores referentes ao tamanho de partículas da massa utilizada neste trabalho. Observar-se que os valores estão dentro da faixa adequada para a fabricação de revestimentos, 100% das partículas apresentam tamanho inferior a 56,00  $\mu\text{m}$  e tamanho médio de partícula de aproximadamente 6,39  $\mu\text{m}$ .

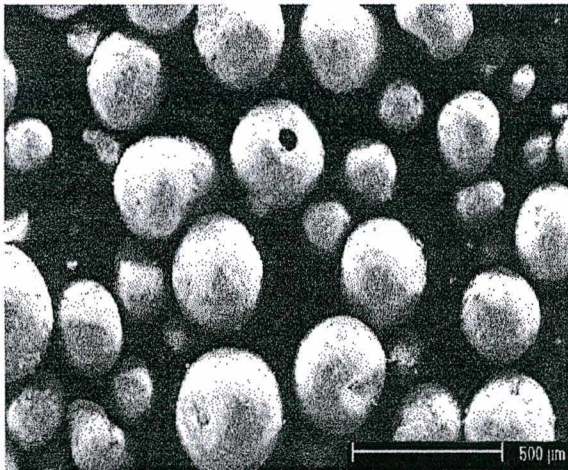
Tabela 7.2 – Distribuição do tamanho de partícula (% em peso)

100% das partículas abaixo de	56,00 ( $\mu\text{m}$ )
Tamanho médio de partícula	6,39 ( $\mu\text{m}$ )

#### 7.1.4 Forma dos grânulos

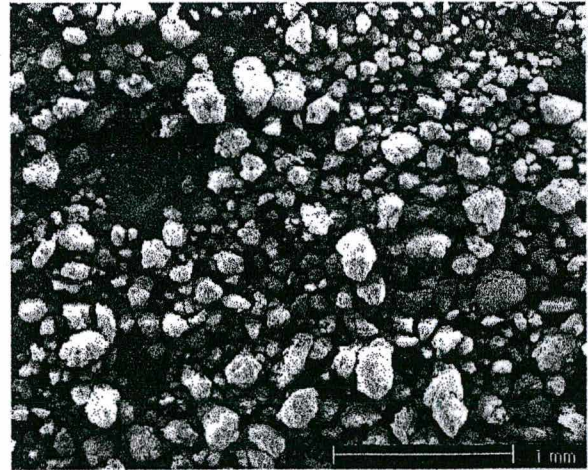
A Figura 7.2 apresenta as micrografias do pó atomizado e do pó granulado. As micrografias revelam claramente a diferença na forma das partículas, o pó atomizado apresenta partículas com forma esférica e o pó granulado possui partículas com forma irregular. A importância da forma das partículas está principalmente, relacionada com as características de fluxo, partículas esféricas e lisas tendem a fluir mais facilmente do que partículas irregulares e rugosas, por outro lado, partículas irregulares e rugosas exibem maior área superficial. Partículas com forma não esférica são prejudiciais à viscosidade de misturas pó-ligante, devido à baixa densidade de empacotamento e a fricção interpartículas. Para a confecção das placas laminadas foi utilizado o pó granulado.

Atomizado



(a)

Granulado



(b)

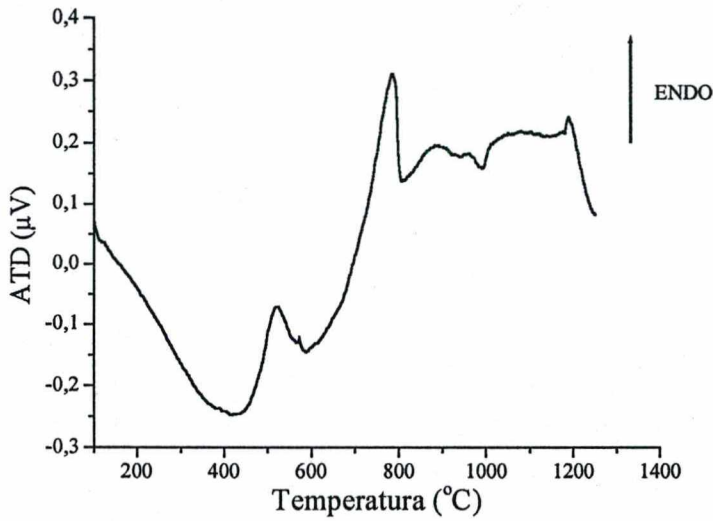
Figura 7.2 – Micrografias referentes aos pós (a) atomizado; (b) granulado.



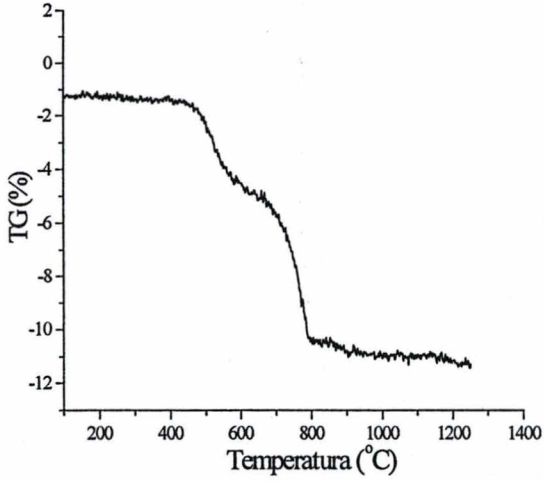
### 7.1.5 Análise térmica

A Figura 7.3 mostra as curvas de ATD, TG da massa cerâmica utilizada para produzir as placas cerâmicas e a dilatométrica de um corpo de prova laminado. A interpretação conduz às seguintes constatações:

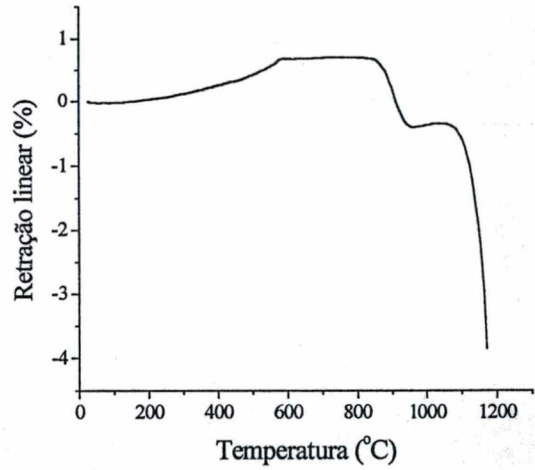
- i) inicialmente, entre 100 e 200 °C, ocorre a eliminação da água adsorvida na superfície das argilas. Pode-se observar na curva de dilatométrica uma expansão, que ocorre devido à dilatação térmica que experimentam todos os materiais ao serem aquecidos. Os sólidos cerâmicos expandem no início do aquecimento, como resultado de uma mudança no espaçamento interatômico médio resultante do movimento térmico dos átomos, ou seja, este aumento comum no volume com a temperatura é essencialmente determinado pelo aumento da amplitude das vibrações atômicas ao redor de uma posição média (KINGERY, 1976).
- ii) nas temperaturas compreendidas entre 200 e 500 °C ocorrem as reações de oxidação da matéria orgânica;
- iii) entre 450-650 °C se produz uma desidroxilação do mineral argiloso, esta reação corresponde ao pico endotérmico do ATD situado a 520 °C, acompanhada de uma perda de massa de 4,5%,
- iv) a 580 °C ocorre a mudança alotrópica de quartzo  $\alpha$  -  $\beta$ , a qual produz um pequeno pico endotérmico na curva de ATD;
- v) o pico endotérmico próximo a 780 °C, corresponde à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , evidenciado por perda de massa na curva de TG. Esta transformação, como também as reações de oxidação da matéria orgânica e inversão de quartzo, conduz a expansão da peça;
- vi) entre 820-920 °C se observa uma brusca retração da peça, a retração se deve a sinterização das fases amorfas procedentes da decomposição dos minerais argilosos e do CaO procedente do  $\text{CaCO}_3$ ;
- vii) com a continuação do aquecimento observar-se uma nova expansão devido à formação de gelenita e anortita.
- viii) quando o material é aquecido a temperaturas acima de 1100 °C, observa-se uma contração brusca devido à sinterização na presença de fase líquida.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.3 – Curvas de (a) ATD; (b) TG da massa utilizada para a fabricação das placas cerâmicas; (c) dilatometria.

## 7.2 Caracterização do ligante orgânico

Na fabricação de produtos cerâmicos em geral, os ligantes orgânicos proporcionam uma melhoria nas condições de processamento, fornecendo plasticidade e suficiente resistência mecânica a verde e propriedades elásticas apropriadas para o manuseio e usinagem da peça. A maioria dos processos cerâmicos utiliza ligantes em forma de solução, a fase líquida é necessária para dispersar o ligante uniformemente através das partículas. Como já citado anteriormente, neste trabalho utilizou-se uma solução aquosa de amido como ligante orgânico.

### 7.2.1 Análise térmica do amido

A Figura 7.4 apresenta as curvas de ATD e TG da solução de amido. Observa-se uma transição endotérmica a 120 °C, a qual está relacionada com a gelatinização do amido. DONOVAN (1979) atribuiu as transições endotérmicas, observadas no sistema amido-água, a perda da cristalização nos grânulos de amido que envolve a absorção de calor. Durante a gelatinização do amido, alterações acontecem simultaneamente ou sucessivamente como a fusão de micelas cristalinas, aumento da viscosidade e fragmentação do grânulo.

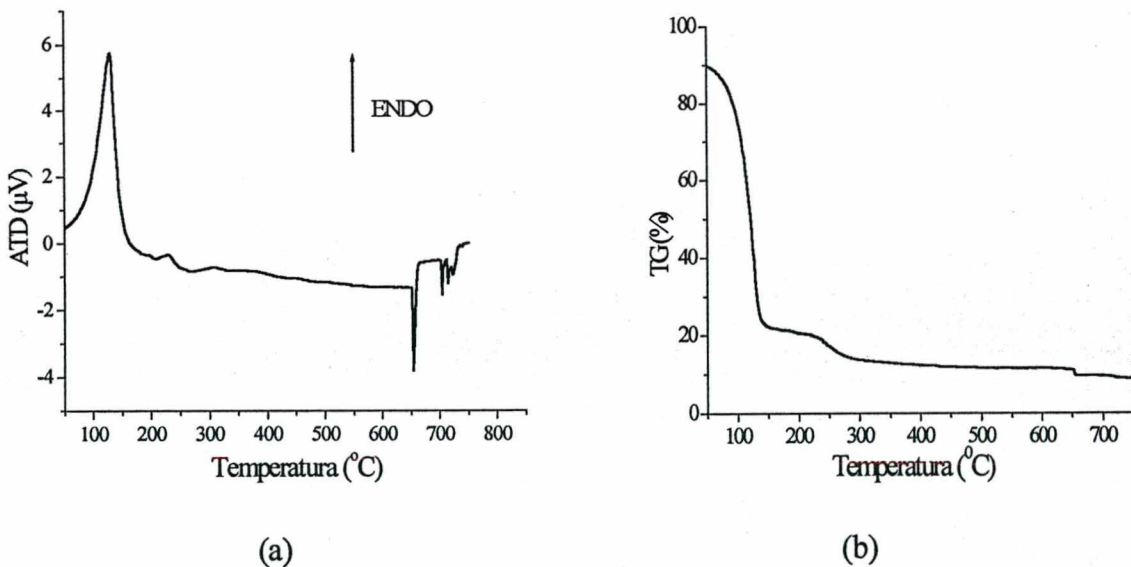


Figura 7.4 – Curvas de (a) ATD; (b) TG da solução de amido.



As principais características da curva de perda de massa são: a 55 °C ocorre o início de decomposição das cadeias do amido, com alteração da massa e a 300 °C, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 90%; esta temperatura corresponde à reação completa de decomposição das cadeias do amido.

### 7.2.2 Propriedades reológicas do amido

A viscosidade é uma das primeiras considerações na seleção de um ligante para o processo de conformação. A Figura 7.5 apresenta as curvas de viscosidade versus tempo para solução de amido, a solução foi submetida à velocidade de 30 rpm .

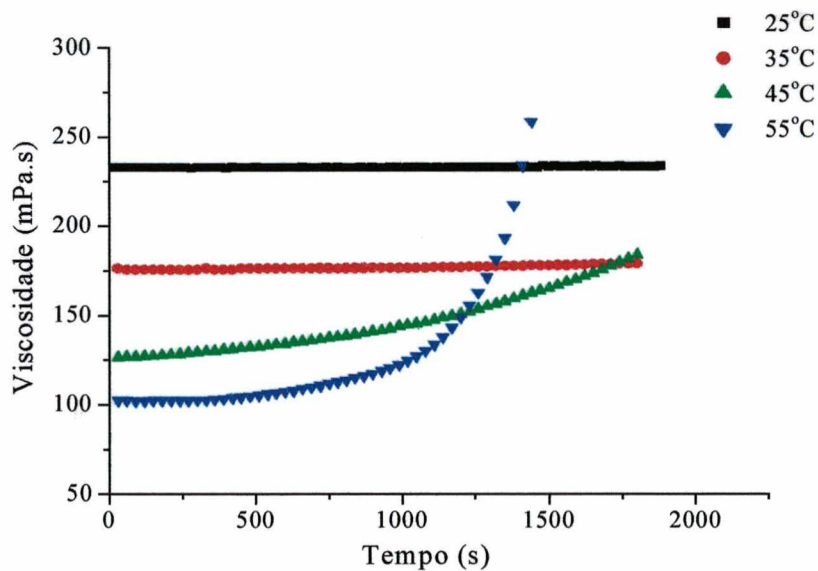


Figura 7.5 - Curvas de viscosidade em função tempo.

Observa-se que a viscosidade é independente do tempo quando a solução é submetida a baixas temperaturas (25 – 35 °C), mas este comportamento muda quando a solução é aquecida a 45 e 55 °C, podendo-se verificar um acréscimo da viscosidade. Este aumento da viscosidade é consequência da absorção de água e inchamento substancial do grânulo. Com a continuidade do

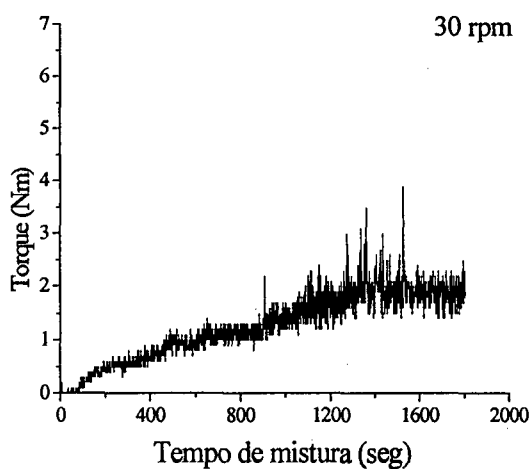
aquecimento, o grânulo torna-se distorcido. O amido solúvel e a contínua absorção de água pelo grânulo são responsáveis pelo incremento da viscosidade (HOSENEY, 1986).

### **7.3 Avaliação direta da influência dos parâmetros de mistura sobre a homogeneidade da massa**

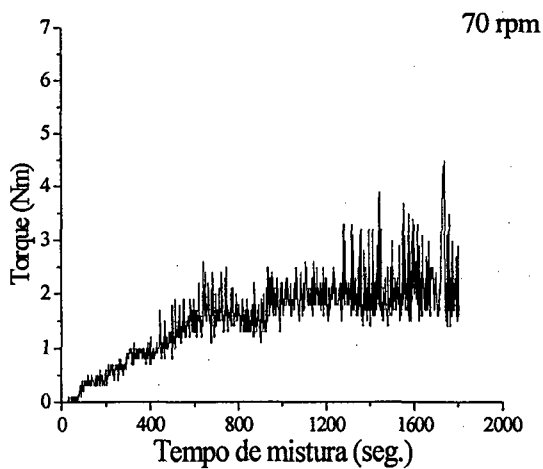
O processo de mistura depende de inúmeras variáveis, incluindo tempo, velocidade e temperatura de mistura, tamanho e forma do pó, quantidade de material e da viscosidade do aditivo orgânico. Para simplificar o experimento algumas destas variáveis foram mantidas constantes, e analisou-se o efeito da velocidade, do tempo e da temperatura sobre a uniformidade da massa. A avaliação da influência das variáveis sobre a uniformidade da massa foi feita de forma direta e indireta. A avaliação direta da mistura pode ser acompanhada em um misturador de alta energia (Haake), através do monitoramento do torque.

As curvas de torque em função de tempo de mistura, utilizando quatro velocidades diferentes, são representadas na Figura 7.6. O aumento do torque com a velocidade de mistura evidencia uma modificação na consistência da massa, que pode estar associada a dois efeitos: (1) com o aumento da velocidade, ocorre a quebra dos aglomerados maiores e o líquido, que estava confinado neste aglomerados, é liberado e favorece o deslizamento dos agrupamentos de partículas, alterando a consistência da massa; (2) melhor dispersão dos aditivos de processamento. Durante a mistura, a taxa de cisalhamento é controlada pela velocidade das hastes do misturador. De acordo com ROETENBERG apud SUPATI (1999), quanto maior a velocidade de mistura, melhor a homogeneidade da massa.

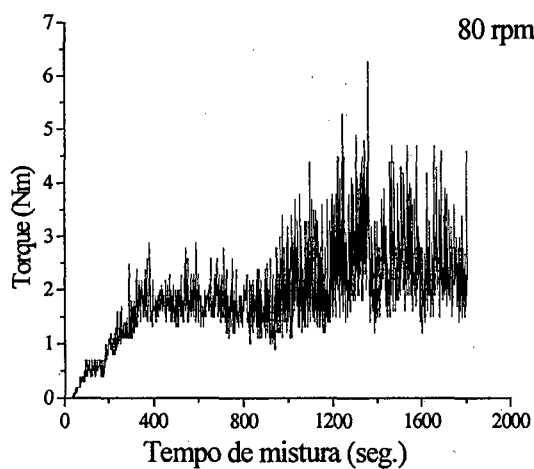
A dispersão estável de um pó cerâmico em uma massa é essencial para minimizar a formação de aglomerados, os quais dificultam a conformação e favorecem a formação de uma microestrutura não-homogênea. As partículas cerâmicas aglomeradas não dispersam espontaneamente, mas são dispersas quando submetidas a forças de cisalhamento durante o processo de mistura. Entretanto, um aditivo orgânico deve ser adicionado para evitar a reaglomeração das partículas.



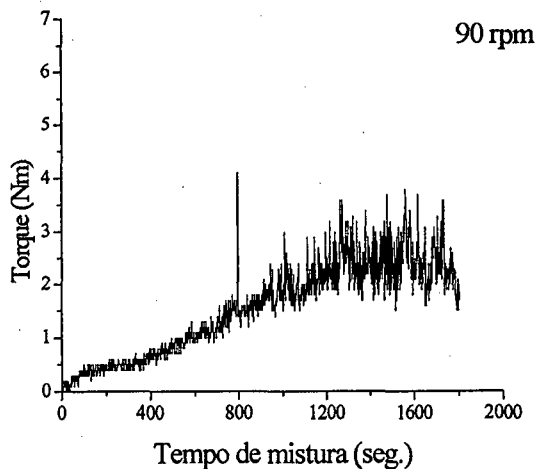
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.6 – Curvas de torque em função do tempo de mistura, (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.

As massas também foram analisadas quanto à estabilidade dos picos de torque, a fim de se definir o tempo de mistura, que é definido como o tempo requerido para o torque alcançar um valor constante. Observa-se (Figura 7.6) que as massas apresentam irregularidade no comportamento dos

picos até o final da mistura. Desta forma, percebe-se que o tempo de 30 min. não foi suficiente para atingir a uniformidade desejada. Portanto, as massas foram submetidas a tempos de mistura maiores (60 min).

Na Figura 7.7, são apresentadas curvas de torque em função do tempo de mistura para as massas submetidas a duas velocidades de mistura para um tempo fixo de 60 minutos. Os picos irregulares indicam a consolidação dos componentes, e quando estes se tornam constante é um indicativo da uniformidade da massa para as condições impostas no processo e, segundo GERMAN (1990) nenhuma melhoria na homogeneidade da massa é observada após a estabilidade do torque, pois a taxa de mistura será igual à taxa de segregação. A massa submetida à velocidade de 90rpm/60min. apresentou menor dispersão dos picos de torque. Fica evidenciado que a consistência e a resistência ao escoamento da massa são modificados com o tempo e a velocidade de mistura.

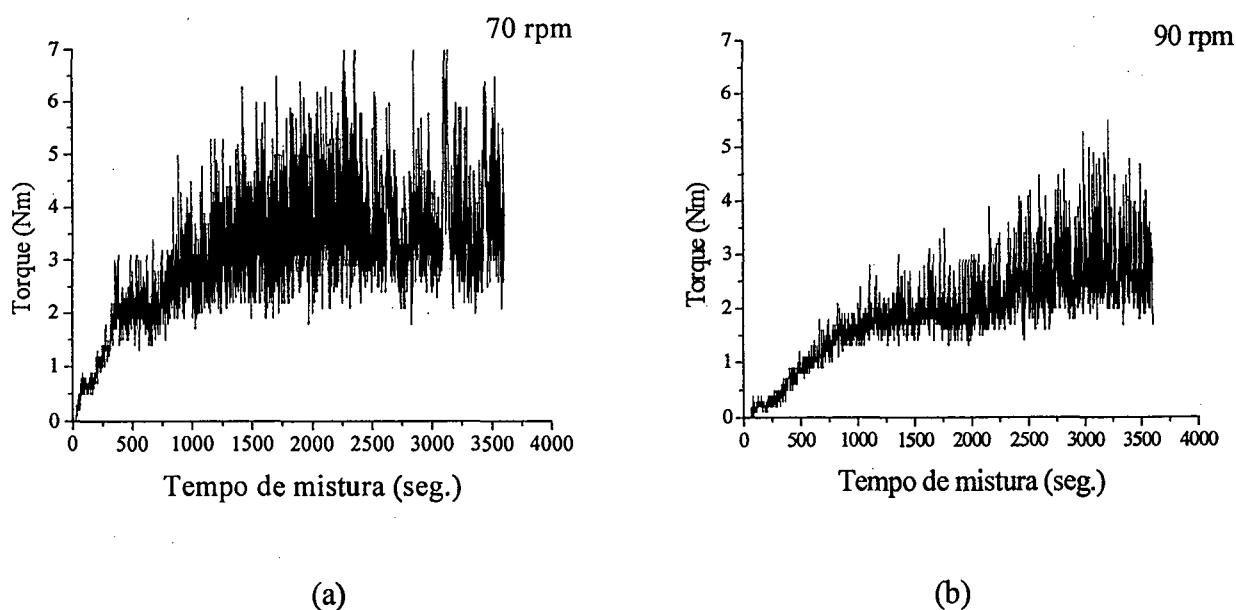


Figura 7.7 – Curvas de torque em função do tempo de mistura, (a) 70 rpm; (b) 90 rpm.

#### **7.4 Avaliação indireta da influência dos parâmetros de mistura sobre a homogeneidade da massa**

O efeito dos parâmetros de mistura sobre a uniformidade da massa pôde ser esclarecido mediante avaliação do comportamento de uma série de massas preparadas no misturador Haake, sendo estas submetidas a diferentes velocidades e tempos de mistura. A avaliação indireta da uniformidade da massa foi realizada mediante caracterização física e mecânica dos corpos de prova laminados, após as etapas de secagem e queima. As determinações do volume de sólidos e da densidade aparente após a remoção do ligante também foram utilizadas na avaliação indireta. Os resultados apresentados são a média de dez medidas.

##### **7.4.1 Caracterização das placas laminadas após a etapa de secagem - Influência da velocidade e do tempo de mistura**

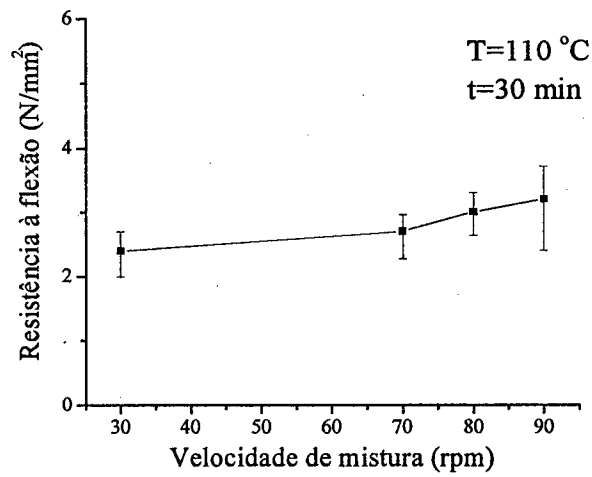
A Tabela 7.3 apresenta os valores referentes à densidade aparente e à resistência mecânica à flexão das placas cerâmicas à verde, produzidas com as massas submetidas às velocidades de 30, 70, 80 e 90 rpm durante 30 e 60 min. As placas apresentaram valores de densidade aparente muito próximos. Entretanto, pode-se observar um pequeno aumento desta com a velocidade. O aumento da velocidade de mistura provavelmente ocasionou um aumento na taxa de cisalhamento o que favoreceu a quebra dos aglomerados, distribuição destes e dos aditivos de processamento através da massa, melhorando a consistência da massa, favorecendo a conformação e o empacotamento das partículas. Observa-se que, com o aumento da velocidade de mistura a resistência à flexão também aumentou, o que determina melhor resistência ao manuseio.

No início do processo de mistura, os mecanismos envolvem a quebra dos aglomerados, o movimento destes através da massa e a interação do ligante com a superfície das partículas do pó cerâmico. O aumento no tempo de mistura provavelmente melhorou a dispersão dos componentes através da massa, ocasionando uma melhoria na conformabilidade. Esta é uma das propriedades mais importantes da peça moldada, já que determina seu comportamento nas diferentes etapas do processo cerâmico e exerce uma forte influência, tanto sobre as propriedades da peça seca, como sobre as propriedades do produto queimado (BARBA et al. 1997).

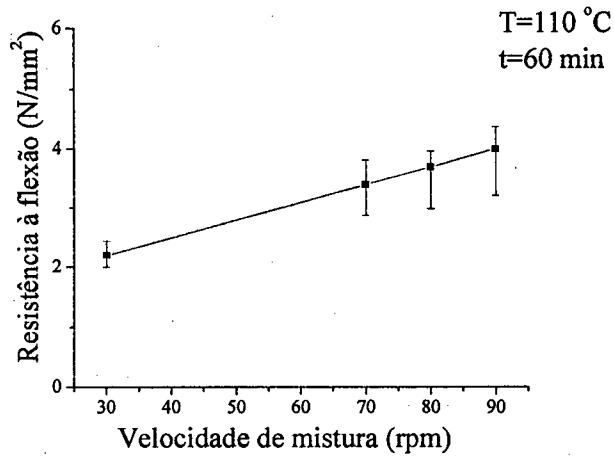
Tabela 7.3 – Valores referentes à densidade aparente e resistência à flexão após secagem; os valores entre parênteses são os desvios-padrão

Velocidade e tempo de mistura (rpm/min)	Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )
30/30	110	1,98 (± 0,03)	2,41 (± 0,15)
30/60		1,93 (± 0,06)	2,20 (± 0,34)
70/30	110	1,99 (± 0,04)	2,68 (± 0,24)
70/60		2,02 (± 0,03)	3,40 (± 0,36)
80/30	110	2,00 (± 0,03)	2,96 (± 0,34)
80/60		2,02 (± 0,02)	3,70 (± 0,23)
90/30	110	2,00 (± 0,04)	3,20 (± 0,30)
90/60		2,05 (± 0,02)	4,10 (± 0,35)

A Figura 7.8 mostra a influência da velocidade e do tempo de mistura sobre a resistência à flexão das placas verdes. A dispersão nos valores da resistência à flexão diz respeito aos resultados obtidos para dez amostras analisadas. Observou-se que, o aumento da velocidade e do tempo de mistura favoreceu a produção de peças com melhor resistência ao manuseio. Isso pode ser atribuído ao movimento das partículas e a melhor dispersão dos componentes através da massa. No entanto, observa-se que, ao contrário das massas misturadas a 70, 80 e 90 rpm, as peças obtidas com a massa submetida à velocidade de 30 rpm apresentaram menor resistência à flexão à medida que o tempo de mistura aumentou. Este fato provavelmente está relacionado com uma reaglomeração e a baixa taxa de cisalhamento aplicada, a qual não foi suficiente para quebrar os aglomerados maiores, originando peças com distribuição heterogênea dos componentes e regiões preferenciais para a concentração e propagação de trincas, vindo a facilitar a fratura. Os aglomerados presentes na massa apresentam uma faixa de resistência e uma mistura intensa, superior a requerida para fazer o material movimentar-se o que, é normalmente requerida para dispersar os aglomerados (REED, 1995).



(a)



(b)

Figura 7.8 - Influência da velocidade e do tempo de mistura sobre a resistência das placas verdes, (a) 30 min; (b) 60 min.

## 7.4.2 Caracterização das placas laminadas após a etapa de remoção do ligante

A uniformidade das massas foi analisada mediante perda de massa e densidade aparente dos corpos de prova após a remoção dos aditivos de processamento. A Tabela 7.4 apresenta os resultados obtidos, variando-se a velocidade e o tempo de mistura.

Tabela 7.4 – Valores referentes à densidade aparente e perda de massa após a remoção do ligante; os valores entre parênteses são os desvios-padrão

Velocidade e Tempo de Mistura (rpm/min)	Temperatura (°C)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Perda de massa (%)
30/30	400	1,91 (± 0,04)	1,70 (± 0,46)
30/60		1,94 (± 0,01)	1,60 (± 0,42)
70/30	400	1,97 (± 0,04)	1,62 (± 0,36)
70/60		1,99 (± 0,02)	1,60 (± 0,35)
80/30	400	1,98 (± 0,05)	1,72 (± 0,33)
80/60		2,00 (± 0,03)	1,70 (± 0,32)
90/30	400	1,99 (± 0,06)	1,74 (± 0,34)
90/60		2,03 (± 0,03)	1,80 (± 0,31)

A remoção do ligante determina a variação na fração do volume de sólidos na massa, fornecendo uma indicação do nível de homogeneidade. Como pode ser observado as placas apresentam valores de perda de massa muito próximos. Entretanto, as placas produzidas com as massas submetidas a maior tempo e maior velocidade de mistura apresentaram menor desvio padrão e maior densidade aparente. Isso pode ser atribuído a melhor dispersão dos aglomerados e aditivos através da massa, indicando melhor uniformidade dos poros através das placas, favorecendo a melhoria na densidade aparente e na repetibilidade dos resultados.



### 7.4.3 Caracterização das placas laminadas após a etapa de queima - Influência da velocidade e o tempo de mistura

Os resultados das propriedades físicas obtidos para as placas após queima são apresentados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Valores referentes à retração linear, absorção de água, densidade e porosidade aparente para as placas produzidas com as massas submetidas a 30, 70, 80 e 90 rpm/30 e 60 min, os valores entre parênteses são os desvios-padrão

Velocidade e tempo de mistura (rpm/min)	Temperatura (°C)	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade aparente (%)
30/30	1050	0,38 (± 0,01)	17,30 (± 0,18)	1,73 (± 0,03)	29,73 (± 0,58)
30/60		0,44 (± 0,07)	16,74 (± 0,43)	1,77 (± 0,03)	29,94 (± 0,52)
70/30	1050	0,40 (± 0,08)	14,24 (± 1,18)	1,81 (± 0,03)	25,31 (± 0,68)
70/60		0,42 (± 0,07)	13,56 (± 0,61)	1,86 (± 0,04)	24,35 (± 0,42)
80/30	1050	0,47 (± 0,09)	14,15 (± 0,59)	1,83 (± 0,03)	24,09 (± 0,53)
80/60		0,44 (± 0,10)	12,68 (± 0,53)	1,83 (± 0,02)	23,24 (± 0,48)
90/30	1050	0,51 (± 0,13)	15,25 (± 0,65)	1,80 (± 0,04)	24,80 (± 0,58)
90/60		0,46 (± 0,07)	12,18 (± 0,30)	1,85 (± 0,02)	23,09 (± 0,78)
30/30	1100	0,73 (± 0,04)	16,40 (± 0,40)	1,77 (± 0,04)	28,61 (± 0,57)
30/60		0,92 (± 0,13)	16,10 (± 0,38)	1,85 (± 0,06)	28,73 (± 0,89)
70/30	1100	0,82 (± 0,10)	13,65 (± 0,86)	1,83 (± 0,03)	24,42 (± 0,37)
70/60		0,98 (± 0,08)	12,36 (± 0,57)	1,86 (± 0,04)	23,58 (± 0,62)
80/30	1100	0,93 (± 0,10)	13,36 (± 0,50)	1,85 (± 0,03)	24,53 (± 0,67)
80/60		0,87 (± 0,11)	11,30 (± 0,46)	1,84 (± 0,01)	21,52 (± 0,83)
90/30	1100	1,03 (± 0,09)	12,86 (± 0,72)	1,85 (± 0,02)	23,39 (± 0,58)
90/60		0,90 (± 0,07)	10,67 (± 0,40)	1,90 (± 0,03)	20,53 (± 0,96)

Continuação da Tabela 7.5 - Valores referentes à retração linear, absorção de água, densidade e porosidade aparente para as placas produzidas com as massas submetidas a 30, 70, 80 e 90 rpm/30 e 60 min

Velocidade e tempo de mistura (rpm/min)	Temperatura (°C)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade aparente (%)
30/30	1150	4,12 (± 0,10)	9,60 (± 0,90)	1,97 (± 0,04)	19,07 (± 0,90)
30/60		3,86 (± 0,40)	8,90 (± 1,22)	1,97 (± 0,01)	18,80 (± 0,88)
70/30	1150	3,61 (± 0,20)	8,10 (± 1,06)	2,02 (± 0,04)	16,38 (± 0,70)
70/60		4,00 (± 0,16)	6,80 (± 0,89)	2,03 (± 0,03)	13,00 (± 0,96)
80/30	1150	3,85 (± 0,60)	7,40 (± 1,03)	2,02 (± 0,03)	15,13 (± 0,49)
80/60		4,20 (± 0,50)	7,00 (± 0,76)	2,04 (± 0,03)	14,26 (± 0,73)
90/30	1150	3,54 (± 0,80)	6,90 (± 0,84)	2,02 (± 0,01)	13,98 (± 0,53)
90/60		3,41 (± 0,50)	7,00 (± 0,76)	2,05 (± 0,02)	14,00 (± 0,49)
30/30	1170	6,40 (± 0,20)	0,47 (± 0,04)	2,15 (± 0,06)	1,00 (± 0,06)
30/60		5,47 (± 0,24)	0,60 (± 0,08)	2,11 (± 0,05)	1,30 (± 0,03)
70/30	1170	5,40 (± 0,64)	0,45 (± 0,07)	2,15 (± 0,04)	0,95 (± 0,03)
70/60		4,37 (± 0,51)	0,46 (± 0,05)	2,13 (± 0,03)	1,00 (± 0,04)
80/30	1170	5,58 (± 0,61)	0,48 (± 0,08)	2,13 (± 0,03)	1,05 (± 0,05)
80/60		4,67 (± 0,51)	0,42 (± 0,08)	2,16 (± 0,02)	0,92 (± 0,02)
90/30	1170	5,24 (± 0,68)	0,47 (± 0,07)	2,15 (± 0,03)	0,98 (± 0,03)
90/60		4,44 (± 0,40)	0,40 (± 0,05)	2,17 (± 0,01)	0,87 (± 0,02)

Os resultados revelam a influência da velocidade de mistura sobre as propriedades físicas das placas. Como pode ser observado, todas as placas apresentam um aumento na retração linear com o acréscimo da temperatura, mas as placas produzidas com as massas submetidas as maiores velocidades de mistura apresentaram melhor estabilidade dimensional. Verifica-se que a absorção de

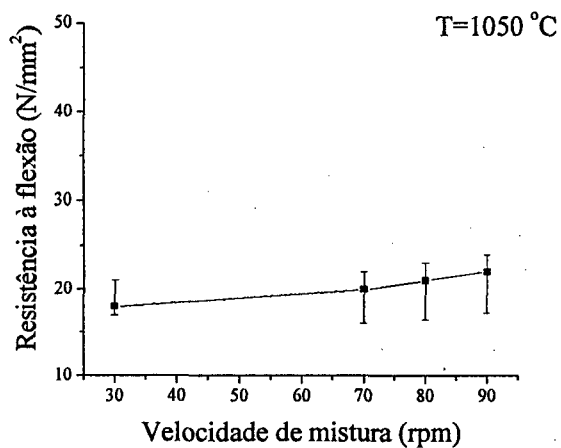
água diminui com o aumento do tempo e da velocidade de mistura para todas as temperaturas de queima. Isto provavelmente está relacionado com a melhor distribuição das partículas e do aditivo de processamento através da massa, gerando após queima, uma melhor distribuição dos poros e uma menor quantidade de defeitos e por consequência uma menor absorção de água. Os valores de absorção de água variam de 17,0 a 0,4%. Comparando-se esses resultados com as especificações da ABNT NBR 13818 (1997) observa-se que as placas podem ser classificadas para as temperaturas de 1050, 1100°C como sendo um material poroso (grupo CIII), na temperatura de 1150 °C como sendo semi-poroso (grupo CIIb) e na temperatura de 1170 °C como grés (grupo CI).

Analisando conjuntamente os resultados de absorção de água e retração linear, pode-se verificar que as diferenças nos valores obtidos para essas propriedades acentuam-se para as placas queimadas acima de 1100 °C, uma vez que a temperaturas superiores a 1100 °C ocorre a sinterização na presença de fase líquida, produzindo uma brusca contração e menor absorção de água.

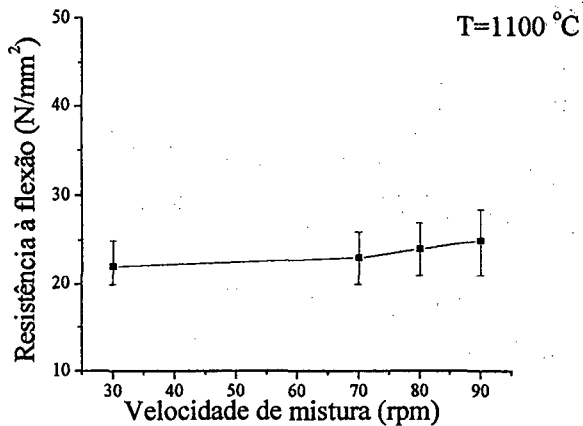
Para a massa misturada a 90 rpm, observa-se que as placas apresentam maior densidade aparente e menor porosidade, o que provavelmente está relacionado com a distribuição mais uniforme dos poros nas placas sinterizadas.

Como demonstrado em várias publicações (SUPATI et al. 2000, MUTSUDDY et al. 1995) quanto maior a taxa de cisalhamento, melhor a dispersão dos aditivos de processamento e dos aglomerados através da massa e maior a uniformidade da composição. Conseqüentemente, o produto queimado apresentará melhor homogeneidade na distribuição dos poros e, portanto, melhores propriedades físicas e mecânicas.

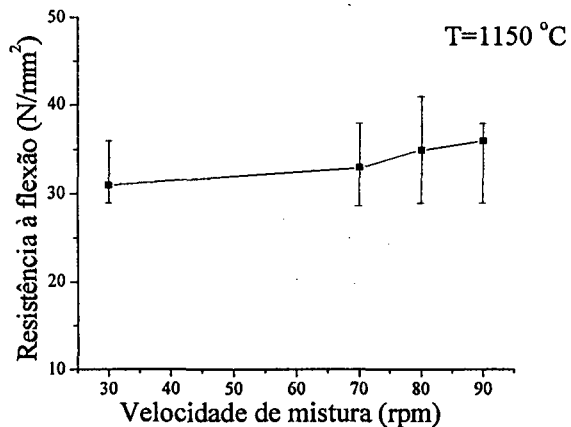
O comportamento mecânico das placas, representado pela resistência à flexão após queima em função da velocidade de mistura, é mostrado na Figura 7.9. A dispersão nos valores da resistência à flexão diz respeito aos resultados obtidos para as dez amostras analisadas. As placas cerâmicas foram produzidas com massas misturadas durante 30 min. Pode-se observar o aumento da resistência com o aumento da temperatura de queima. Esse aumento da resistência está relacionado com a diminuição da porosidade, maior densidade e ligações mais fortes entre as partículas. As placas também apresentaram melhor resistência em função do aumento da velocidade de mistura, o que pode estar relacionado com a melhor dispersão dos componentes através da massa ocasionando a redução da quantidade e tamanho de defeitos através das placas.



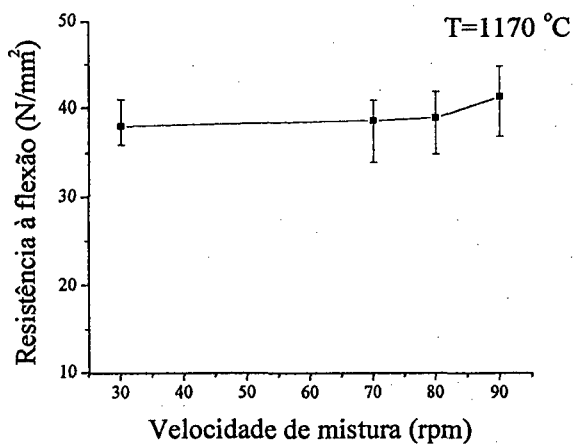
(a)



(b)



(c)



(d)

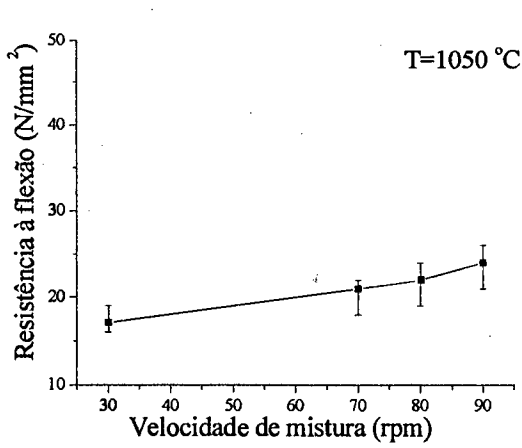
Figura 7.9 - Efeito da velocidade de mistura sobre a resistência à flexão, (a) T=1050 °C; (b) T=1100 °C; (c) T=1150 °C; (d) T=1170 °C.

De acordo com a Figura 7.9, verifica-se que os valores do módulo de resistência à flexão variam de 18 a 28 N/mm<sup>2</sup> para as placas queimadas nas temperaturas de 1050 e 1100 °C. Comparando estes resultados com as especificações da ABNT NBR 13818 (1997), observa-se que os níveis de resistência alcançados para as placas laminadas são característicos de produtos similares produzidos por prensagem.

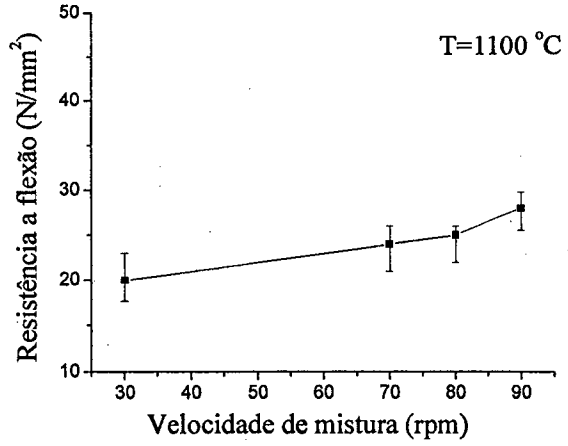
Como pode ser observado na Fig. 7.9, os valores de resistência à flexão apresentam grande dispersão. De acordo com WILLIAMSON (1971), a média e a dispersão dos valores de resistência obtidos são influenciadas pelas características inerentes das argilas, pela presença de defeitos e pelo grau de reprodutibilidade das peças testadas e pelo método de ensaio utilizado. Segundo MACEY apud WILLIAMSON (1971), diferentes peças produzidas com a mesma argila não apresentam propriedades idênticas, com variações sendo visíveis na microestrutura de uma única peça.

A influência da velocidade de mistura sobre a resistência à flexão das placas laminadas obtidas com as massas misturadas durante 60 min, é apresentada na Figura 7.10. Pode-se observar uma melhoria na resistência à flexão com o aumento do tempo de mistura. Entretanto, este parâmetro exerceu efeito contrário sobre a resistência das placas obtidas com a massa submetida a menor velocidade de mistura (30 rpm). Este comportamento também foi observado para as placas a verde (Vide 7.4.1), os defeitos originados nas primeiras etapas (processo de mistura, processo de conformação) do processamento não serão corrigidos nas etapas subsequentes. No entanto, para velocidades maiores, a capacidade de romper aglomerados aliada ao aumento do tempo de mistura possibilitou uma melhor homogeneização da massa, gerando uma peça com distribuição mais uniforme dos componentes e conseqüentemente de melhor resistência.

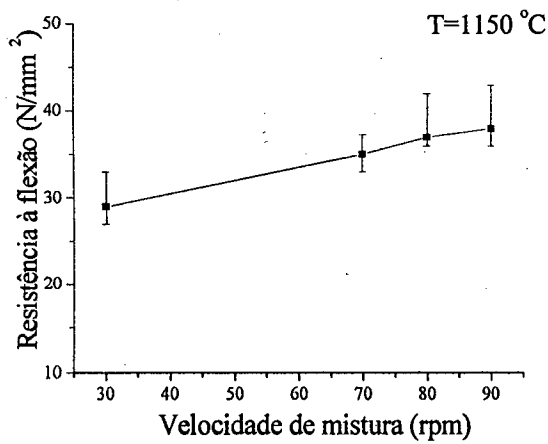
Pode-se observar uma diminuição na dispersão dos valores da resistência à flexão com o aumento do tempo de mistura. No processo de mistura, a massa deve ser misturada durante um tempo adequado para que ocorra a quebra dos aglomerados maiores, dispersão dos aditivos de processamento e dos aglomerados e interação do ligante com a superfície das partículas. Portanto, o aumento do tempo de mistura possibilita a redução na heterogeneidade da massa, melhorando as propriedades e a repetibilidade dos resultados apresentados pelas placas cerâmicas.



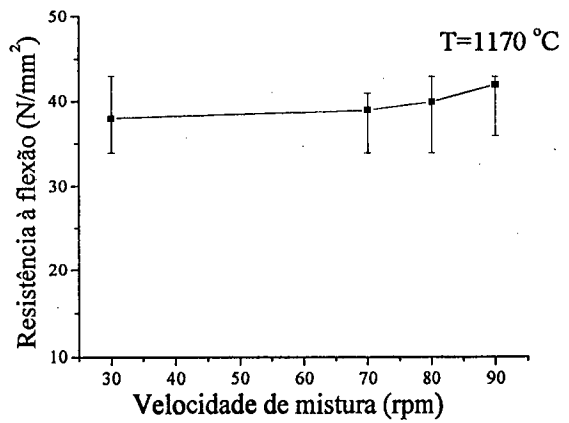
(a)



(b)



(c)

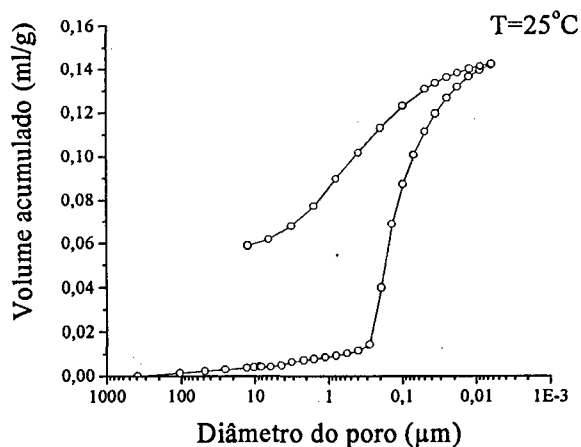


(d)

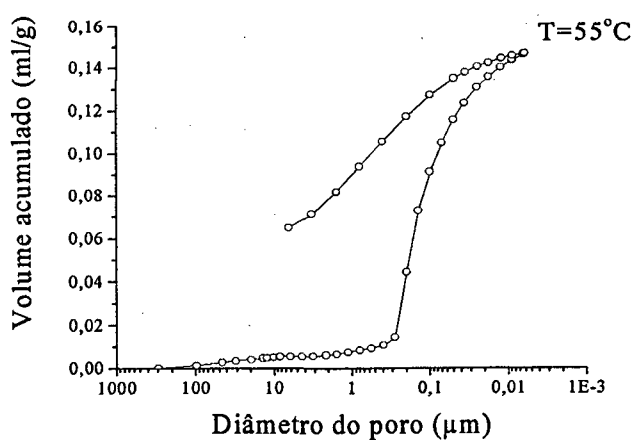
Figura 7.10 - Efeito da velocidade de mistura sobre a resistência à flexão, (a) T =1050 °C; (b) T = 1100 °C; (c) T =1150 °C; (d) T =1170 °C.

7.4.4 Influência da temperatura de mistura sobre a uniformidade da massa

Apresenta-se na Figura 7.11 os resultados de intrusão de mercúrio para os corpos de prova secos, em forma de volume cumulativo de mercúrio penetrado por unidade de massa da amostra em função do diâmetro de intrusão do poro. Os corpos de prova foram produzidos com as massas submetidas à velocidade de 30 rpm/30 min.



(a)



(b)

Figura 7.11 – Volume acumulado em função do diâmetro do poro, (a) T=25 °C; (b) T= 55 °C.

As peças obtidas com a massa misturada a frio apresentam densidade aparente de  $1,96 \text{ g/cm}^3$ , 27,98 % de porosidade e 0,1427 ml/g de volume total de intrusão de mercúrio. As placas laminadas produzidas com a massa misturada a quente apresentam densidade aparente de  $1,90 \text{ g/cm}^3$ , 29,91% de porosidade e 0,1490 ml/g de volume total de intrusão de mercúrio. Observa-se que as placas obtidas com a massa misturada a frio apresentam menor porosidade. Como já mencionado, quando uma solução amido-água é aquecida, alterações ocorrem, com o incremento da temperatura, a viscosidade aumenta. Este fato altera a consistência da massa, dificulta a dispersão dos aditivos de processamento e a uniformidade da massa, dificultando o processo de conformação das massas.

Os valores das propriedades físicas e mecânicas das placas queimadas são apresentados na Tabela 7.6. Podem ser observadas pequenas diferenças entre os valores apresentados para as propriedades físicas. Entretanto, as placas produzidas com as massas misturadas a frio apresentaram os melhores valores de resistência à flexão para todas as temperaturas de sinterização. Isso pode ser atribuído ao fato de que, como o aditivo orgânico utilizado na massa foi uma solução amido-água, quando a solução é aquecida, ocorre uma absorção de água, inchamento substancial dos grânulos de amido e aumento da viscosidade. Estes fatores dificultam a dispersão dos aglomerados e dos aditivos de processamento, o que provavelmente contribui para os valores inferiores apresentados para a resistência à flexão.

A obtenção de uma distribuição uniforme da fase dispersa depende da molhabilidade do líquido. Ao mesmo tempo, a viscosidade deve ser suficiente para assegurar que as tensões geradas durante a conformação sejam suficientes para produzir consolidação e remoção dos aglomerados. Uma mistura correta do pó com o líquido implica na obtenção de uma distribuição uniforme das duas fases em uma escala macroscópica e esta depende das características do pó, do grau de viscosidade da solução utilizada, e dos parâmetros de mistura.



Tabela 7.6 Valores referentes à densidade aparente, retração linear, absorção de água e resistência à flexão obtidos para as placas produzidas com as massas submetidas à velocidade de mistura de 30 rpm; os valores entre parênteses são os desvios-padrão

Temperatura de mistura (°C)	Temperatura de sinterização (°C)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Retração linear (%)	Absorção de água (%)	Resistência à flexão (N/mm <sup>2</sup> )
25	1050	1,73 (± 0,04)	0,38 (± 0,01)	17,00 (± 0,18)	18,00 (± 0,6)
55	1050	1,70 (± 0,06)	0,30 (± 0,06)	17,30 (± 0,17)	16,86 (± 1,0)
25	1100	1,77 (± 0,04)	0,73 (± 0,04)	16,00 (± 0,40)	22,00 (± 1,1)
55	1100	1,75 (± 0,05)	0,75 (± 0,07)	16,40 (± 0,50)	20,00 (± 1,3)
25	1150	1,97 (± 0,04)	4,12(± 0,10)	9,60 (± 0,90)	31,00 (± 1,7)
55	1150	1,90 (± 0,07)	4,00 (± 0,30)	9,80 (± 1,12)	28,00 (± 2,2)
25	1170	2,15 (± 0,06)	6,40 (± 0,20)	0,47 (± 0,04)	37,50 (± 1,6)
55	1170	2,10 (± 0,08)	5,70 (± 0,21)	0,50 (± 0,09)	35,00 (± 2,5)

### 7.5 Comparação entre as propriedades físicas e mecânicas apresentadas pelas placas laminadas e prensadas

Neste trabalho foram produzidas placas cerâmicas laminadas, as quais foram obtidas com massas cerâmicas preparadas no misturador Haake (rotor sigma R-600) e no misturador planetário (LIEME). Os resultados apresentados e discutidos anteriormente são referentes às placas produzidas com as massas preparadas no misturador Haake. As placas que apresentaram as melhores propriedades foram selecionadas para comparação com outras peças obtidas pelo processo convencional de prensagem e, também, com placas laminadas produzidas com massas misturadas no

misturador planetário, que apresentaram espessura de 3,0 mm e 5,0 mm. As placas serão identificadas pelas seguintes simbologias:

PL5 - placas laminadas, produzidas com a massa preparada no misturador planetário, apresentando espessura de 5,0 mm;

PL3 - placas laminadas, produzidas com a massa preparada no misturador planetário, apresentando espessura de 3,0 mm;

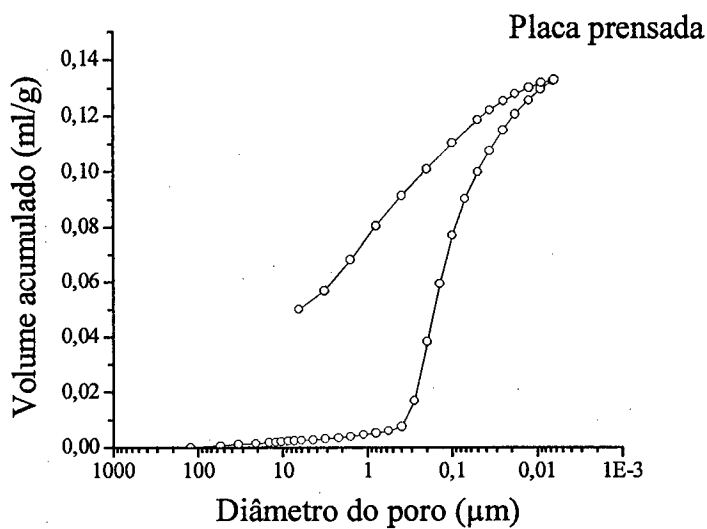
PLH – placas laminadas, produzidas com a massa preparada no sistema de mistura Haake e submetida a velocidade de 90 rpm/60 min., apresentando espessura de 5,0mm;

PP – placas prensadas produzidas com o pó atomizado.

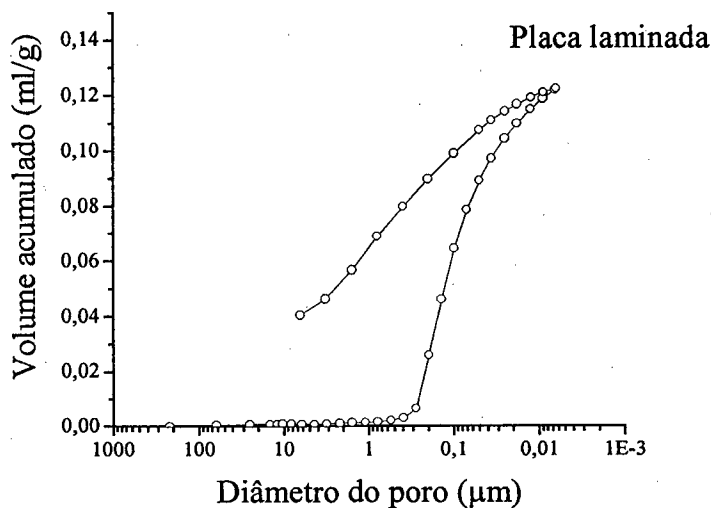
#### 7.5.1 Densidade aparente, porosidade média e distribuição de tamanhos de poros

Os resultados de intrusão do mercúrio para as placas obtidas pelos processos de prensagem e laminação são apresentados na Figura 7.12, em forma de volume cumulativo de mercúrio penetrado por unidade de massa da amostra em função do diâmetro de intrusão do poro. A placa laminada foi obtida com a massa submetida à velocidade de 90 rpm/ 60 min.

As peças prensadas apresentam densidade aparente de  $1,98 \text{ g/cm}^3$ , 26,38 % de porosidade e 0,1329 ml/g de volume total de intrusão de mercúrio. As placas laminadas apresentam densidade aparente de  $2,04 \text{ g/cm}^3$ , 23,91% de porosidade e 0,1169 ml/g de volume total de intrusão de mercúrio. Observa-se que as placas obtidas pelo processo de laminação apresentam menor porosidade. Como já mencionado, as massas laminadas foram submetidas a altas velocidades de mistura. Provavelmente, o aumento da velocidade ocasionou a quebra dos aglomerados maiores e o líquido, que estava confinado neste aglomerados, foi liberado para a mistura, favorecendo o deslizamento dos agrupamentos de partículas, alterando a consistência da massa, melhorando a dispersão dos aditivos de processamento e, portanto, a uniformidade da massa.



(a)



(b)

Figura 7.12 – Volume acumulado em função do diâmetro do poro, (a) placa prensada; (b) placa laminada.

### 7.5.2 Resistência à flexão

Visualiza-se na Figura 7.13 as curvas de resistência mecânica em função da temperatura de queima das placas cerâmicas prensadas e laminadas. As placas laminadas foram produzidas com massas submetidas a dois tempos de mistura. As placas laminadas, produzidas com as massas preparadas no misturador Haake e submetidas à velocidade de 90 rpm, apresentam maior resistência à flexão em toda a faixa de temperatura. Esses resultados são provavelmente devido à melhoria na qualidade e consistência da massa submetida a maior taxa de cisalhamento e também a ligação mais rígida entre as camadas durante a conformação. Segundo GOERENZ et al. (1996), os típicos movimentos de laminação exercem influência sobre a formação da microestrutura na massa cerâmica, e mediante estes podem ser obtidas texturas, que tem efeito positivo sobre as propriedades mecânicas e/ou térmicas e/ou elétricas dos produtos a serem fabricados.

Para as placas laminadas, produzidas com as massas preparadas no misturador planetário e possuindo espessura na faixa de 5,0 mm, observa-se que elas apresentam valores de resistência parecidos com os obtidos para as placas prensadas.

Comparando-se os valores de resistência apresentados para as placas laminadas com espessura de 3,0 mm e 5,0 mm, produzidas com as massas preparadas no misturador planetário, observa-se que as placas menos espessas apresentam maior resistência. Este fato provavelmente está relacionado com a melhor densificação obtida, pois as placas foram submetidas a um número maior de estágios de laminação e à pressão aplicada durante a conformação foi mais alta. Fica evidenciado, também, que a temperatura de queima afeta a resistência à flexão. A resistência mecânica é inversamente proporcional à porosidade e ao tamanho de grão; com o aumento da temperatura de queima reduz-se a porosidade.

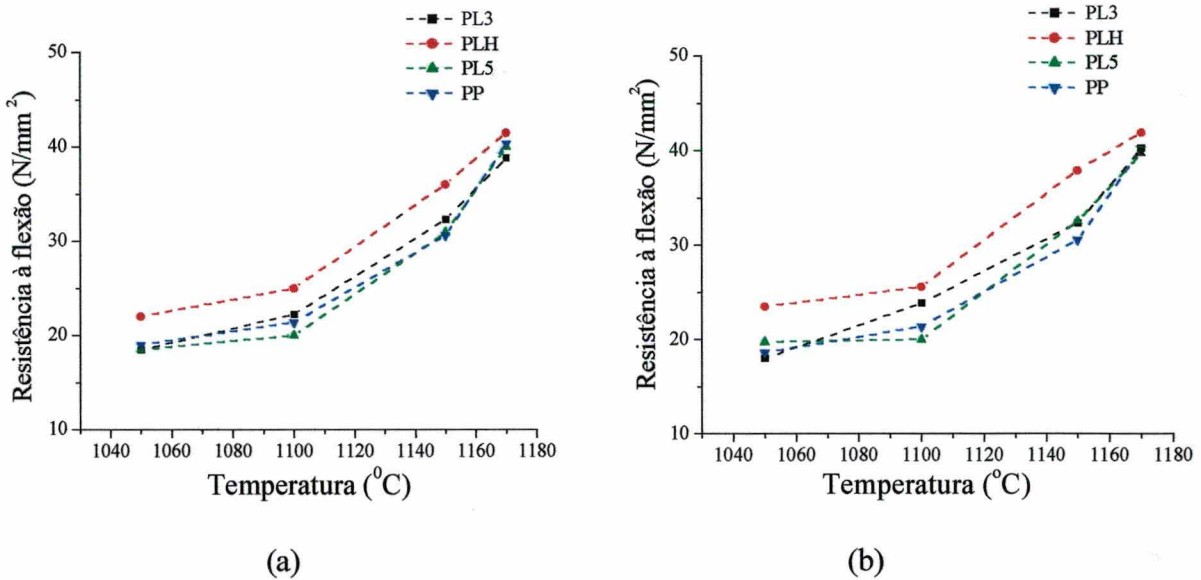


Figura 7.13 – Efeito da temperatura na resistência à flexão de placas cerâmicas laminadas e prensadas; (a) t = 30 min; (b) t = 60 min.

### 7.5.3 Absorção de água e retração linear

A absorção de água de um material cerâmico queimado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta, e a retração linear define a estabilidade dimensional do material quando este é queimado.

Visualiza-se na Figura 7.14 as curvas de absorção de água em função da temperatura de queima. Observa-se uma redução da absorção de água com o aumento da temperatura para todas as placas. Quando as peças são queimadas a temperaturas elevadas ocorre a formação de fase líquida viscosa, que diminui as forças de tensão superficial, preenche os vazios entre as partículas e as aproximam, aumentando a retração e diminuindo a absorção (BARBA et al. 1997). Observa-se, também, que as placas prensadas apresentam maiores valores de absorção, quando comparadas com as placas laminadas, para todas as temperaturas de queima. As placas laminadas foram produzidas com massas submetidas a altas taxas de cisalhamento. Provavelmente, estas apresentaram uma melhor distribuição de poros e, portanto, menor absorção de água. Todas as peças apresentaram uma

diminuição acentuada na absorção de água após 1100 °C, este fato pode estar relacionado com a formação da fase líquida, a qual tende a diminuir a porosidade e aumentar a densificação da peça.

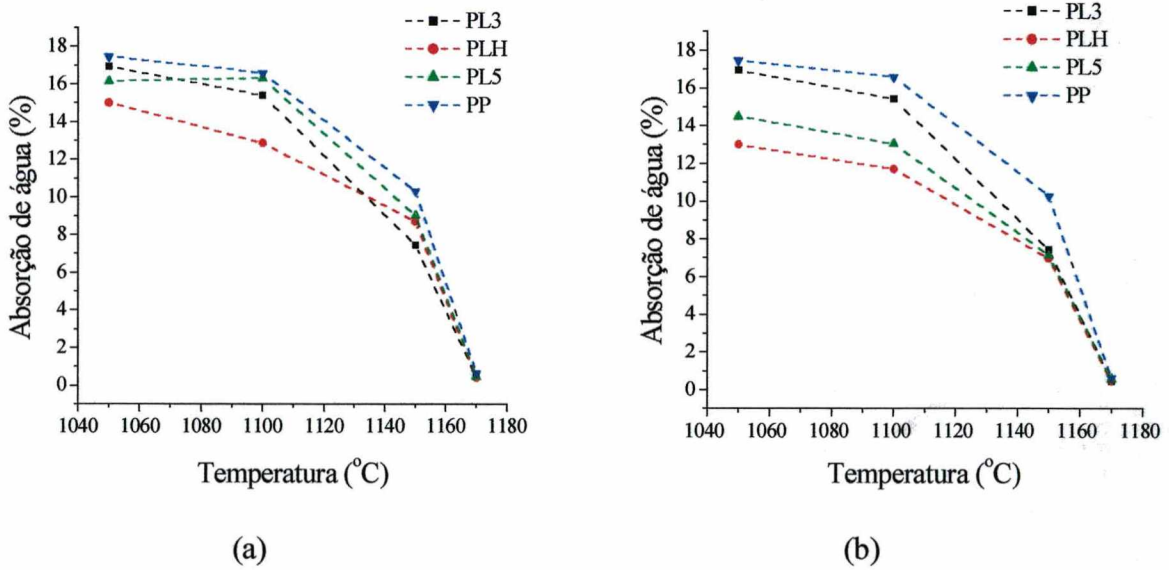
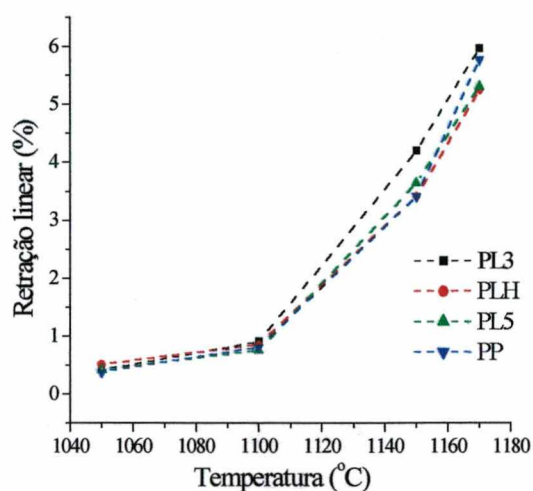
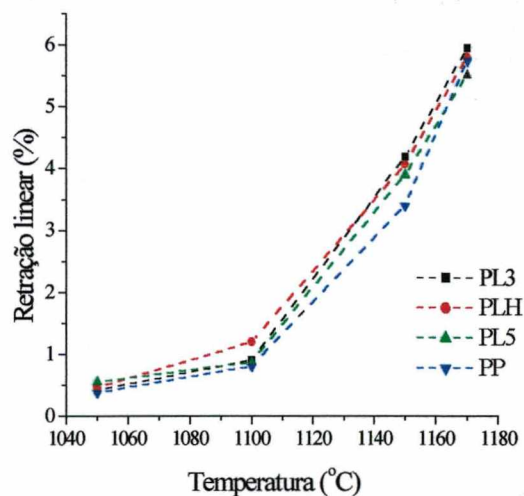


Figura 7.14 – Efeito da temperatura sobre a absorção de água de placas cerâmicas laminadas e prensadas; (a) t = 30 min; (b) t = 60 min.

A retração linear após queima varia com a distribuição do tamanho de partícula, tendendo a aumentar quando o tamanho de partícula diminui para uma dada pressão de compactação. A retração também varia com a composição química, presença de uma considerável quantidade de quartzo pode ser importante na redução da retração. Na Figura 7.15, observa-se as curvas de retração linear em função da temperatura de queima. Um aumento na retração linear é observado quando se aumenta a temperatura, o que indica uma densificação da peça, em decorrência do coalescimento das partículas e formação de fase líquida na queima. As placas prensadas apresentaram melhor estabilidade dimensional, quando comparadas com as placas laminadas. Isso pode ser atribuído a menor quantidade de aditivos de processamento presente nas placas prensadas.



(a)



(b)

Figura 7.15 – Efeito da temperatura sobre a retração linear de placas cerâmicas laminadas e prensadas, (a)  $t = 30$  min; (b)  $t = 60$  min.

## 7.6 Caracterização microestrutural da superfície de fratura das placas cerâmicas laminadas

### 7.6.1 Superfície de fratura – amostras submetidas à secagem

Visualiza-se na Figura 7.16 a aparência da superfície de fratura das placas laminadas submetidas ao ensaio de resistência à flexão em três pontos. Nos ensaios de flexão, normalmente a ruptura se origina na superfície da peça submetida ao esforço mecânico ou em uma região vizinha a mesma.

As micrografias revelam claramente a presença de trincas, assim como a ramificação de múltiplas trincas na região submetida à máxima tensão. A Figura 2.2, apresentada no subcapítulo 2.4, esquematiza o mecanismo de fratura mais provável para as peças cerâmicas a verde. Comparando-se o aspecto da superfície de fratura das placas laminadas com o mecanismo



apresentado na Figura 2.2 verifica-se que as placas apresentam comportamento semi-frágil, ou seja, necessitam da propagação de numerosas trincas para que a fratura ocorra.

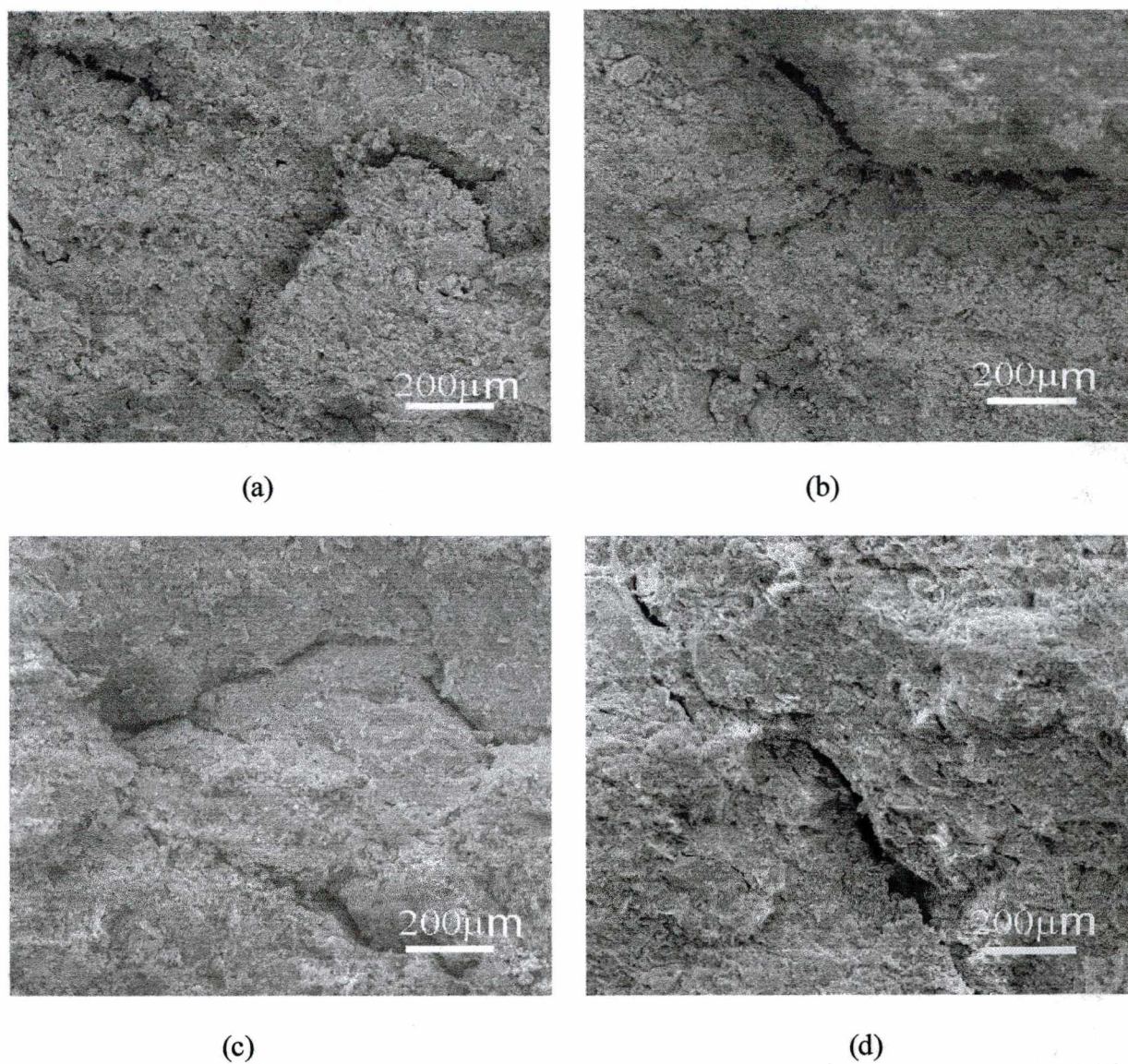


Figura 7.16 – Micrografias das superfícies de fratura das placas laminadas secas, obtidas com massas submetidas às velocidades de mistura de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.

AMORÓS et al. (1996), estudaram a relação entre a resistência mecânica e a microestrutura de suportes cerâmicos à verde. Eles enfatizaram que a resistência mecânica aumenta



consideravelmente ao se diminuir a porosidade da peça, em virtude do aumento do número de contatos entre as partículas. Eles concluíram também que as peças produzidas com grânulos mais úmidos apresentam maior resistência, o que está relacionado com a influência da umidade sobre a deformação elástico-plástica do aglomerado durante a compactação. As placas obtidas com as massas submetidas às maiores velocidades de mistura apresentaram melhor consistência e maior resistência à flexão, fato este que pode estar relacionado com as conclusões de AMORÓS. Com o aumento do conteúdo de umidade, os aglomerados são mais deformáveis, facilitando o deslizamento e o empacotamento das partículas.

#### 7.6.2 Superfície de fratura – amostras queimadas a 1050°C

A microestrutura das peças cerâmica depende da composição química e mineralógica original das matérias-primas e do processo de fabricação. As micrografias da Figura 7.17 referem-se às superfícies de fratura das placas laminadas queimadas a 1050 °C. Estas revelam a presença de partículas de quartzo dispersas na matriz cerâmica, poros regulares e trincas com pequeno raio de curvatura. A distribuição não uniforme das partículas de quartzo favorece a redução da resistência mecânica, pois estas tendem a produzir trincas durante o resfriamento. O pequeno raio de curvatura observado na extremidade das trincas intensifica a concentração de tensões, favorecendo a redução na resistência mecânica das placas.

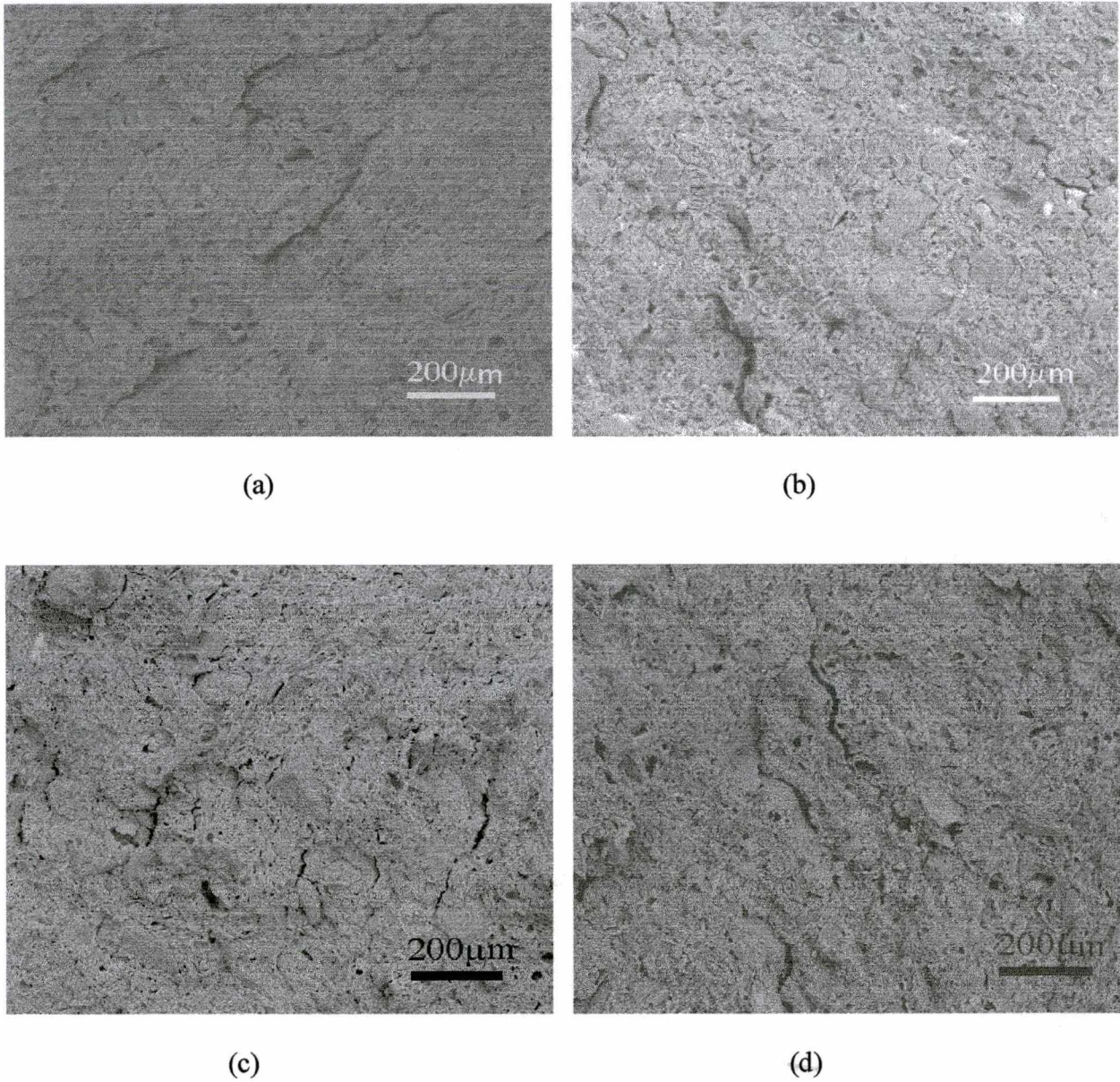
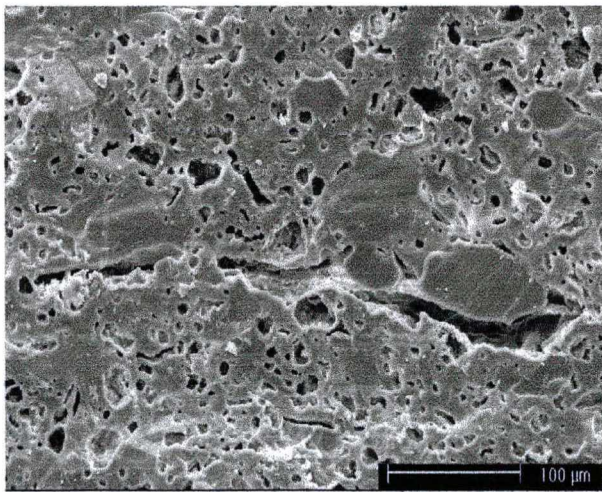


Figura 7.17 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1050 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.

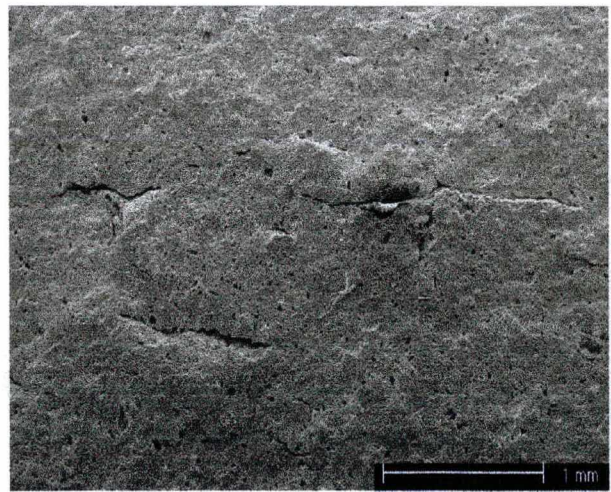


## 7.6.3 Superfície de fratura – amostras queimadas a 1100 °C

Apresenta-se na Figura 7.18 as micrografias da superfície de fratura das placas queimadas a 1100 °C.



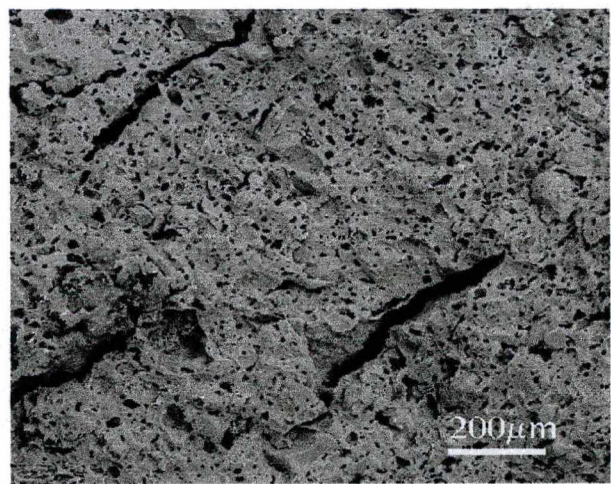
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.18 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1100 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.



Pode-se observar a presença de trincas, partículas de quartzo ao redor das trincas, propagação de trincas, poros regulares e distribuição uniforme destes através da matriz.

DAVIDGE apud PAPARGYRIS (1996) em um estudo do efeito da microestrutura nas propriedades de cerâmicas, ressaltou que, nos materiais multifásicos, a presença de partículas de quartzo de tamanho considerável, tende a produzir trincas na sua interface com a matriz durante o resfriamento.

Segundo DAVIDGE (1979), durante o resfriamento as partículas de quartzo contraem muito mais que a matriz, em virtude das transformações de fase. 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. Assim, as partículas de quartzo ficam submetidas a campos de tensões de tração impostos principalmente pela matriz vítrea (AVGUSTINIK, 1983). As tensões acumuladas são aliviadas pela geração de novas superfícies, através do surgimento de trincas.

Quando as partículas de quartzo são maiores que  $100 \mu\text{m}$ , como observado nas micrografias da Figura 7.18, trincas são produzidas circunferencialmente ao redor das partículas. As trincas ao redor das partículas de quartzo, agem sozinhas ou combinadas com os poros maiores, representando defeitos para início de fratura, contribuindo para a ruptura do corpo cerâmico.

#### 7.6.4 Superfície de fratura – amostras queimadas a $1150^\circ\text{C}$

Visualiza-se na Figura 7.19 as micrografias das placas queimadas a  $1150^\circ\text{C}$ . Observa-se que estas possuem poros com forma esférica, os quais estão distribuídos de forma uniforme e apresentam partículas inclusas na matriz. Na composição química qualitativa por EDX, apresentada no espectro da Figura 7.19 c, constata-se que as partículas inclusas são de quartzo.

Como citado anteriormente durante o resfriamento, uma vez que a fase líquida está solidificado, os cristais tendem a separar-se da matriz porque seus coeficientes de expansão térmica são muito diferentes. A contração da inversão do quartzo é tão grande que as partículas não permanecem coerentes com a matriz vítrea, o que causa a separação dos grãos de quartzo (IBÁÑEZ

et al. 1992). Para minimizar este defeito deve-se reduzir o tamanho das partículas de quartzo, distribuí-las uniformemente através da massa e reduzir a velocidade de resfriamento das peças.

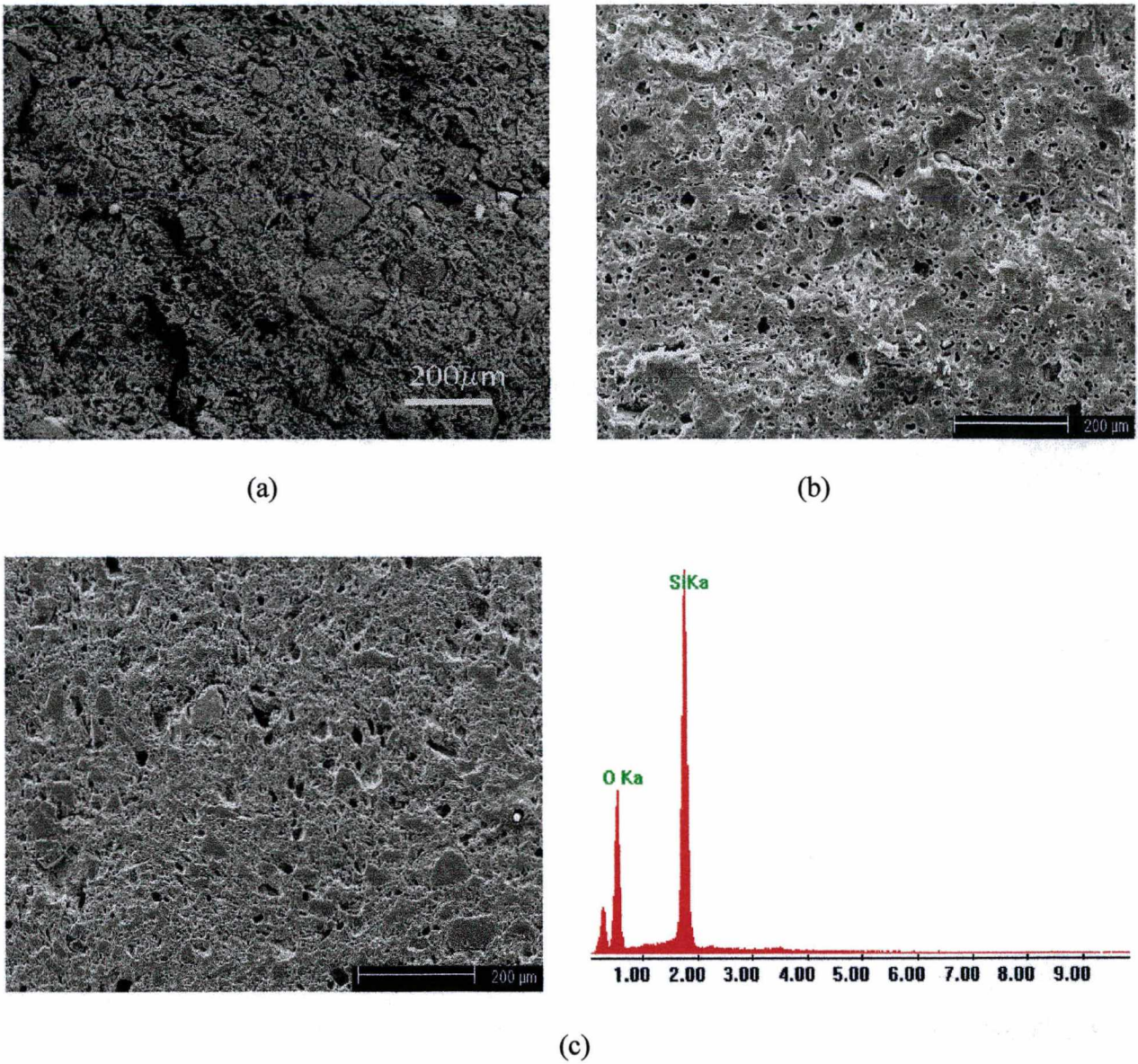


Figura 7.19 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1150 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 90 rpm..



7.6.5 Superfície de fratura – amostras queimadas a 1170 °C

A Figura 7.20 apresenta as micrografias da superfície de fratura das placas queimadas a 1170 °C.

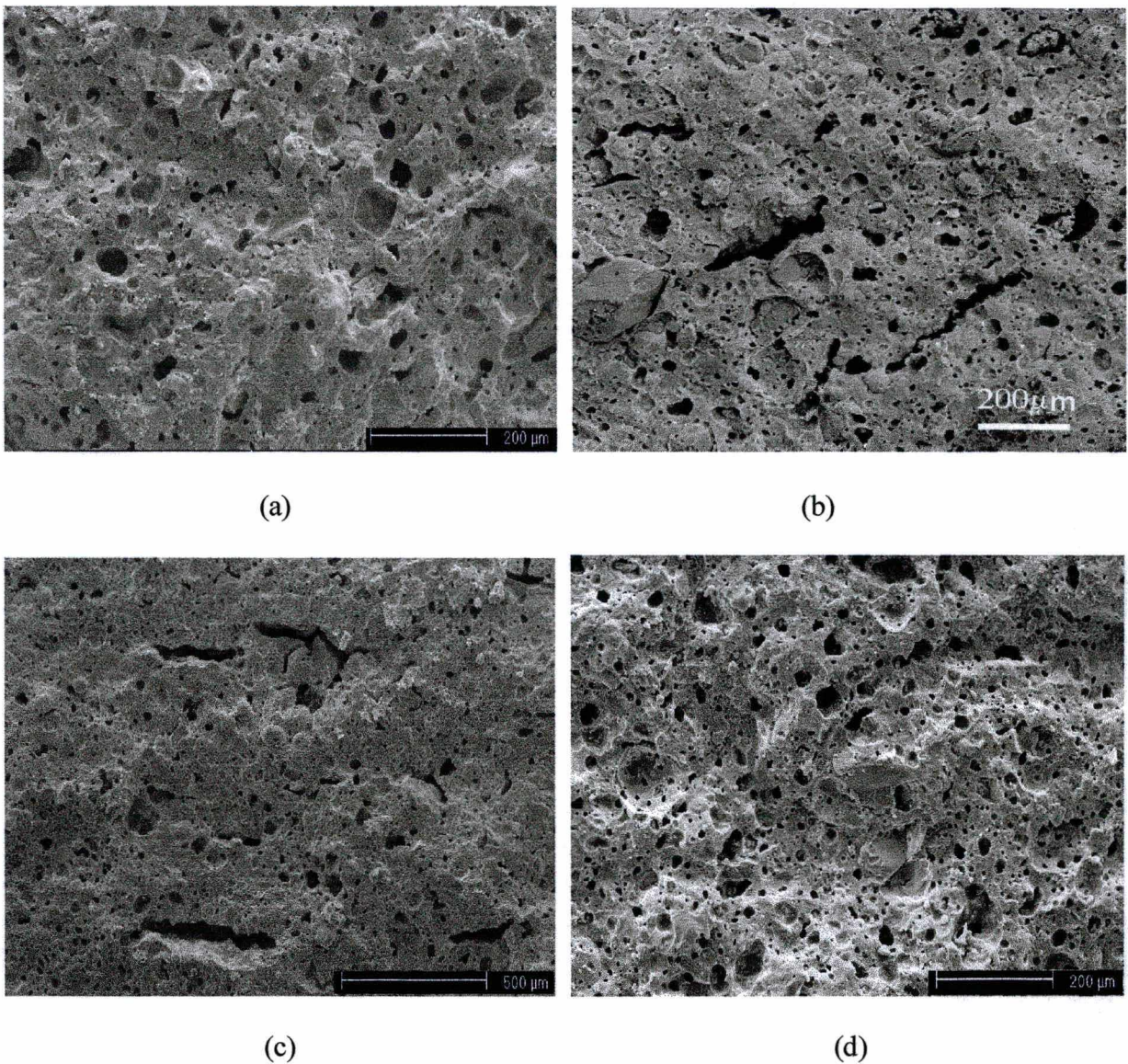


Figura 7.20 – Micrografias das superfícies de fratura das placas queimadas a 1170 °C, obtidas com massas submetidas às velocidades de: (a) 30 rpm; (b) 70 rpm; (c) 80 rpm; (d) 90 rpm.

Da análise microestrutural devem ser destacados alguns pontos importantes. Um deles é a presença de poros com forma regular e distribuição uniforme através da matriz. Também foi observada a presença de canais de poros alongados, com um diâmetro médio de  $300 \mu\text{m}$ , perpendiculares à direção de aplicação da carga durante a conformação. A estrutura característica é obviamente causada pela atividade dos rolos, que influencia no deslizamento das camadas do material durante o processo de laminação, favorecendo o alongamento e direcionamento dos poros. Como a resistência à fratura pode ser associada ao tamanho de defeitos, pode-se afirmar que para promover um incremento nos valores dessa propriedade é fundamental o controle do processo para a redução no tamanho destes defeitos ou se possível a sua eliminação.



### 7.7 Cores apresentadas pelas placas após a queima

A cor de queima dos suportes cerâmicos é uma das propriedades mais empregadas para classificar os revestimentos. A cor dos suportes depende fundamentalmente do conteúdo de ferro presente nas matérias-primas. A presença do óxido de ferro divide as argilas em: argilas de cor branca apresentam conteúdo de ferro inferior a 3% em peso e argilas de queima vermelha, as quais possuem conteúdo de ferro superior a 3% em peso (BARBA et al. 1997). Conforme mostrado na Tabela 7.1, subcapítulo 7.1.1, a matéria-prima cerâmica utilizada neste trabalho apresenta conteúdo de ferro de aproximadamente 1,78% em peso, sendo esta classificada como argila de cor branca.

Como se pode observar na Figura 7.21, as placas queimadas a 1050 °C apresentam uma coloração avermelhada. A temperaturas mais elevadas, 1100 °C e 1150 °C, as placas apresentaram uma cor mais clara, provavelmente devido à presença de fases cristalinas estáveis, tais como a anortita, gelenita, que segundo BARBA et al. (1997), produzem um efeito opacificante, clareando a cor de queima das peças, modificando a cor vermelha para cores mais claras. As placas queimadas a 1170 °C apresentaram uma tonalidade verde. A cor apresentada pelas placas pode estar relacionada com a possibilidade do óxido de ferro começar a dissolver-se na fase vítrea formada, adquirindo uma tonalidade diferenciada.

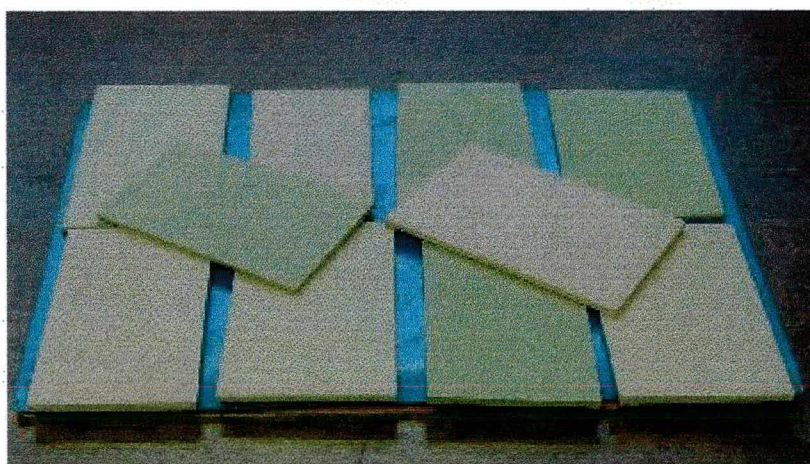


Figura 7.21 – Placas cerâmicas laminadas.



### **7.8 Projeto informacional e conceitual de um equipamento destinado à manufatura de placas cerâmicas pelo processo de laminação**

O objetivo deste trabalho foi produzir placas cerâmicas para revestimento utilizando o processo de conformação por rolos, aplicando-se o conceito de processamento visco-plástico durante o processamento. As massas cerâmicas foram misturadas em dois tipos de misturadores: misturador Haake e misturador planetário. Nesta etapa analisou-se o efeito da velocidade, do tempo e da temperatura de mistura sobre a uniformidade das massas. A avaliação das massas foi realizada de forma direta e indireta. A avaliação direta foi acompanhada no sistema de mistura Haake, através do monitoramento do torque. Após a etapa de mistura, as massas foram compactadas em um cilindro laminador e, posteriormente foram secas e queimadas. Na avaliação indireta foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas das placas após secagem e queima. A partir destas caracterizações, observou-se que as placas produzidas com as massas misturadas a frio, submetidas à velocidade de 90 rpm durante 60 min, apresentavam as melhores propriedades, o que pode estar relacionado com a melhor conformabilidade apresentada pelas massas. A capacidade de romper os aglomerados maiores, aliada ao aumento do tempo de mistura provavelmente possibilitou uma melhor homogeneização da massa, gerando uma peça com distribuição mais uniforme dos componentes e dos poros, apresentando menor quantidade e tamanho de defeitos através das placas, e conseqüentemente, melhor resistência. Em seguida, foram preparadas placas cerâmicas laminadas, apresentando espessura de 3,0 e 5,0 mm e obtidas com as massas cerâmicas preparadas no misturador planetário, e placas cerâmicas prensadas. As placas cerâmicas laminadas, apresentando espessura de 5,0 mm, mostraram valores de resistência à flexão similares aos obtidos para as placas prensadas, enquanto que, as placas laminadas de menor espessura apresentaram maiores valores de resistência à flexão. As placas prensadas apresentaram melhor estabilidade dimensional. Na análise da superfície de fratura das placas laminadas, observou-se a ramificação de trincas, presença de canais de poros alongados e trincas ao redor das partículas de quartzo. Os resultados confirmam que através do processo de laminação é possível obter placas cerâmicas para revestimento de parede apresentando espessura mais finas que as placas produzidas pelos métodos convencionais, sem comprometimento da qualidade dos produtos. As experiências advindas do trabalho realizado

forneceram informações e parâmetros necessários para o desenvolvimento do projeto informacional e conceitual de um equipamento destinado à confecção de placas cerâmicas pelo processo de laminação.

Diante dos resultados obtidos com os equipamentos utilizados ao longo desta pesquisa é possível estabelecer, de forma básica, o projeto informacional e conceitual de um equipamento destinado à confecção de placas cerâmicas pelo processo de laminação.

Sob este aspecto o projeto informacional corresponde a uma série de atividades executadas pelo projetista destinadas a esclarecer o problema em estudo visando obter as especificações de projeto, ou seja, o roteiro de projeto para o desenvolvimento da demanda inicial.

Por sua vez o projeto conceitual corresponde, também, a uma série de atividades a serem executadas pelo projetista visando obter as concepções de projeto a partir das especificações estabelecidas no projeto informacional, ou seja, obter as representações gráficas e/ou escritas que auxiliam o projetista a visualizar a criação do equipamento em estudo.

Sob este enfoque o projeto informacional tem início a partir do levantamento das necessidades dos clientes do projeto, isto é, do levantamento das necessidades a serem atendidas no desenvolvimento de um laminador de placas cerâmicas, culminando com as especificações de projeto para o desenvolvimento do mesmo. Para maiores esclarecimentos ver MARIBONDO (2000). Dentro deste contexto, as principais necessidades no desenvolvimento deste equipamento podem ser assim destacadas: obter placas com espessuras inferiores às obtidas pelos processos convencionais (prensagem e extrusão), com boa planaridade, com alta estabilidade dimensional, baixa absorção de água, com boa resistência mecânica e densidade homogênea.

A partir destas necessidades básicas, que representam a “voz do cliente do projeto”, é possível estabelecer os seguintes requisitos de projeto (“voz da engenharia”): Ver Tabela 7.7.



Tabela 7.7 - Requisitos de projeto para o desenvolvimento de um laminador de placas cerâmicas

Necessidade do cliente do projeto	Interpretação da equipe de projeto	Requisito de projeto
Obter placas com espessuras inferiores às obtidas pelos processos convencionais.	Estabelecer parâmetros que auxiliem o operador no processo de obtenção das placas cerâmicas.	Espessura da placa Abertura entre rolos Pressão dos rolos Quantidade de massa
Obter placas com boa planaridade	Obter placas sem empenamento, sem curvaturas ou defeitos que ocasionem estas curvaturas ou empenamentos.	Quantidade de massa Quantidade de água Quantidade de pó Quantidade de aditivo orgânico Pressão entre rolos Velocidade de aquecimento Temperatura
Obter placas com alta estabilidade dimensional	Produzir placas que não apresentem alterações dimensionais durante a etapa de queima.	Quantidade de aditivos de processamento Coeficientes de dilatação térmica das fases presentes Uniformidade da massa Pressão dos rolos Retração linear
Obter placas com baixa absorção de água	Produzir placas com baixa porosidade e distribuição uniforme dos poros.	Quantidade de água Uniformidade da massa Velocidade de aquecimento Temperatura
Obter placas com boa resistência mecânica	Definir a composição da massa e controlar todas as etapas de processamento.	Pressão dos rolos Uniformidade da massa Quantidade de massa Quantidade de água Quantidade de pó Velocidade dos rolos
Obter placas densas e homogêneas	Obter placas que apresentem baixa porosidade, distribuição uniforme dos poros e densidade homogênea.	Uniformidade da massa Pressão dos rolos Densidade

Por requisito de projeto entende-se toda necessidade filtrada pela equipe de projeto destinada a ser representada mediante um número e de uma unidade. Exemplo: Pressão dos rolos que neste

caso deve estar compreendida numa faixa entre 25 a 45 N/mm<sup>2</sup>. Estabelecidos os requisitos de projeto faz-se necessário especificar como eles serão contemplados no projeto em desenvolvimento. Para maiores esclarecimentos ver Tabela 7.8.

Tabela 7.8- Especificações de projeto para o desenvolvimento de um laminador de placas cerâmicas

Requisito de projeto	Unidade	Objetivo	Sensor	Saída indesejável	Especificação dos requisitos de projeto
Espessura da placa	mm	Espessura de 3 a 5 mm	Paquímetro	Placas com espessuras superiores a 5 mm	Esta espessura da placa depende do controle de vários fatores, entre eles destacam-se: o controle da quantidade de material que irá alimentar os rolos, a abertura entre rolos e a pressão exercida pelos mesmos.
Abertura dos rolos	mm	Espessura de 3 a 5 mm	Paquímetro	Aberturas superiores a 5 mm	A abertura dos rolos deve ser regulada através de um dispositivo destinado a fornecer a pressão necessária ao corpo cerâmico.
Pressão dos rolos	N/mm <sup>2</sup>	25 a 50 N/mm <sup>2</sup>	Tekscan Sensor F-scan	Placas com resistências indesejadas	A pressão dos rolos deve ser obtida mediante dispositivo que trabalhe simultaneamente com a vazão da massa cerâmica e o controle da abertura entre os rolos.
Velocidade dos rolos	rpm	2 a 30 rpm	Tacômetro	Placas com presença de vazios e baixa resistência.	A velocidade dos rolos deve ser controlada por meio de um dispositivo que possa liberar ou retardar o movimento dos mesmos.
Quantidade de água	ml	14 a 18 ml	Balança	Placas com empenamentos, alta retração linear e baixa resistência.	A quantidade de água utilizada no processo deve ser regulada por meio de um dispositivo que possa medir a quantidade de massa em peso utilizada no processo de confecção das placas.



Continuação da Tabela 7.8.

Requisito de projeto	Unidade	Objetivo	Sensor	Saída indesejável	Especificação dos requisitos de projeto
Quantidade de pó	g	150 a 200 gramas	Balança	Placas com baixa resistência, presença de trincas e baixa densidade.	A quantidade de pó utilizado no processo deve ser regulada por meio de um dispositivo que possa medir a quantidade de massa, em peso, utilizada no processo de confecção das placas cerâmicas.
Quantidade de aditivo orgânico	g	3,5 a 5 gramas	Balança	Placas com baixa resistência a verde, alta retração linear e absorção de água.	A quantidade de aditivo orgânico utilizado no processo deve ser regulada por meio de um dispositivo que possa medir a quantidade de massa, em peso, utilizada no processo de confecção das placas cerâmicas.
Retração linear	%	0,4 a 4,0%	Paquímetro	Medidas fora das especificações.	A retração linear deve ser controlada por meio de dispositivos que possam conferir as dimensões lineares das placas cerâmicas.
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,8 a 2,0 g/cm <sup>3</sup>	Picnômetro	Placas com baixa resistência mecânica	A densidade das placas cerâmicas deve ser controlada por meio de um dispositivo destinado a medir a porosidade das placas.
Velocidade de aquecimento	°C/min	10° a 15°C/min	Termopar e cronômetro	Placas empenadas, presença de defeitos internos	A velocidade de aquecimento deve ser controlada por meio de um dispositivo destinado a medir a temperatura e o tempo de aquecimento do ambiente onde as placas serão queimadas.
Temperatura	°C	1100° a 1150°C	Termopar	Placas com baixa resistência mecânica.	A velocidade de aquecimento deve ser controlada por meio de um dispositivo destinado a medir a temperatura dos fornos.

Continuação da Tabela 7.8.

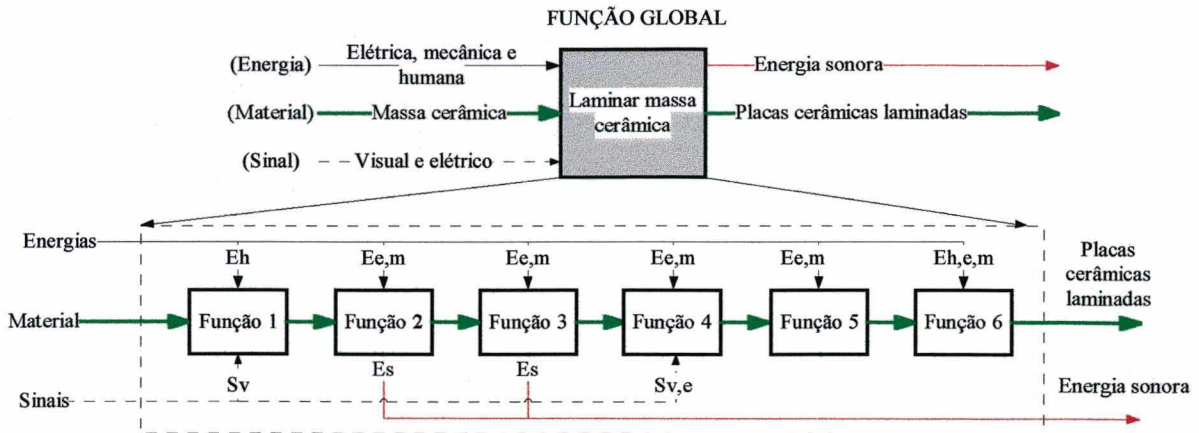
Requisito de projeto	Unidade	Objetivo	Sensor	Saída indesejável	Especificação dos requisitos de projeto
Uniformidade da massa	N.m	4 a 6 N.m	Reômetro	Placas com densidade não uniforme, baixa resistência e alta absorção de água.	A uniformidade da massa deve ser controlada por meio de um dispositivo destinado a medir o torque aplicado durante o processo de mistura da massa cerâmica.

De posse dessas especificações de projeto conclui-se o projeto informacional e passa-se ao projeto conceitual.

O projeto conceitual inicia-se com a abstração do problema de projeto, isto é, imagina-se o equipamento sem as suas formas físicas, trabalha-se apenas com as funções que este determinado equipamento deverá desempenhar para que sejam obtidas as placas cerâmicas a queimar e, chega-se ao final com as concepções de projeto que melhor atendem as especificações de projeto.

A abstração do problema de projeto é obtida mediante aplicação do método da síntese funcional. Segundo BACK (1983), uma síntese funcional deve ser entendida como *“as ações necessárias para formular, a partir de um problema verbalmente exposto, uma função geral de um sistema técnico, bem como as ações que serão necessárias para substituir a função geral formulada por estruturas funcionais parciais ou elementares”*.

Diante do exposto a síntese funcional para o problema em questão pode ser representada conforme Figura 7.22.



LEGENDA

- Função 1 - Alimentar sistema
- Função 2 - Movimentar massa cerâmica
- Função 3 - Alimentar rolos
- Função 4 - Compactar massa cerâmica
- Função 5 - Transportar fitas cerâmicas
- Função 6 - Cortar placas cerâmicas

Figura 7.22. Síntese funcional do laminador de placas cerâmicas.

Estabelecida a síntese funcional do equipamento em estudo passa-se a apresentar os princípios de solução que contemplam as funções apresentadas na Figura 7.22. Estes princípios de solução foram estabelecidos a partir de uma pesquisa na literatura técnica especializada e no laboratório onde foi desenvolvido o trabalho envolvendo máquinas e equipamentos para laminação de produtos industriais. Como resultado desta pesquisa apresentam-se os seguintes princípios de solução: vide Figuras 7.23, 7.24, 7.25, 7.26, 7.27 e 7.28.

Princípios de solução			
<b>Função 1:</b> Alimentar sistema	Por gravidade	Por esteira transportadora	Por rosca transportadora

Figura 7.23 - Princípios de solução para a função alimentar sistema.



<b>Princípios de solução</b>			
<b>Função 2:</b> Movimentar massa cerâmica	Por gravidade	Por gravidade e rosca transportadora	Por rosca transportadora

Figura 7.24 - Princípios de solução para a função movimentar massa cerâmica.

<b>Princípios de solução</b>	
<b>Função 3:</b> Alimentar rolos	Por gravidade
	Por rosca transportadora

Figura 7.25 - Princípios de solução para a função alimentar rolos.

<b>Princípios de solução</b>	
<b>Função 4:</b> Compactar massa cerâmica	Por um par de rolos laminadores
	Por dois pares de rolos laminadores

Figura 7.26 - Princípios de solução para a função compactar massa cerâmica.

<b>Princípios de solução</b>	
<b>Função 5:</b> Transportar fitas cerâmicas	Por esteira transportadora
	Por meio de roletes

Figura 7.27 - Princípios de solução para a função transportar fitas cerâmicas.



	Princípios de solução	
Função 6: Cortar placas cerâmicas	Manualmente	Automaticamente

Figura 7.28 - Princípios de solução para a função transportar fitas cerâmicas.

Concluída esta tarefa, passou-se a estabelecer as concepções de projeto que podem satisfazer a demanda inicial, isto é, a compor o projeto que atendem as especificações de projeto, na qual visa a construção de um equipamento destinado a laminação de placas cerâmicas. Para tanto, se fez uso da matriz morfológica apresentada na Figura 7.29.

		Princípios de solução		
Funções parciais/elementares				
<b>FUNÇÃO GLOBAL</b>  <b>Laminar massas cerâmicas</b>	<b>Função 1:</b> Alimentar sistema	Por gravidade	Por esteira transportadora	Por rosca transportadora
	<b>Função 2:</b> Movimentar massa cerâmica	Por gravidade	Por gravidade e rosca transportadora	Por rosca transportadora
	<b>Função 3:</b> Alimentar rolos	Por gravidade	Por rosca transportadora	
	<b>Função 4:</b> Compactar massa cerâmica	Por um par de rolos laminadores	Por dois pares de rolos laminadores	
	<b>Função 5:</b> Transportar fitas cerâmicas	Por esteira transportadora	Por meio de roletes	
	<b>Função 6:</b> Cortar placas cerâmicas	Manualmente	Automaticamente	

Figura 7.29 - Matriz morfológica do equipamento destinado a laminar massas cerâmicas.

Como resultado foi selecionada a seguinte concepção de projeto apresentada na Figura 7.30.



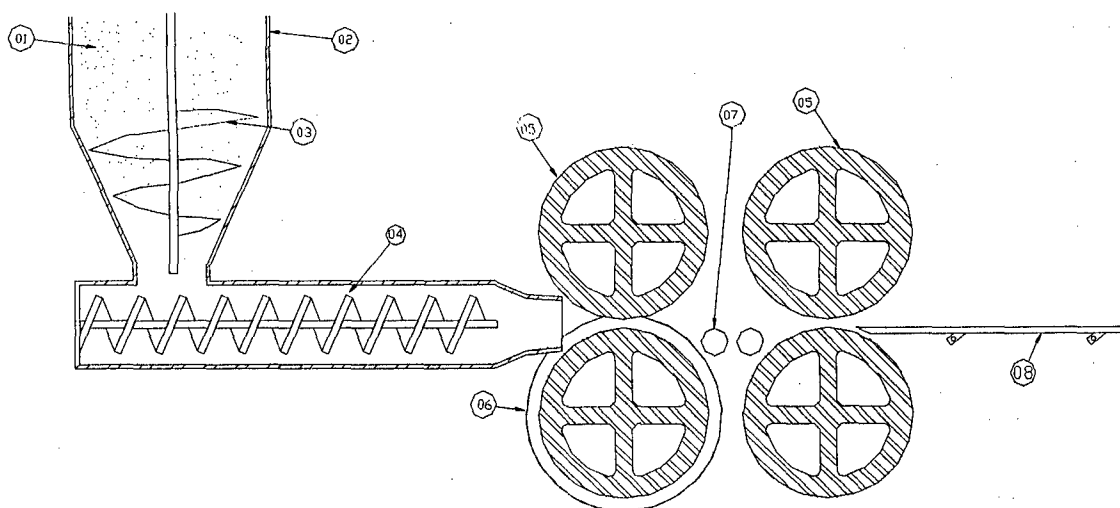
	<b>Funções parciais/elementares</b>	<b>CONCEPÇÃO ESCOLHIDA</b>
<b>FUNÇÃO GLOBAL</b>  <b>Laminar massas cerâmicas</b>	<b>Função 1:</b> Alimentar sistema	Por gravidade
	<b>Função 2:</b> Movimentar massa cerâmica	Por rosca transportadora
	<b>Função 3:</b> Alimentar rolos	Por rosca transportadora
	<b>Função 4:</b> Compactar massa cerâmica	Por dois pares de rolos laminadores
	<b>Função 5:</b> Transportar fitas cerâmicas	Por esteira transportadora
	<b>Função 6:</b> Cortar placas cerâmicas	Manualmente

Figura 7.30 - Concepção de projeto escolhida para o laminador de massas cerâmicas.

Para maiores esclarecimentos sobre esta concepção de projeto, apresenta-se na Figura 7.31, o croqui da mesma. O laminador é destinado a produção em escala de laboratório. O mesmo é constituído dos seguintes elementos, a saber: um sistema de alimentação por gravidade, uma rosca transportadora destinada a movimentar a massa cerâmica do alimentador até os rolos de laminação, onde tais rolos são dispostos em pares, em série, destinados a conformar a massa cerâmica, uma esteira transportadora destinada a conduzir a fita cerâmica para fora do equipamento, que será cortada por meio de ferramentas manuais em placas cerâmicas.

A massa cerâmica a ser utilizada neste equipamento é confeccionada em um equipamento à parte. A unidade de alimentação será equipada com um agitador, o qual terá a função de facilitar o

escoamento da massa cerâmica até a rosca transportadora. A utilização dos dois pares de rolos se deu em função das experiências desenvolvidas em laboratório, nas quais pode-se comprovar um significativo aumento das propriedades do produto com o aumento da pressão de laminação a partir da utilização dos mesmos. Um aspecto importante a ser considerado durante o processo de laminação é que os rolos devem possuir flanges destinados a evitar a perda de material. Outro aspecto importante diz respeito à segurança operacional, ou seja, o equipamento deverá possuir um elemento de segurança destinado a evitar ou amenizar os perigos existentes neste processo de laminação.



01 P6

02 Alimentador

03 Agitador

04 Fuso Transportador

05 Rolos Laminadores

06 Flange

07 Rolos Transportadores

08 Guia

Figura 7.31. Croqui da concepção de projeto escolhida do laminador de placas cerâmicas.

## Capítulo VIII

### 8. Conclusões e Sugestões

O propósito deste capítulo é apresentar as conclusões e as sugestões para futuros trabalhos relacionados ao objetivo da Tese (domínio da tecnologia de fabricação de placas cerâmicas, utilizando o conceito de mistura viscoplástica, empregando o processo de conformação por rolos).

Sob este enfoque, apresenta-se nos tópicos que se seguem as principais conclusões e sugestões do presente trabalho.

O estudo realizado no LabMat-UFSC tem demonstrado que é possível obter placas cerâmicas para revestimento de parede através do processo de laminação. Os parâmetros de mistura tais como velocidade e tempo foram decisivos sobre a uniformidade da massa. As placas produzidas com as massas submetidas às maiores velocidades (80 e 90 rpm) e maior tempo de mistura (60 minutos), apresentaram as melhores propriedades físicas e mecânicas (resistência à flexão na faixa de 22,0 a 38,0 N/mm<sup>2</sup>, retração linear de 0,44 a 4,7 % e absorção de água de 0,4 a 13,0 %), ficando comprovado a importância da aplicação do processamento viscoplástico para a produção de peças com menor quantidade de defeitos e melhores propriedades.

O uso de diferentes tipos de misturadores interferiu no processo de mistura. As placas produzidas com as massas misturadas no sistema Haake apresentaram melhores propriedades quando comparadas com as placas obtidas com as massas preparadas no misturador planetário.

O processo de mistura afeta as propriedades do produto final, pois pequenas variações nos parâmetros do processo produziram mudanças nas propriedades físicas e mecânicas das placas.

Para o aditivo orgânico utilizado no trabalho (amido) o aumento da temperatura de mistura não resultou em melhoria nas propriedades da massa, já que ocorre a gelatinização do composto orgânico com o aquecimento acima de 45 °C.

O monitoramento do torque é fundamental para o controle do processo de mistura, pois fornece informações a respeito da influência dos parâmetros de mistura sobre a uniformidade da massa.

As placas obtidas pelo processo de laminação apresentaram propriedades físicas e mecânicas comparáveis às produzidas por processos convencionais.

Na análise da superfície de fratura das placas ficou bastante evidenciada a presença de trincas ao redor das partículas de quartzo, que representam defeitos para início de fratura das peças cerâmicas. A superfície de fratura das placas laminadas revelou também a presença de defeitos aciculares com diâmetro médio de até 300 $\mu$ m, o que sugere a necessidade de um melhor controle do processo de conformação.

Os conhecimentos adquiridos durante a realização do trabalho forneceram informações e parâmetros necessário para a elaboração do projeto informacional e conceitual de um equipamento destinado à confecção de placas cerâmicas pelo processo de laminação.

A laminação de placas cerâmicas representa, por fim, uma técnica de conformação promissora na fabricação de placas cerâmicas. A principal característica desta técnica é a produção de placas com espessura mais fina quando comparadas com as produzidas pelos processos convencionais, sem que haja comprometimento das propriedades do produto. A laminação é um processo de fabricação contínuo, enquanto no estado da arte a prensagem de placas é um processo intermitente. Além disso, este processo permite a obtenção de placas de maiores tamanhos sem consumo adicional de energia.

## Sugestões para futuros trabalhos

Determinar as propriedades reológicas da massa cerâmica utilizada no processo de laminação.

Variar o teor dos aditivos de processamento e verificar a influência destes sobre: os processos de mistura e de conformação, propriedades físicas e mecânicas das placas.

Estudar outras condições de mistura (velocidade acima de 90 rpm, quantidade de material), pois a uniformidade da massa depende fortemente dessas condições.

Verificar a interação entre as características do sólido e do misturador.

Avaliar possíveis alterações nas propriedades das placas, mediante presença de um dispositivo para retirar o ar presente nas massas.

Avaliar possíveis alterações nas propriedades das placas cerâmicas com o aumento da velocidade de laminação.

Fazer um estudo comparativo entre as propriedades apresentadas pelas placas cerâmicas obtidas pelos processos de laminação e extrusão.

Utilizar o pó sem estar atomizado para reduzir o tempo de mistura e minimizar gasto de energia.

## Referências Bibliográficas

ALVES, W.A. , BALDO, J.B. O Potencial de Utilização de um Resíduo Argiloso na Fabricação de Revestimento Cerâmico. Parte I, Caracterização. **Cerâmica Industrial**, 2 (5/6), 38-40, 1997.

AMORÓS, J.L., FELÍU,C., GINÉS,F., AGRAMUNT, J.V. Mechanical Strength and Microstructure of Green Ceramic Bodies. **Qualicer**, 149, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Placas Cerâmicas para Revestimento – Especificações e Métodos de ensaio. NBR 13818, 1997.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS. ANFACER Apoiando a Cerâmica Brasileira. 2001. Disponível em: < [www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br) >. Acesso em 24/10/2001.

AVGUSTINIK, A.I. **Cerámica**. 2ª edição, Ed. Reverté, Barcelona,1983.

BACK, N. **Metodologia de Projeto de Produtos Industriais**. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.

BALZEREIT, J., RYMON-LIPINSKI, T., RASS, I. Roll-Pressing : A New Variation for Shaping Tiles. **Journal Info Ceramic Forum International**, 75 (3), 111-114, 1998.

BARBA, A., BELTRÁN,V., FELIU,C., GARCÍA,J., GINÉS, F., SÁNCHEZ, E., SANZ, V. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. AICE, Castellón, 1997.

BENBOW, J., BRIDGWATER, J. **Paste Flow and Extrusion**. Oxford University Press Inc, New York, 1993.

BORTZMEYER, D., LANGGUTH, G., ORANGE, G. Fracture Mechanics of Green Products. **Journal of the European Ceramic Society**, 9-16, 1993.



BOSE, A. The Technology and Commercial Status of Powder Injection Molding. *JOM*, 26-30, August, 1995.

CHIARA, G. D., BORRONI M., CHIARA, A D. A Tecnologia do Processo de Produção na Indústria de Cerâmica Vermelha. Apostila do Curso de Formação para Profissionais da Indústria de Cerâmica Vermelha, Florianópolis, 2000.

DAVIDGE, R.W. **Mechanical Behaviour of Ceramics**. Alden Press, Oxford, 1979

DABAK, T., YUCEL, O. Shear Viscosity Behavior of Highly Concentrated Suspensions at Low and High Shear-Rates. *Rheologica Acta*, 25, 527-533, 1986.

DONOVAN, J. W. Phase Transitions of the Starch-Water System. *Biopolymers*, 18, 263-275, 1979.

GERMAN, R.M. **Particle Packing Characteristics**. 1. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1989.

GERMAN, R.M. **Powder Injection Molding**. 1. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1990.

GOERENZ, E., RYMON-LIPINSKI T. **European Patent 0 497 151 B1**, 1996.

HYATT, T. P. Electronics: Tape Casting, Roll Compaction. *The American Ceramic Society Bulletin*. 74 (10), 56-59, 1995.

HOGG, R. Grinding and Mixing of Nonmetallic Powders. *Ceramic Bulletin*, 60, 2, 1981.

HOSENEY, R.C. **Principles of Cereal Science and Technol.** American Association of Cereal Chemistry Inc., St. Paul, Minnesota, USA, 1986.

ISO 13006.2. **Ceramic Tile – Definitions, Classification, Characteristics and Marking**. 1995.

KINGERY, W.D. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. John Wiley and Sons, 1976.

JOHANSON, J. R. Feeding Roll Presses For Stable Roll Operation. **Proceedings of the 18 Biennial Conference**, 209-227, 1984.

LEMOS, A., VIVONA, D. Visão Estratégica do Setor de Revestimentos Cerâmicos, Mercadológica e Tecnológica, em Busca da Consolidação da Competitividade Internacional. **Cerâmica Industrial**, 2 (3/4), 10-18, 1997.

LIDDLE, J. **Viscous Plastic Processing**. 1998. Disponível em: < [www.ceram.co.uk](http://www.ceram.co.uk) >. Acesso em 26/06/1998.

LIN, Y., MESSER, P.F. Mixing Prior to Calcination. **Br. Ceram. Trans**, 86, 85-90, 1987.

LUKASIEWICZ, S. J. Granulation and Spray Drying. **Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook**. ASM International, 1991.

MARIBONDO, J.F., BACK, N., FORCELINI, F.A. **Metodologia de Projeto de Sistemas Modulares**. Publicação interna no NeDIP, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

MARIBONDO, J.F. **Desenvolvimento de uma Metodologia de Projeto de Sistemas Modulares, aplicada a Unidade de Processamento de Resíduos Sólidos Domiciliares**, Florianópolis, SC, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

MARINO, L.F.B., BOSCHI, A.O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos, Parte III: Efeitos da Adição de Calcita. **Cerâmica Industrial**, 3 (4/6), 18-23, 1998.

MENEGAZZO, A.P., SOARES, C.S., VARGAS, D.D.T. **Ensaio para Certificação de Revestimentos Cerâmicos Segundo Norma NBR 13818**. Centro Cerâmico Brasileiro, 1999.

METZNER, A.B. Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids. **Journal of Rheology**, 29 (6), 739-775, 1985.

MISTLER, R. E. Tape Casting. **Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook**. ASM International, 1991.

MOTTA, J. F. M., CABRAL JUNIOR M., TANNOL. C. Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafios ao Setor Produtivo. **Cerâmica Industrial**, 3 (4-6), 30-38, 1998.

MUSSOLINI, S.M. **Caracterização e Controle do Defeito Ocasionado pelo Uso do Fonolito em Massas para Revestimentos**. Florianópolis, SC, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.

MUTSUDDY, B.C., FORD, R.G., **Ceramic Injection Molding**. Chapman & Hall, London, 1995.

NEGRE, F., SANCHEZ, E. Avanços no Processamento de Pós Atomizados para a Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 3 (1/2), 22-28, 1998.

ONODA Jr., G.Y. **Ceramic Processing Before Firing**. Wiley, New York, 1978.

PAPARGYRIS, A.D., COOKE, R.D. Structure and Mechanical Properties of Kaolin based ceramics. **British Ceramic Transactions**, 95 (3), 1996.

PENNISI, L. The Firing Process. **Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook**, ASM International, 1991.

QUINN, G. D. Strength and Proof Testing. **Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook**, ASM International, 1991.

QUINTEIRO, E. **Efeito das Características de Pós Granulados sobre o Processamento e Qualidade de Revestimentos Cerâmicos**. São Carlos, SP, 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

RAGAN, R.C. Method for Continuous Manufacture of Ceramic Sheathing. **United States Patent Office 3.097.929**, July, 1963.

RAGAN, R.C. Method for Continuous Manufacture of Ceramic Sheets. **United States Patent Office 3.007.222**, Nov, 1961.

REED, J.S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**. 2. ed. Wiley- Interscience, New York, 1995.

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**. Marcel Dekker, New York, 1992.

RYMON-LIPINSKI, T., GEBHARDT, F. Roll-Pressing of Ceramic Bodies. **Journal Info Ceramic Forum International**, 71 (8), 467-469, 1994.

SANDOVAL, F., IBÁÑEZ, A. Discusión sobre la Influencia de la Porosidad en la Resistencia Mecánica de las Baldosas Cerámicas. **Cerámica y Vidrio**, 39 (2), 255-258, 2000.

SAUNDERS Jr, C.S. Shaping the Future with Viscous Plastic Processing. **Ceramic Industry**, 35-37, 1989.

SHAW, J.H., BEST, S.M., BONFIELD, W., MARSH, A., COTTON, J. Study of the Application of Viscous Plastic Processing to Hydroxyapatite. **Journal of Materials Science Letters**, 1055-1057, 1995.

SMALL, G.J. Improved Business Performance through Advanced Technology. **Interceram**, 44 (3), 1995.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Edgard Blucher, São Paulo, 1992.

SUPATI, R., LOH, N.H., KHOR, K.A, TOR, S.B. Mixing and Characterization of Feedstock for Powder Injection Molding. **Materials Letters**, 109-114, 2000.

THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1993.

VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. Edgard Blucher/ Ed. da USP, São Paulo, 1973.

VARNER, J.R. Descriptive Fractography. **Ceramics and Glasses**, ASM International, 1991.

WILLIAMSON, W.O. Strength of Dried Clay – A Review. **Ceramic Bulletin**, 50 (7), 620– 625, 1971.

WILLIAMSON, W.O. Dimension Changes and Microstructure of Unfired Clay Products. **Interceram**, 17 (3), 199-204, 1968.