

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE PORCELANAS BRANDAS DE QUEIMA
RÁPIDA**

**Tese submetida à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química**

ADRIANO MICHAEL BERNARDIN

Florianópolis, dezembro de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE PORCELANAS BRANDAS DE QUEIMA RÁPIDA

ADRIANO MICHAEL BERNARDIN

Especialidade: Materiais Particulados. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Prof Dr. Ing. Humberto Gracher Riella (Orientador)

Prof. Dr. Agenor Fúrigo Júnior (Coordenador)

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Eng. Cláudia Terezinha Kniess (SENAI/SC)

Prof^a. Dr^a. Elita Fontenele Urano de Carvalho (IPEN)

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri (EQA/UFSC)

Prof. Dr. Eng. Elídio Angioletto (UNESC)

Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella (EQA/UFSC)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Ing. Humberto Gracher Riella e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À Dr^a Eng^a Cláudia Terezinha Kniess, à M.Eng^a Kênia Warmling Milanez e à Dr^a Eng^a Marilena Valadares Folgueras, pelo auxílio na preparação das amostras.

A Ivens Wagner de Abreu Júnior, Dyego Broering Reis, Misleine A. de Castro e Patrícia Bodanese Prates, do Laboratório de Materiais, do Departamento de Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Santa Catarina, pelo auxílio nas análises de microdureza, difração de raios X e microscopia eletrônica.

Ao Dr. José Manoel dos Reis Neto, à Franciele Pereira Silva e ao Rodrigo Secchi, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, da Universidade Federal do Paraná, pelo inestimável auxílio nas difrações de raios X.

À Dr^a Eng^a Carla Schwenberg Ten Caten, ao Dr. Eng. José Luiz Duarte Ribeiro e especialmente à Dr^a Eng^a Giovana Savitri Pasa, do Departamento de Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo inestimável auxílio no planejamento experimental desta tese e interpretação dos resultados.

Aos meus pais, Antônio Selso e Viria Alice

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | Histórico..... | 1 |
| 1.2 | Desenvolvimento cerâmico..... | 4 |
| 1.3 | Objetivos..... | 6 |
| 1.4 | Justificativa..... | 6 |
| 1.5 | Limitações..... | 8 |
| 1.6 | Organização do trabalho..... | 8 |
| 2. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 10 |
| 2.1 | Estrutura e propriedade dos silicatos..... | 10 |
| 2.2 | Argilominerais mais utilizados na indústria cerâmica..... | 11 |
| 2.2.1 | Caulinita..... | 13 |
| 2.2.2 | Talco e Pirofilita..... | 15 |
| 2.2.3 | Sílica..... | 16 |
| 2.2.4 | Feldspatos..... | 18 |
| 2.3 | Propriedades de sinterização de alguns silicatos..... | 20 |
| 2.4 | Desenvolvimento da microestrutura dos materiais cerâmicos..... | 29 |
| 2.4.1 | Equilíbrio de fases..... | 29 |
| 2.4.2 | O sistema $Al_2O_3-SiO_2$ | 31 |
| 2.4.3 | O sistema $MgO.Al_2O_3.SiO_2$ | 31 |
| 2.5 | Transformação de fases..... | 33 |
| 2.5.1 | Transformação por nucleação e crescimento..... | 34 |
| 2.5.2 | Decomposição Espinoidal..... | 35 |
| 2.6 | Reações entre sólidos: Interdifusão entre sólidos..... | 37 |
| 2.6.1 | Reações a partir de pós..... | 38 |
| 2.7 | Sinterização em estado sólido..... | 41 |
| 2.7.1 | Força motriz para a densificação..... | 42 |
| 2.7.2 | Processos de estado sólido..... | 45 |
| 2.7.3 | Sinterização com presença de líquido reativo..... | 49 |
| 2.8 | Características da microestrutura de materiais cerâmicos..... | 50 |
| 2.9 | Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos..... | 52 |
| 2.9.1 | Processos de fratura..... | 52 |
| 2.9.2 | Efeitos da microestrutura..... | 53 |
| 2.10 | Estado da arte em porcelanas..... | 55 |
| 2.10.1 | Matérias-primas..... | 58 |
| 2.10.2 | Processamento..... | 62 |
| 2.10.3 | Queima (ou cocção)..... | 66 |
| 2.11 | Tipos de porcelana..... | 72 |
| 2.12 | Planejamento experimental por misturas..... | 74 |
| 2.12.1 | Planejamentos experimentais específicos para misturas..... | 77 |
| 2.12.2 | Investigando toda a região <i>simplex</i> | 77 |
| 2.12.3 | Investigando sub-regiões do <i>simplex</i> : pseudocomponentes e variáveis independentes..... | 79 |
| 2.12.4 | O uso de pseudocomponentes..... | 80 |
| 2.12.5 | O uso de variáveis independentes..... | 82 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 2.12.6 | Transformação de variáveis independentes para as variáveis dependentes originais (transformação inversa)..... | 87 |
| 2.12.7 | A metodologia de superfície de resposta..... | 88 |
| 2.12.8 | Planejamentos padrão para ajuste de superfícies de resposta | 89 |
| 2.12.9 | Modelagem da superfície de resposta | 90 |
| 2.12.10 | Modelos polinomiais padrão | 91 |
| 2.12.11 | Regressão múltipla | 92 |
| 2.12.12 | Análise de variância | 92 |
| 2.12.13 | Significância estatística da regressão..... | 96 |
| 2.12.14 | Verificação da adequação do modelo: Estimativa R^2 | 96 |
| 3. | MATERIAIS E MÉTODOS | 98 |
| 3.1 | Planejamento experimental | 98 |
| 3.2 | Matriz experimental para uma mistura contendo quatro componentes.... | 99 |
| 3.3 | Matérias-primas utilizadas | 106 |
| 3.4 | Preparação dos corpos-de-prova | 107 |
| 3.4.1 | Mistura das formulações..... | 107 |
| 3.4.2 | Determinação da distribuição de tamanhos de partículas | 108 |
| 3.4.3 | Análise térmica..... | 109 |
| 3.4.4 | Compactação | 109 |
| 3.4.5 | Determinação da temperatura de densificação | 109 |
| 3.4.6 | Tratamentos térmicos..... | 110 |
| 3.5 | Caracterização microestrutural | 110 |
| 3.5.1 | Determinação da porosidade..... | 111 |
| 3.5.2 | Microdureza Vickers | 111 |
| 3.5.3 | Análise de fases | 112 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 113 |
| 4.1 | Caracterização das formulações | 113 |
| 4.1.1 | Distribuição de tamanho de partículas | 113 |
| 4.1.2 | Análise térmica..... | 115 |
| 4.2 | Temperatura de máxima densificação | 118 |
| 4.3 | Porosidade..... | 125 |
| 4.4 | Análise de fases | 134 |
| 4.5 | Microdureza..... | 147 |
| 4.6 | Evolução microestrutural de porcelanas..... | 160 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 167 |
| 5.1 | Sugestões para futuros trabalhos..... | 169 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação esquemática mostrando uma folha octaédrica de alumina em uma caulinita (BARAK e NATER, 2003) | 12 |
| Figura 2. Representação esquemática mostrando uma folha tetraédrica de sílica em uma caulinita (BARAK e NATER, 2003) | 12 |
| Figura 3. Caulinita: (a) estrutura de uma camada (BARAK e NATER, 2003) e (b) partículas de forma hexagonal (SOUZA SANTOS, 1992) | 14 |
| Figura 4. (a) Micrografia de um talco de Castro, PR (SOUZA SANTOS, 1992); (b) estrutura de um talco (KLEIN e HURLBUT, 2002) | 15 |
| Figura 5. Estruturas de alguns polimorfos de SiO ₂ ; (a) quartzo α; (b) cristobalita β (BARAK e NATER, 2003)..... | 17 |
| Figura 6. (a) Microestrutura de um feldspato ortoclásico (57,3% em massa) (KLEIN e HURLBUT, 2002); (b) estrutura da albita (BARAK e NATER, 2003) | 19 |
| Figura 7. Análise térmica para caracterização de diferentes tipos de caulim (POST e WINKLER, 1993) | 22 |
| Figura 8. Análise térmica de talco contendo impurezas de clorita e carbonatos (POST e WINKLER, 1993)..... | 24 |
| Figura 9. (a) Réplica de cristais de mulita (SOUZA SANTOS, 1992); (b) cristais de mulita em uma matriz de sílica formados por aquecimento de caulinita (KINGERY et al., 1976) | 26 |
| Figura 10. Diagramas de fase esquemáticos para (a) sistema albita-ortoclásio e (b) sistema mica-paragonita (KLEIN e HURLBUT, 2002)..... | 28 |
| Figura 11. Sistema binário Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (KINGERY et al., 1976)..... | 31 |
| Figura 12. Sistema ternário MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (KINGERY et al., 1976)..... | 32 |
| Figura 13. Avaliação esquemática dos perfis de concentração por (a) decomposição espinoidal e (b) nucleação e crescimento (KINGERY et al., 1976) | 34 |
| Figura 14. Curvas de energia livre de Gibbs versus concentração para dois líquidos imiscíveis (KINGERY et al., 1976) | 36 |
| Figura 15. Alterações na forma do poro durante sinterização (KINGERY et al., 1976) | 41 |
| Figura 16. Estágios iniciais de sinterização por evaporação-condensação (PRADO et al., 2004) | 43 |

| | |
|---|-----|
| Figura 17. Caminhos alternativos para transporte de matéria durante os estágios iniciais de sinterização: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica a partir da superfície; (3) transporte de vapor; (4) difusão em contorno de grão; (5) difusão volumétrica a partir de contorno de grão; (6) difusão volumétrica a partir de discordâncias (KINGERY et al., 1976) | 45 |
| Figura 18. Estrutura porosa encontrada em porcelana japonesa sinterizada a alta temperatura (não atacado) (KINGERY et al., 1976) | 51 |
| Figura 19. Tensões no vidrado e no substrato após resfriamento e sob flexão aplicada | 54 |
| Figura 20. Grãos de quartzo com cristobalita formada na superfície (atacado 20 min, 100°C, 50% NaOH, réplica de sílica) (KINGERY et al., 1976) | 55 |
| Figura 21. Diagrama triaxial para os principais tipos de porcelana em função das matérias-primas de partida | 74 |
| Figura 22. Espaço experimental para misturas de (a) dois, (b) três e (c) quatro componentes (NUNES, 1998) | 75 |
| Figura 23. Exemplos de espaço experimental para misturas (a) de 3 componentes, com limites inferiores em x_2 e x_3 ; (b) de 4 componentes, com limite superior para um e inferior para outro e (c) de 3 componentes, com limites inferiores e superiores para todos (NUNES, 1998) | 76 |
| Figura 24. Exemplos de projetos (a) $\{3,2\}$ -simplex e (b) centróide simplex para uma mistura de 3 componentes (NUNES, 1998)..... | 78 |
| Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho de partículas (DTP) para as 9 formulações do espaço experimental; distribuição acumulada | 114 |
| Figura 26. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas (DTP) para as 9 formulações do espaço experimental; densidades de distribuição | 114 |
| Figura 27. Curvas de análise térmica para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de aquecimento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 700°C e 1.250°C | 116 |
| Figura 28. Curvas de análise térmica para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de resfriamento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 1.250°C e 600°C | 117 |

| | |
|--|-----|
| Figura 29. Curvas de dilatométria para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de aquecimento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 900°C e 1.250°C | 119 |
| Figura 30. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: temperatura de máxima densificação | 122 |
| Figura 31. Superfícies de resposta para a temperatura de máxima densificação (modelo de regressão linear múltipla)..... | 123 |
| Figura 33. Micrografias das amostras para as formulações F1 a F9, respectivamente, a 1.200°C de tratamento no aquecimento (MEV, aumentos de 100×)..... | 127 |
| Figura 32. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: porosidade a 750°C no resfriamento | 128 |
| Figura 34. Superfícies de resposta para a porosidade a 750°C no resfriamento (modelo de regressão linear múltipla)..... | 129 |
| Figura 35. Micrografias das amostras para as formulações F1 a F9, respectivamente, a 750°C de tratamento no resfriamento (MEV, aumentos de 100×)..... | 130 |
| Figura 36. Espectros de difração de raios X a 900°C (aquecimento)..... | 135 |
| Figura 37. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: fases formadas a 900°C no aquecimento | 136 |
| Figura 38. Superfícies de resposta para a formação de fases a 900°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla) | 137 |
| Figura 39. Espectros de difração de raios X a 1.100°C (aquecimento)..... | 138 |
| Figura 40. Espectros de difração de raios X a 1.200°C (aquecimento)..... | 139 |
| Figura 41. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: fases formadas a 1.200°C no aquecimento | 140 |
| Figura 42. Superfícies de resposta para a formação de fases a 1.200°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)..... | 141 |
| Figura 43. Espectros de difração de raios X a 750°C (resfriamento)..... | 142 |
| Figura 44. (a) Diagrama de fases para o sistema $\text{NaAlSiO}_4\cdot\text{SiO}_2$ (ACS, 1996); (b) diagrama de fases para o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\cdot\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (KLEIN e HURLBUT, 1989) | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figura 45. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 900°C no aquecimento | 149 |
| Figura 46. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 900°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)..... | 150 |
| Figura 47. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento | 153 |
| Figura 48. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)..... | 153 |
| Figura 49. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 750°C no resfriamento | 155 |
| Figura 50. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 750°C no resfriamento (modelo de regressão linear múltipla) | 156 |
| Figura 51. Micrografia da formulação F9 sinterizada a 1.200°C (MEV, aumento de 100×)..... | 161 |
| Figura 52. Calorimetria exploratória diferencial para a formulação F9, aquecimento | 162 |
| Figura 53. Calorimetria exploratória diferencial para a formulação F9, resfriamento..... | 164 |
| Figura 54. Micrografia da formulação F9 sinterizada a 750°C, resfriamento (MEV, aumento de 100×) | 165 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|-----|
| Tabela 1. Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear com dois parâmetros (BARROS NETO et al., 1995)..... | 95 |
| Tabela 2. Matriz experimental expressa em variáveis dependentes (x_i) | 100 |
| Tabela 3. Matriz experimental otimizada expressa em variáveis dependentes (x_i) (matriz dos valores reais de experimentação) | 100 |
| Tabela 4. Médias (x_{0i}) e semi-amplitudes (h_i) das faixas de variação das proporções dos componentes | 101 |
| Tabela 5. Matriz experimental expressa em variáveis intermediárias (v_i) (matriz normalizada dos componentes reais x_i) | 101 |
| Tabela 6. Matriz experimental expressa em variáveis independentes(w_i) | 105 |
| Tabela 7. Características físico-químicas das matérias-primas utilizadas..... | 106 |
| Tabela 8. Resultados da temperatura de máxima densificação mostrados na matriz experimental expressa em função das variáveis independentes w 's | 120 |
| Tabela 9. Análise de variância para a temperatura de máxima densificação | 121 |
| Tabela 10. Resultados da porosidade mostrados na matriz experimental expressa em função das variáveis independentes w 's para cada temperatura de tratamento | 125 |
| Tabela 11. Análise de variância para a porosidade a 1.200°C (aquecimento) .. | 126 |
| Tabela 12. Análise de variância para a porosidade a 750°C (resfriamento) | 128 |
| Tabela 13. Resultados mostrando as fases cristalinas formadas em função da temperatura de tratamento | 134 |
| Tabela 14. Análise de variância para as fases formadas a 900°C (aquecimento) | 135 |
| Tabela 15. Análise de variância para as fases formadas a 1.100°C (aquecimento) | 138 |
| Tabela 16. Análise de variância para as fases formadas a 1.200°C (aquecimento) | 140 |
| Tabela 17. Análise de variância para as fases formadas a 750°C (resfriamento) | 142 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 18. Resultados de microdureza Vickers (kgf/mm^2) mostrados na matriz experimental expressa em variáveis independentes w's em função da temperatura de tratamento | 148 |
| Tabela 19. Análise de variância para a microdureza Vickers a 900°C (aquecimento) | 149 |
| Tabela 20. Análise de variância para a microdureza Vickers a 1.100°C (aquecimento) | 151 |
| Tabela 21. Análise de variância para a microdureza Vickers a 1.200°C (aquecimento) | 152 |
| Tabela 22. Análise de variância para a microdureza Vickers a 750°C (resfriamento) | 154 |

Lista de Símbolos

P: número de fases presentes no equilíbrio

v: variância ou número de graus de liberdade

N: número de componentes

μ_i : potencial químico do elemento i; μ_i^0 : potencial químico inicial do elemento i

G: energia livre de um sistema

V^a : volume da região original; V^b : volume da região transformada; V_τ^b : volume de material transformado no tempo τ

N_τ : número de partículas em uma nova fase

I_v : taxa de nucleação

u: taxa de crescimento por unidade de área da interface

$g(C)$: energia livre por molécula de uma solução uniforme de composição C

κ, A, β, K^* : constantes para conversão

N_v : número de moléculas por unidade de volume

C_0 : composição média

γ : coeficiente de atividade

M_1O, M_2O : espécies que se difundem mutuamente

R: constante de Boltzmann

$\tilde{D}, D_1^T, D_2^T, D_{M_1}^T, D_{M_2}^T, D_v$: coeficientes de difusão em função de temperatura e das espécies

K: coeficiente de permeação

ρ : densidade da camada de produto

$2\gamma/r$: pressão de capilaridade

t: tempo de reação

α : volume de material que reagiu; V: volume de material que não reagiu

r: raio de curvatura; r_{ef} : raio efetivo de curvatura

Δy : espessura de reação

Z: razão de volumes equivalentes

Δp : diferença entre as pressões de vapor sobre o raio de curvatura do contato (p_1) e de vapor saturado em equilíbrio (p_0)

M: peso molecular do vapor

m: taxa de condensação; grau de polinômio

c: concentração de lacunas; c_0 : concentração inicial; Δc : excesso de lacunas

J: fluxo

x_i : proporção do i-ésimo componente; x_{0i} : proporção do componente i no ponto central da região estudada

\tilde{x} : vetor de variáveis intermediárias; x_0 : vetor das variáveis no ponto central expresso em X

$X_{\%}$: matriz resultado das variáveis dependentes (x_i); $X_{c\%}$: matriz das coordenadas do ponto central expresso em variáveis independentes (x_i)

L_i : mínima proporção assumida pelo componente i

U_i : máxima proporção assumida pelo componente i

Θ : matriz ortogonal

h_i : semi-amplitude da faixa de variação para o componente i

h: vetor das semi-amplitudes de cada componente

w_i : variáveis independentes

W: matriz experimental em variáveis independentes (w_i)

v_i : variáveis normalizadas

V: matriz experimental em variáveis normalizadas (v_i)

T: matriz ortogonal de transformação; T' : transposta da matriz T

H: matriz diagonal das semi-amplitudes das faixas de variação dos componentes da mistura

y_u : variável de resposta para cada ensaio u; \tilde{y} : média das variáveis de resposta

η : valor esperado

σ : desvio padrão

ϵ_u : erros experimentais aleatórios

β : parâmetros experimentais desconhecidos

\bar{y}_i : valor da resposta medida nos pontos em que a mistura é formada pelo componente i puro

\bar{y}_{ij} : valor da resposta medido em misturas onde os componentes i e j aparecem em proporções iguais a $\frac{1}{2}$

SQ: soma dos desvios quadráticos em relação à média, ao modelo de regressão e aos desvios da média

MQ: médias quadráticas em relação à média, ao modelo de regressão e aos desvios da média

F: distribuição F

R^2 : coeficiente de determinação múltipla

p: probabilidade estatística

RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida. Porcelanas brandas são aquelas sinterizadas a temperaturas inferiores a 1.350°C, sendo que o tempo de tratamento térmico utilizado no patamar de queima é similar ao de produtos industriais, aproximadamente dez minutos. Como matérias-primas foram utilizados os minerais naturais caulim, feldspato sódico, feldspato potássico e talco, sendo estes os portadores dos óxidos com efeito fundente nas composições das pastas formuladas em função da formação de eutéticos de baixo ponto de fusão. As composições foram formuladas segundo a técnica de planejamento de misturas, utilizando quatro fatores e três níveis, com transformação de coordenadas por variáveis independentes. Os minerais foram caracterizados quanto a sua composição química e mineralógica e tamanho médio de partícula. Foram formuladas nove composições que foram analisadas quanto a seu comportamento térmico (calorimetria exploratória diferencial, DSC), evolução de porosidade com a temperatura (microscopia eletrônica de varredura, MEV), evolução da dureza com a temperatura (microdureza Vickers, HV) e evolução de fases cristalinas com temperatura (difração de raios X, DRX). Os resultados obtidos, interpretados por análise de variância (ANOVA) e apresentados em superfícies de resposta, mostram o efeito dos feldspatos na formação de fase vítrea e do talco na densificação das amostras, na resistência mecânica e na evolução da porosidade. As principais fases formadas foram cordierita e cristobalita, em função da presença de talco, como também mulita e quartzo, devido ao teor inicial de caulim nas formulações.

ABSTRACT

The present work deals with the study of the microstructural evolution of fast firing soft porcelains. Soft porcelains are those sintered at low temperatures (below 1.350°C), and the thermal treatment used was similar to that of industrial products, with 10 minutes of sintering time. As raw materials kaolin, sodic feldspar, potassic feldspar and talc, all except the former used as melting oxides in order to form eutectics at low temperatures. The compositions were formulated according the mixture design technique, four factors at three levels, with coordinate transformation by independent variables. The minerals were characterized to determine its chemical and mineral compositions and particle size distribution. Nine compositions were formulated, and the analyses were carried out for the thermal behavior (differential scanning calorimetry, DSC), porosity evolution with temperature (scanning electron microscopy, SEM), hardness evolution with temperature (Vickers microhardness, HV) and evolution of the crystalline phases with temperature (X ray diffraction, XRD). The results were interpreted by analysis of variance (ANOVA) and presented as response surfaces. There was glass formation due the effect of both feldspars (orthoclase and albite). Talc have influenced the porcelain densification, the mechanical resistance and the evolution of the porosity. The main crystalline phases obtained were cordierite and cristobalite, due the presence of talc, and mulite and quartz, due the initial content of kaolin.

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentado um histórico sobre a obtenção da porcelana (item 1.1), o cenário de desenvolvimento cerâmico atual (item 1.2), os objetivos (item 1.3), as justificativas (item 1.4), as limitações (item 1.5) e a organização geral (item 1.6) para desenvolvimento desta tese.

1.1 Histórico

A porcelana foi criada na China durante a dinastia Tang (618d.C. a 907d.C.). Sua composição original era baseada em uma mistura de caulim e de um aluminossilicato de potássio. A estética e translucidez deste material tornaram-no de grande valor em todo mundo. Pela rota da seda as caravanas transportaram-na desde o Islã à Europa. No século XIII, durante sua viagem pela China, Marco Pólo descobriu uma cerâmica translúcida desconhecida no Ocidente. Ele chamou este objeto iridescente e colorido de "porcelleta" (origem italiana, derivado do latim "porcillus", crustáceo do Mediterrâneo muito apreciado pelos romanos). Porém, foram os portugueses que criaram a palavra "porsolana", em referência a uma concha branca e fosforescente utilizada como moeda (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

A porcelana tornou-se muito valorizada pelos imperadores e chefes de Estado de toda Europa. Após 1498, com a descoberta da rota para a Índia por Vasco da Gama, iniciou-se uma grande demanda por porcelana. Um comércio regular foi estabelecido entre a Europa e o Oriente. Nos séculos seguintes, Portugal, Holanda, Inglaterra e França lutaram pelo direito de importar a porcelana chinesa conhecida como "Porcelaine de la Compagnie des Indes".

Durante a Renascença os alquimistas ainda se encontravam confusos quanto à composição da porcelana chinesa. Após várias tentativas, os Médicis de Florença e os príncipes de Saint Cloud, Chantilly e Vincennes foram os que mais se aproximaram de descobrir a composição deste material. Disto surgiu a "pasta

branda (ou mole)”, que não tinha a mesma durabilidade e ressonância da porcelana chinesa. Faltava o elemento base caulim, ainda desconhecido na Europa (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

Na França sob Luís XVI toda louça de prata foi fundida em moedas. Assim, a louça teve de ser substituída por algo feito de um material diferente, e o resultado foi uma demanda imediata por porcelana da China. Entretanto, as peças eram muito caras. O Estado decidiu descobrir como a porcelana era feita. Em um edito, aquele que descobrisse o processo de fabricação teria título de nobreza. Os primeiros depósitos do mineral necessário para fabricar porcelana, o caulim, foram descobertos em 1707 na Saxônia, próximo a Meissen, pelo alquimista Böttger.

Assim, a primeira fábrica de porcelana do tipo “pasta dura” fora da China foi fundada em Meissen. A composição foi cuidadosamente guardada até 1767 quando a porcelana tipo “pasta dura” foi produzida pela Manufatura de Sèvres em Limousin, França. Então, por volta de 1765, em Saint Yrieix la Perche, a esposa de um cirurgião usou a substância branca (caulim) como sabonete. Seu marido, impressionado com os resultados, desejou comercializar sua descoberta. Procurou ajuda de Villarís, um farmacêutico de Bordeaux, que identificou o caulim e vendeu sua descoberta à Manufatura de Sèvres. Após 1768, o caulim era regularmente extraído de Saint Yrieix la Perche, suprimindo os fabricantes parisienses (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

Esta descoberta levou à fundação da indústria de porcelana de Limoges. Turgot, o intendente da área de Limousin percebeu o potencial econômico para aquela região pobre, onde todos os outros elementos necessários para esta indústria estavam prontamente disponíveis. Depósitos subterrâneos ao redor de Limoges também incluíam metais, os quais desde a Idade Média eram usados para se obter óxidos metálicos para fabricação de vidrados e faiança. Em 1771, sob a direção de Turgot, a produção de porcelana inicia-se na região de Limousin, conhecida como a Manufatura Grellet Irmãos Massié-Fournérat. Assim termina a demanda de quatro séculos pela porcelana chinesa e o início da produção da porcelana de Limoges.

A manufatura de faiança foi convertida em porcelana e se inicia a primeira fabricação de porcelana de pasta dura da região. Em 1774 esta fábrica inicial

adquire a proteção do Conde d'Artois. Em 1784 torna-se subsidiária da fábrica real de Sèvres. Sob a Revolução Francesa somente aspectos privados continuaram em Limoges. No início do século XIX as fábricas começaram a produzir as porcelanas brancas mais perfeitas, devido à grande pureza do caulim de Limoges (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

A produção de porcelana tem todos aspectos dos cerâmicos; é a arte de trabalhar vários tipos de argilominerais para se produzir louças, vasilhames e produtos. A porcelana é composta primariamente de três minerais de ocorrência natural, caulim (em chinês, colina alta), componente base da porcelana (55% em massa para as porcelanas convencionais de pasta dura), uma argila plástica e muito pura; quartzo (20% em massa), um mineral não plástico que permite à porcelana manter sua forma durante a sinterização; feldspato (25% em massa), um mineral que permite a formação de fase líquida durante a sinterização da mistura.

Os primeiros métodos para transformar as matérias-primas em objetos foram feitos à mão. A pasta era moldada, torneada ou estampada; é um processo difícil e ainda hoje usado para se fazer protótipos ou objetos artísticos. No processo de reofundição (colagem), outro método utilizado, a pasta na forma líquida é vazada em um molde plástico oco, geralmente de gesso, deixando uma camada de pasta na superfície do molde. A peça é então removida após certo período. Este método é usado para fazer peças ocas tais como vasos, sopeiras e jarras (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

Outra técnica utilizada para fabricação de artefatos de porcelana é o torneamento. É utilizado para fazer objetos com eixo de simetria como pratos, pires, taças. Este método utiliza uma pré-forma de pasta semi-sólida que é posicionada sobre um molde girante. Uma lâmina é utilizada para moldar as peças na espessura desejada e os excessos de pasta são então removidos. Também se utiliza a prensagem, onde uma pasta granulada é transferida aos moldes da prensa.

Após as peças estarem secas e conformadas estão prontas para serem sinterizadas. No método tradicional de fabricação de porcelanas, são feitas duas etapas de sinterização. Na primeira operação as peças são sinterizadas em um forno elétrico a 980°C, sendo então desidratadas e tornando-se porosas. Após

serem imersas completamente em vidro em suspensão, as peças são sinterizadas uma segunda vez em um forno a gás a 1.400°C. Tornam-se então vitrificadas e perdem em média 15% de seu volume original. A mistura original porosa e cinza torna-se agora branca, translúcida, impermeável e ressonante.

As peças então estão prontas para decoração. Podem ser aplicados vidrados e metais preciosos (ouro, platina) sobre a camada vidrada inicial. As técnicas de aplicação são por pinceladas, litografia ou por gravação. Para que as cores e metais adiram sobre o vidro podem ser necessárias várias sinterizações sucessivas entre 780°C e 1.350°C (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

1.2 Desenvolvimento cerâmico

No panorama geral da indústria cerâmica mundial, a manufatura de produtos cerâmicos tem se caracterizado nos últimos anos por grandes avanços em tecnologia de fabricação e qualidade de produto. O grande objetivo deste processo é aumentar a competitividade das fábricas de produtos cerâmicos, pela otimização técnica e econômica da produção e o desenvolvimento de produtos inovadores, adequados para novas e amplas áreas de aplicação (EMILIANI e EMILIANI, 1982). Este progresso tem sido iniciado e suportado por atividades de pesquisa científica e tecnológica desenvolvidas por diversas instituições de pesquisa pelo mundo.

Neste contexto, o principal campo de atuação destas instituições é na pesquisa e desenvolvimento de matérias-primas, materiais alternativos, novos componentes ou composições para pastas de produtos cerâmicos, que têm sido amplamente estudados com relação às suas aplicações em qualidade de produto e produção industrial (FIORI et al., 1989; DONDI et al., 1995; BONFATTI et al., 1994). Com relação a essas áreas de pesquisa, certas propriedades particulares, como resistência à fratura, dureza, comportamento ao desgaste, expansão após conformação, podem ser correlacionadas a características microestruturais com o objetivo de obter produtos com melhores performances (REED, 1995).

Dentre as várias áreas de pesquisa, as matérias-primas têm destaque com relação à obtenção das propriedades dos materiais cerâmicos em função da microestrutura obtida, da composição química e do processamento, sendo um fator fundamental no projeto de componentes cerâmicos. As matérias-primas utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos tradicionais, como as porcelanas, são basicamente argilas compostas por uma mescla natural de vários minerais argilosos (caulinita, montmorilonita, illita, clorita) acompanhados de componentes acessórios de natureza diversa (feldspatos, quartzo, carbonatos, óxidos, matéria amorfa, substância orgânica). As argilas são o maior componente de uma pasta cerâmica, tendo como funções o aporte de óxidos de silício e alumínio, que formarão a fase cristalina do material, além de terem comportamento plástico, facilitando a moldagem das peças e proporcionando a resistência mecânica necessária ao manuseio.

Há várias transformações físico-químicas que ocorrem nos materiais argilosos em função da temperatura. Como as argilas são relativamente refratárias nas temperaturas usuais de sinterização (1.200°C), com exceção de certas argilas calcárias (argila "marnosa", com alto teor de carbonatos, utilizada pela indústria italiana e espanhola e pela indústria paulista), é necessária a utilização de matérias-primas complementares, especialmente as fundentes.

Para esta finalidade utilizam-se os feldspatos e feldspatóides, que formam fase vítrea na presença das argilas, reduzindo a temperatura de sinterização necessária para diminuir a porosidade. O talco é normalmente adicionado em pequenas quantidades e também atua como um agente fundente, de modo muito mais enérgico, pois forma eutéticos a temperaturas mais baixas que as usuais, acima de 1250°C (SANCHÉZ et al., 1990). Deve ser observado que o efeito dos óxidos alcalinos (e alcalinos terrosos) presentes nos feldspatos e do óxido de magnésio presente no talco não é completamente compreendido.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar a ação do ortoclásio, da albita e do talco na evolução microestrutural de porcelanas brandas durante uma etapa de sinterização rápida. Os feldspatos sódico (albita) e potássico (ortoclásio) são muito empregados no Brasil como agentes fundentes em cerâmica, ou seja, agentes que diminuem as temperaturas necessárias para densificação dos cerâmicos. O talco, por sua vez, age em conjunto com os feldspatos formando eutéticos durante a sinterização.

Os objetivos específicos da tese são:

- Investigar a correlação entre o percentual de albita, ortoclásio e talco e a formação de fases cristalinas, amorfas e poros em produtos porcelânicos;
- Determinar o comportamento mecânico das formulações obtidas pela medição da dureza do produto;
- Inferir, a partir dos resultados obtidos, como ocorre a evolução da microestrutura de uma pasta de porcelana cerâmica a partir de sua composição químico-mineralógica;

1.4 Justificativa

O conhecimento do comportamento das matérias-primas fundentes, como os óxidos de sódio, potássio e magnésio, durante a sinterização de produtos cerâmicos é de grande importância tecnológica e econômica para o setor cerâmico. Os problemas relativos à sinterização de produtos cerâmicos ocorrem nas fases de alta temperatura, que se formam a partir das transformações dos argilominerais em presença de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Como qualquer conhecimento que possa reduzir o tempo e a temperatura necessários para sinterizar um produto cerâmico causa grande redução nos custos, a pesquisa dos eventos que ocorrem durante a sinterização tem um grande apelo

econômico. A compreensão da evolução microestrutural dos produtos cerâmicos, neste caso porcelanas, como uma função da presença de elementos alcalinos (e alcalinos terrosos) e a sua correlação com as propriedades físico-mecânicas obtidas significa uma inovação no estudo das porcelanas.

Há muitos estudos acerca do tema, porcelanas cerâmicas. Alguns como os de OWEN e BARKLA (1997), LEUNG e YANG (1999), LIN et al. (1999), UDA et al. (1999), KARASU et al. (2000) e CHENG et al. (2002) tratam de estudar porcelanas antigas, principalmente chinesas e japonesas, mas também porcelanas do século 18 da Inglaterra e Alemanha. Todos os estudos visam identificar as fases cristalinas e vítreas presentes, relacionando-as às propriedades destes produtos, tão desejados a sua época e de alto valor agregado. Há também diversos estudos sobre as matérias-primas utilizadas para fabricação de porcelanas como os de FIORI et al. (1989), SANCHÉZ et al. (1990), BONFATTI et al. (1994), CHAUDHURI e SARKAR (1995), LIM et al. (2000), TAI et al. (2000), MUSTAFA (2001), MUSTAFA et al. (2002), e TAI et al. (2002).

Não só o comportamento mecânico é estudado em porcelanas, sendo que propriedades térmicas, elétricas, magnéticas e nucleares têm sido muito estudadas em porcelanas eletromagnéticas, nucleares e dentárias, como atestam os estudos de RANOJAJEC et al. (1990), ŠTUBŇA et al. (1992), GÖKSU et al. (1996), KLEEBE et al. (1996), FALK (1998), BRIBIESCA et al. (1999), GAVRILOV et al. (1999), QUINN e LLOYD (2000), RHEE et al. (2001), CHEUNG e DARVELL (2002), ECE e NAKAGAWA (2002) e POTTER et al. (2003).

O estudo de porcelanas dentárias está em franca expansão, como reportam os trabalhos de ANUSAVICE et al. (1992), RASMUSSEN et al. (1997) e CHEUNG e DARVELL (2002), assim como há alguns estudos sobre revestimentos porcelânicos, conhecidos no Brasil como porcelanatos, como os de DONDI et al. (1995), GENNARO et al. (2003), AMIGÓ et al. (2004) e TUCCI et al. (2004).

Finalmente, estudos sobre vidrados cerâmicos e vitrocerâmicos também têm sido utilizados para o desenvolvimento de porcelanas, como os desenvolvidos por HÖCHE et al. (1999), ESCARDINO et al. (2000), ESCARDINO (2001), KARASU et al. (2001), KHATER (2001), MATTEUCCI et al. (2002) e MUKHOPADHYAY et al. (2003).

Deste modo, observa-se a importância de trabalhos relacionados às propriedades e processamento dos produtos porcelânicos para o desenvolvimento científico e tecnológico desta indústria tão antiga, porém sempre atual.

1.5 Limitações

O escopo desta tese limita-se ao estudo da ação dos óxidos de magnésio, potássio e sódio (introduzidos pelas matérias-primas talco, feldspato potássico e feldspato sódico) na formação de fases vítreas, cristalinas e poros em produtos porcelânicos, pela medição da porosidade, da microdureza e das fases cristalinas presentes. Para tanto é utilizado projeto experimental estatístico por misturas e análise dos resultados por análise de variância e superfícies de resposta.

Não é objetivo desta tese a otimização de qualquer propriedade medida, mas sim o estudo da evolução microestrutural das formulações obtidas em função da quantidade dos óxidos citados para associá-los às propriedades de porcelanas típicas (de revestimento, dentária, sanitária, técnica).

1.6 Organização do trabalho

Esta tese está organizada nos seguintes capítulos:

Capítulo 1. Histórico, introdução, justificativa, objetivos e limitações do trabalho.

Capítulo 2. Revisão da literatura acerca de matérias-primas e processos para obtenção de materiais porcelânicos, além da evolução da microestrutura em função do tratamento térmico para alguns exemplos de materiais cerâmicos. Também é descrito sucintamente o planejamento experimental por misturas.

Capítulo 3. Metodologia utilizada nesta tese, com descrição das matérias-primas empregadas, preparação das amostras e ensaios para determinação da evolução microestrutural e comportamento mecânico das formulações.

Capítulo 4. Resultados obtidos para cada propriedade medida e discussão dos resultados utilizando-se análise de variância (ANOVA) e superfícies de resposta.

Capítulo 5. Conclusões principais do trabalho.

Referências. Toda bibliografia utilizada para elaboração desta tese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são tratados os aspectos teóricos mais relevantes concernentes à fabricação de porcelanas e suas propriedades mecânicas. O item 2.1 refere-se à estrutura e propriedade dos silicatos; o item 2.2 trata dos argilominerais mais utilizados pela indústria de cerâmica. Propriedades de sinterização dos silicatos são tratadas no item 2.3. O desenvolvimento da microestrutura de materiais cerâmicos é descrita no item 2.4. Transformação de fases, reação entre sólidos e a sinterização de cerâmicos são tratados nos itens 2.5 a 2.7. Características da microestrutura de materiais cerâmicos e suas propriedades são tratadas nos itens 2.8 e 2.9; no item 2.10 é comentado o estado da arte em porcelanas. Finalmente, no item 2.11 é descrita a técnica experimental de projeto de misturas.

2.1 Estrutura e propriedade dos silicatos

A unidade fundamental da estrutura dos silicatos consiste em quatro íons O^{-2} posicionados nos vértices de um tetraedro regular; estes íons envolvem e coordenam um íon Si^{+4} no centro do tetraedro. A união entre os íons é 50% iônica e 50% covalente, sendo que para o Al a relação é de 20% de ligações iônicas e de 80% covalentes (NILSON, 1995; VELDE, 1995; KLEIN e HURLBUT, 2002); embora a união ocorra em parte devido à atração de íons com cargas contrárias, também ocorre o compartilhamento de elétrons e a interpenetração de nuvens eletrônicas (ILER, 1979).

Apesar do compartilhamento de elétrons estar presente na união Si-O, a energia de ligação total do Si^{+4} é distribuída igualmente entre os quatro oxigênios próximos. Assim, a energia de qualquer união Si-O é igual à metade da energia de ligação total disponível no íon de oxigênio. Cada O^{-2} tem potencial para ligar-se a outro íon de silício e entrar em outro grupo tetraédrico, unindo assim grupos

tetraédricos pelo oxigênio compartilhado. Tal ligação de tetraedros é denominada polimerização, e a capacidade de polimerização é a origem da grande variedade de estrutura dos silicatos. Porém, em nenhum caso há na natureza três ou mesmo dois oxigênios compartilhados entre dois tetraedros adjacentes; tal compartilhamento colocaria próximos dois íons Si^{+4} muito carregados e a repulsão entre eles tornaria a estrutura instável (ILER, 1979).

Silicatos com grupos tetraédricos independentes são conhecidos como nesossilicatos ou ortossilicatos. Silicatos com dois grupos tetraédricos unidos originando grupos Si_2O_7 são classificados como sorossilicatos ou dissilicatos. Se mais de dois grupos estão unidos são formadas estruturas em forma de anéis com composição geral Si_xO_{3x} (os anéis com quatro tetraedros são conhecidos como ciclossilicatos). Os tetraedros unidos podem formar cadeias simples infinitas com composição unitária SiO_3 ; cadeias duplas infinitas formam a unidade Si_4O_{11} ; estes silicatos são conhecidos como inossilicatos. Quando três oxigênios de um tetraedro são compartilhados entre unidades vizinhas formam-se extensas folhas planas de unidade Si_4O_{10} , chamados filossilicatos. Se os quatro oxigênios de um tetraedro são compartilhados forma-se uma rede tridimensional de unidade com composição SiO_2 ; são os tectossilicatos (NILSON, 1995; VELDE, 1995; KLEIN e HURLBUT, 2002; ILER, 1979).

2.2 Argilominerais mais utilizados na indústria cerâmica

Os argilominerais mais utilizados na indústria cerâmica constituem o grupo dos filossilicatos. Duas estruturas básicas podem ser consideradas para estes argilominerais. Uma consiste em duas folhas de oxigênios ou hidroxilas densamente compactadas nas quais átomos de alumínio, ferro ou magnésio formam coordenação octaédrica, sendo equidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas (fig.1). Quando o alumínio é presente, somente dois terços das posições possíveis são preenchidas para balancear a estrutura, formando a gibsita $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Quando o magnésio é presente, todas as posições são preenchidas no balanço da estrutura, formando a brucita $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. A espessura

da lâmina octaédrica é 5,05Å (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997; KLEIN e HURLBUT, 2002).

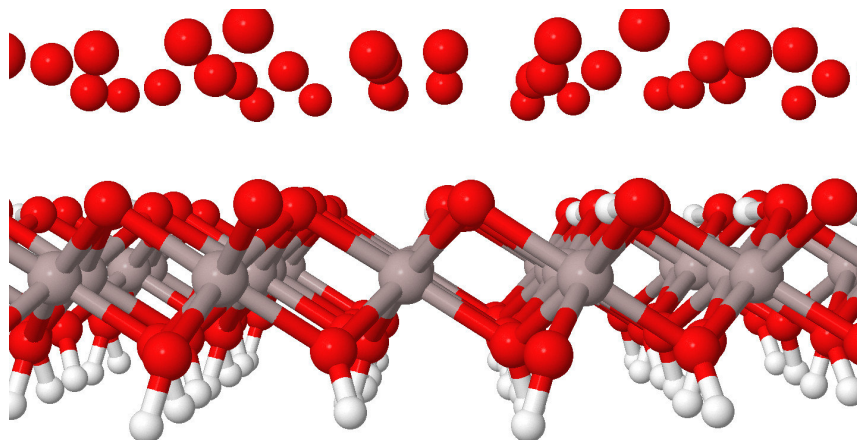


Figura 1. Representação esquemática mostrando uma folha octaédrica de alumina em uma caulinita (BARAK e NATER, 2003)

A segunda unidade é formada por tetraedros de sílica, como em qualquer silicato. Em cada unidade um átomo de silício é eqüidistante de quatro oxigênios arranjados na forma de um tetraedro com o átomo de silício no centro (fig.2).

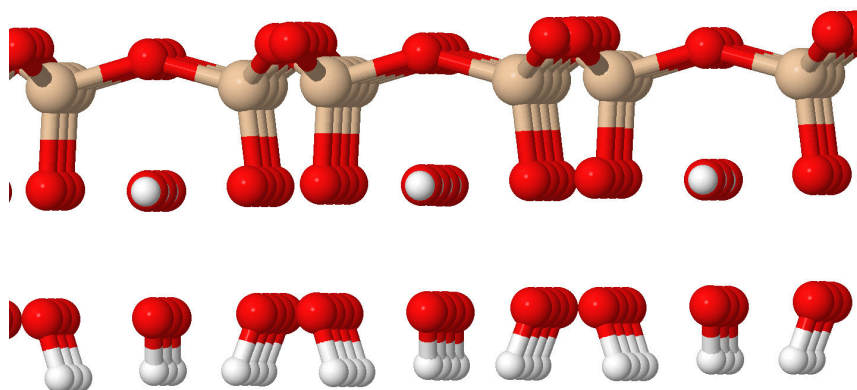


Figura 2. Representação esquemática mostrando uma folha tetraédrica de sílica em uma caulinita (BARAK e NATER, 2003)

Os grupos tetraédricos de sílica formam uma rede hexagonal que se repete indefinidamente, formando uma folha de composição Si_4O_{10} , os filossilicatos. Os

tetraedros estão arranjados de modo que todos os vértices apontem para a mesma direção e todas as bases estão no mesmo plano (há casos excepcionais nos quais alguns tetraedros estão invertidos). A espessura da lâmina é de 4,93Å (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

Alguns argilominerais são fibrosos e constituídos de unidades estruturais diferentes das mencionadas. Tais minerais assemelham-se aos anfibólios em suas características estruturais em que a unidade estrutural básica é composta por tetraedros de sílica arranjados em uma dupla cadeia de composição Si_4O_{11} , os inossilicatos. A estrutura é similar a da folha de tetraedros de sílica dos minerais em camadas, exceto que é contínua em uma única direção. Na outra direção é restrita a uma espessura de 12Å. As cadeias são unidas por átomos de alumínio e ou magnésio em uma configuração onde cada átomo é circundado por seis átomos de oxigênio com uma valência livre. Os átomos ativos são aqueles com uma única ligação com a sílica sendo, portanto, os átomos das extremidades das cadeias e dos vértices dos tetraedros (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997; KLEIN e HURLBUT, 2002).

O que diferencia basicamente os argilominerais é o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, principalmente, e conseqüentemente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions.

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectita ou montmorilonita, devido ao fato da caulinita ser o argilomineral mais freqüentemente encontrado na natureza e a illita e a esmectita ou montmorilonita serem muito importantes tecnologicamente (MARFUNIN, 1998). Como neste trabalho foi utilizado apenas caulim como matéria-prima, o único argilomineral descrito será a caulinita.

2.2.1 Caulinita

A estrutura da caulinita é composta por uma folha simples de tetraedros combinada com uma folha simples de octaedros em uma unidade de modo que os vértices dos tetraedros de sílica e uma das camadas da folha octaédrica de

alumina formam uma camada comum (fig.3). Todos os vértices dos tetraedros de sílica apontam para a mesma direção, o centro da unidade.

As cargas dentro da estrutura estão balanceadas; assim não há cargas na rede em função de substituições dentro da mesma. A fórmula estrutural é $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a composição teórica expressa em óxidos é 46,5% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 14,0% de H_2O , todas em massa (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

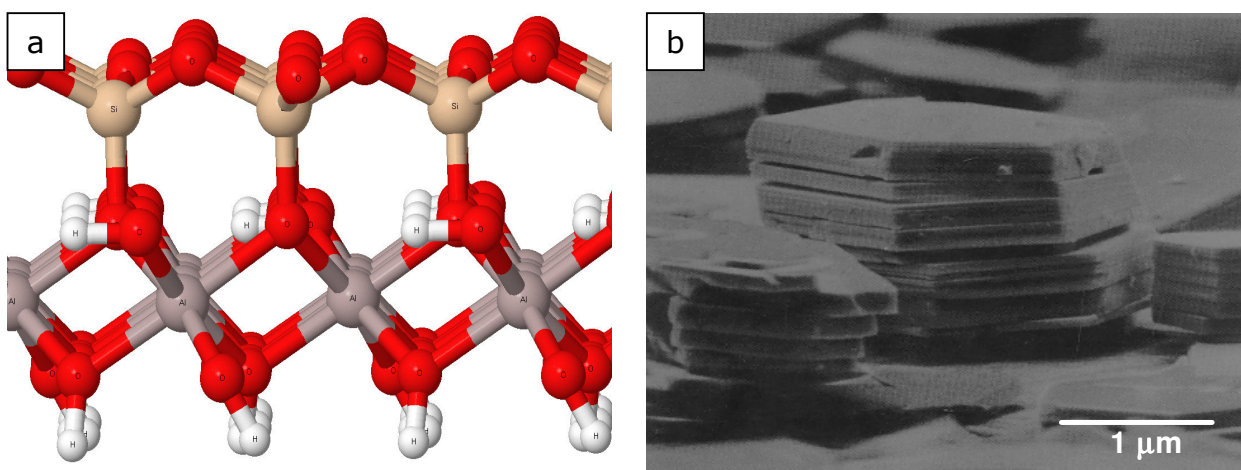


Figura 3. Caulinita: (a) estrutura de uma camada (BARAK e NATER, 2003) e (b) partículas de forma hexagonal (SOUZA SANTOS, 1992)

Os minerais do grupo da caulinita consistem de folhas contínuas em um plano e empilhadas na direção perpendicular a este. A espessura destas unidades é de $7,2\text{Å}$. Devido à superposição de planos de oxigênio e hidroxila em unidades adjacentes, as unidades são firmemente mantidas unidas por pontes de hidrogênio entre as camadas. O plano entre as camadas das células unitárias é um plano de clivagem. Entretanto, na caulinita a clivagem não é tão pronunciada como em alguns outros argilominerais onde os planos de oxigênio são os planos 2:1, não havendo pontes de hidrogênio.

Assim, o mineral não é disperso em água em unidades extremamente pequenas. Micrografias da caulinita mostram unidades de seis lados em forma de plaquetas (fig.3). As dimensões máximas laterais estão entre $0,3\mu\text{m}$ e $4\mu\text{m}$ e a espessura entre $0,05\mu\text{m}$ e $2\mu\text{m}$. Quando uma argila caulinítica é dispersa em água produzem-se partículas destas dimensões.

Diquita e nacrita têm unidades estruturais similares à da caulinita. Diferem desta em função do modo de empilhamento das unidades de sílica. São normalmente listadas como argilominerais, mas raramente são encontradas em materiais de alteração. Como têm pouca importância comercial é desnecessário mencionar suas propriedades (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

2.2.2 Talco e Pirofilita

Ambos têm estrutura semelhante a das micas, formando um grupo próprio (SOUZA SANTOS, 1992; KLEIN e HURLBUT, 2002). O mineral constituído por magnésio é o talco e o constituído por alumínio é a pirofilita. Em ambos os casos cada folha é eletricamente neutra, não sendo necessária presença de cátions externos alcalinos ou alcalinos terrosos entre as folhas. As diferentes folhas encontram-se unidas entre si por forças de Van der Waals. Em ambos os materiais a superfície das partículas está completamente preenchida por átomos de oxigênio provenientes de camadas de Si_2O_5 , sendo que os grupos OH encontram-se no interior das folhas, protegidos pelas mencionadas camadas de Si_2O_5 (fig.4).

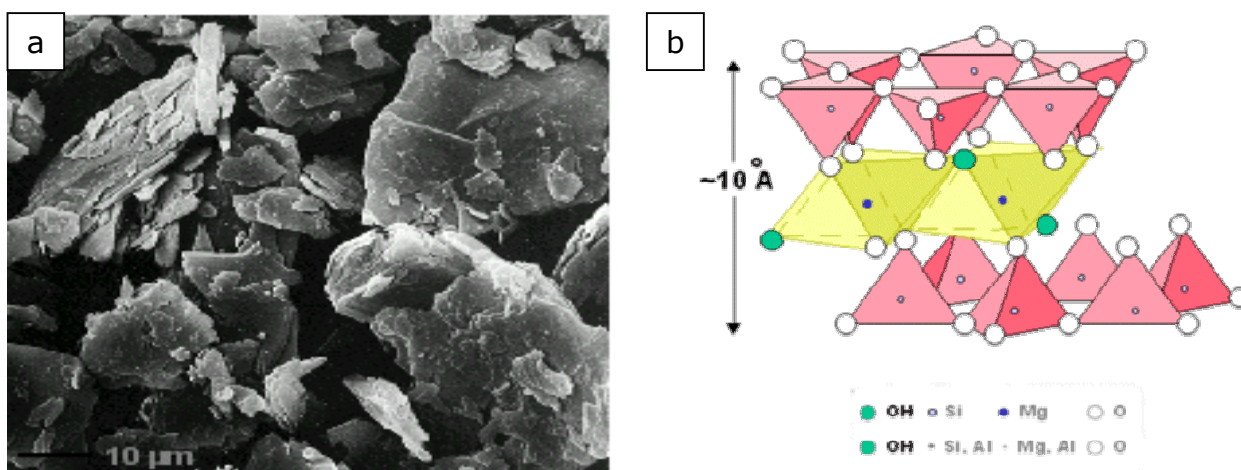


Figura 4. (a) Micrografia de um talco de Castro, PR (SOUZA SANTOS, 1992); (b) estrutura de um talco (KLEIN e HURLBUT, 2002)

Conseqüentemente, são materiais bastante inertes, não reagindo com bases ou ácidos. Ambos cristalizam no sistema monoclinico, como praticamente todos os filossilicatos (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

O talco, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresenta forma laminar (fig.4). Quando compacto e maciço é conhecido por esteatita ou pedra sabão. Tem clivagem perfeita e apresenta folhas ligeiramente flexíveis, mas inelásticas.

Há pouca variação na composição química da maioria dos talcos; o talco puro contém 31,7% MgO, 63,5% SiO_2 e 4,8% H_2O , todos em massa. Pequenas quantidades de Al^{+3} ou Ti^{+2} podem substituir ao Si^{+4} e Fe^{+2} pode substituir algum Mg^{+2} . O seu análogo rico em íons Fe, minesotaita, $3\text{FeO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é comum em depósitos de ferro; provavelmente há solução sólida completa entre talco e minesotaita. A estrutura trioctaédrica do talco é similar àquela da pirofilita dioctaédrica e consiste essencialmente de camadas neutras T-O-T (trioctaédricas-dioctaédricas-trioctaédricas) (KLEIN e HURLBUT, 2002). O talco é um mineral metamórfico, tal como olivina, piroxenos e anfibólios, podendo formar pseudomorfos destes minerais.

A pirofilita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é um mineral relativamente raro, possuindo um brilho nacarado (perolado) como o talco, tendo aspecto foliado. Apresenta pequeno desvio da fórmula ideal; sua composição é 28,3% de Al_2O_3 , 66,7% de SiO_2 e 5,0% de H_2O , em massa. A estrutura dioctaédrica da pirofilita consiste de camadas T-O-T neutras.

2.2.3 Sílica

Os minerais cuja composição química contém somente silício como cátion, com fórmula química SiO_2 , são denominados genericamente quartzo. Cada espécie química tem sua própria estrutura cristalina, mas na maioria o silício apresenta índice de coordenação quatro, com geometria tetraédrica (ILER, 1979).

Em pressão atmosférica há três espécies cristalinas com a fórmula química SiO_2 denominadas quartzo, tridimita e cristobalita, com várias modificações

estruturais entre elas. A cristalização de qualquer das espécies a partir da fase líquida, que se gera a 1.710°C é difícil. O resfriamento conduz à formação de um vidro com baixo coeficiente de expansão térmica e um elevado ponto de amolecimento.

As transformações do quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são reações de conversão. Essas reações implicam em uma reordenação estrutural importante, com rupturas das ligações Si-O-Si e reorganização dos tetraedros de SiO_4 que formam a estrutura; o quartzo β cristaliza no sistema hexagonal, as tridimitas β_1 e β_2 cristalizam no sistema trigonal e a cristobalita β no cúbico. Todas são reações reversíveis e com cinética extremamente lenta; o quartzo β pode chegar a fundir sem produzir a conversão à tridimita ou cristobalita. A cristobalita é termodinamicamente instável à temperatura ambiente, transformando-se em quartzo só em tempos geológicos. Como consequência desta metaestabilidade, quartzo β , tridimitas β_1 e β_2 e cristobalita β são todas encontradas na natureza, sendo que o único estável é o quartzo α (ILER, 1979).

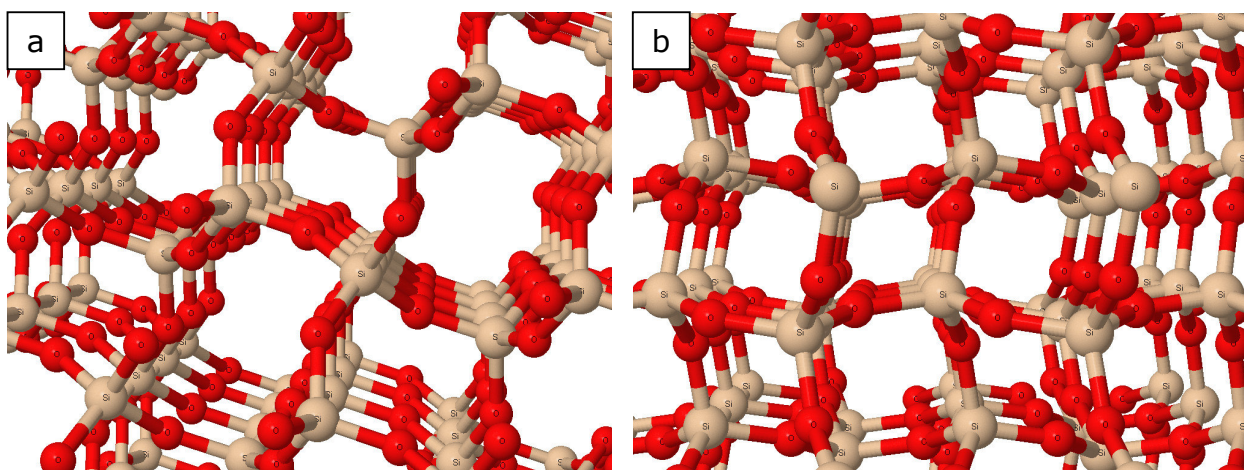


Figura 5. Estruturas de alguns polimorfos de SiO_2 ; (a) quartzo α ; (b) cristobalita β (BARAK e NATER, 2003)

As reações de inversão α - β das formas estáveis à baixa e a altas temperaturas implicam somente pequenas variações estruturais, sem ruptura nem formação de novas ligações. São produzidas ligeiras rotações de uns tetraedros de sílica em relação a outros, sem alterar a forma de união. São

reações reversíveis e praticamente instantâneas, pois a distorção provocada é muito pequena (fig.5).

As reações de conversão e inversão alteram a densidade da sílica, sendo a tridimita menos densa ($2,30\text{g/cm}^3$) e a cristobalita mais densa ($2,70\text{g/cm}^3$) que o quartzo ($2,65\text{g/cm}^3$). Existem outras formas de sílica, estruturalmente diferentes das mencionadas, como pedernal, sílex, calcedônia, ágata, opala, geiserita e gel de sílica. Algumas variedades são amorfas e outras têm a estrutura do quartzo distorcida (KLEIN e HURLBUT, 2002; ILLER, 1979).

2.2.4 Feldspatos

Os feldspatos, com estrutura cristalina tridimensional em armação, são classificados segundo o sistema em que cristalizam. O grupo do ortoclásio é constituído por dois minerais; ortoclásio, de composição química KAlSi_3O_8 , e celsiana, de composição $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (observar que a substituição de Ba+Al por K+Si no feldspato é muito rara). Ambos cristalizam no sistema monoclinico e são totalmente solúveis, formando uma grande variedade de soluções sólidas (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

O grupo do plagioclásio é definido pela quantidade variável de cálcio e sódio em sua composição; os extremos definem a albita, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, e a anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ambos cristalizam no sistema triclinico e são completamente solúveis.

Estruturalmente os feldspatos são constituídos por grupos tetraédricos de AlO_4 e SiO_4 , que se unem compartilhando todos os vértices e formando anéis de quatro membros. No ortoclásio e na albita (fig.6b) cada anel de quatro membros é formado por um tetraedro de AlO_4 e três de SiO_4 . Na celsiana e na anortita cada anel é formado por dois tetraedros de AlO_4 e outros dois de SiO_4 .

O retículo tridimensional é constituído por camadas de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ; em cada camada os tetraedros formam anéis de quatro e oito membros (fig.6b). Cada cátion Si^{+4} e Al^{+3} está unido a três íons oxigênio; o quarto íon oxigênio ocupa uma posição no plano imediatamente superior ou inferior ao considerado, de forma alternada. Assim, as diferentes camadas são unidas entre

si. Pode-se observar, também, como os anéis de quatro membros unem-se por compartilhamento de um íon oxigênio definindo linha retas.

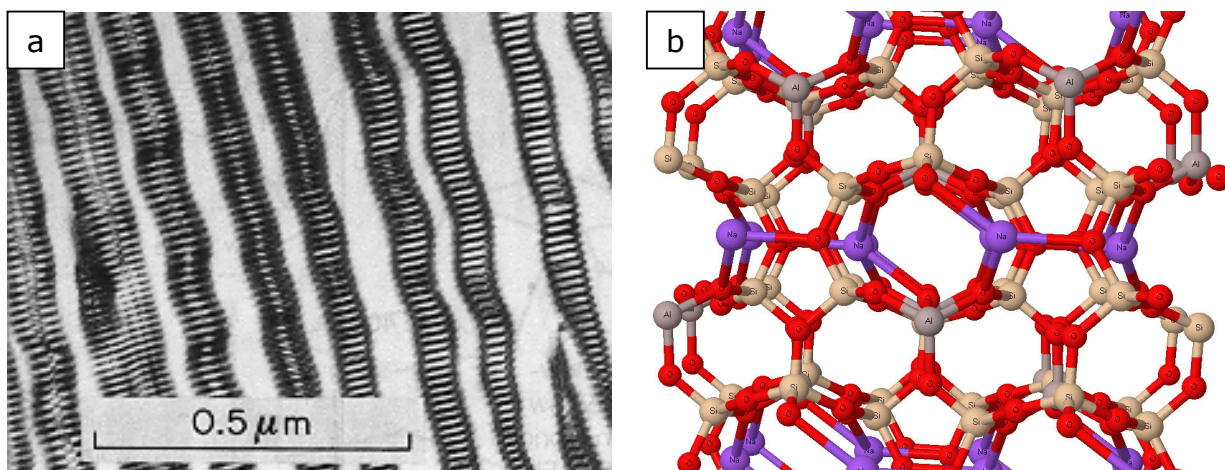


Figura 6. (a) Microestrutura de um feldspato ortoclásico (57,3% em massa) (KLEIN e HURLBUT, 2002); (b) estrutura da albita (BARAK e NATER, 2003)

A estrutura resultante é muito aberta e contém vazios suficientemente grandes para alojar cátions alcalinos e alcalinos terrosos para gerar a neutralidade elétrica. A rede tetraédrica Si-Al consiste de anéis com quatro membros que são unidos em cadeias. Na sanidina, polimorfo de alta temperatura de KAlSi_3O_8 , a distribuição Al-Si é completamente desordenada, sendo que os íons Al^{+3} e Si^{+4} estão distribuídos aleatoriamente entre dois sítios tetraédricos distintos.

A estrutura do microclínio, polimorfo de baixa temperatura de KAlSi_3O_8 , tem simetria triclínica e perde os planos espelhados e eixos de rotação da sanidina; a estrutura é menos simétrica e os íons K^+ não são mais posicionados em sítios especiais; a distribuição Al-Si é completamente ordenada. O tetraedro que contém Al na estrutura pode ser localizado, enquanto que na sanidina a distribuição é completamente aleatória. O ortoclásio é um polimorfo de KAlSi_3O_8 no qual a distribuição Al-Si está entre a aleatoriedade total encontrada na sanidina e a total ordem do microclínio (KLEIN e HURLBUT, 2002).

A estrutura geral dos membros da série do plagioclásio é muito similar à do microclínio. O membro final tipo Na, albita, é geralmente triclínico, com uma forma de baixa albita que mostra uma distribuição Al-Si altamente ordenada

(fig.6) e uma forma de alta albita com uma distribuição altamente desordenada. Uma variedade monoclínica da albita ocorre a temperaturas muito elevadas e é conhecida como monalbita. O membro final tipo Ca, anortita, também é triclínico e com perfeita ordem na estrutura Al-Si. A elevadas temperaturas a estrutura da anortita torna-se tipo corpo centrado (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

2.3 Propriedades de sinterização de alguns silicatos

Durante o processo de sinterização pode ocorrer que certos componentes presentes nos caulins ou argilas tenham um papel dominante na determinação das características desenvolvidas na sinterização. Pequenas quantidades de certos elementos tais como os alcalinos e alcalinos terrosos podem determinar quais fases de alta temperatura serão desenvolvidas e qual a temperatura de fusão (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

Quando a temperatura é elevada de 100°C a 150°C ocorre perda de água com conseqüente redução da amostra. No caso dos argilominerais que se expandem, temperaturas da ordem de 100°C a 300°C causam a perda da capacidade de uma nova expansão. A perda do potencial de expansão é relacionada à completa perda da camada intermediária de água; a temperatura para uma permanente perda de expansão é dependente da natureza do cátion adsorvido, sendo que nas montmorilonitas esta perda ocorre de 105°C a 225°C, 300°C a 390°C e 390°C a 490°C, quando os cátions adsorvidos são lítio, cálcio e sódio, respectivamente. A temperatura muito baixa para o lítio é explicada pela facilidade de penetração deste pequeno íon em posições octaédricas vazias da estrutura dioctaédrica e a conseqüente redução da carga da estrutura (MARFUNIN, 1998).

Em temperaturas da ordem de 200°C a 300°C começa a oxidação de qualquer material orgânico. A taxa de oxidação depende da natureza do material orgânico, da quantidade de oxigênio disponível, da facilidade de seu acesso através da pasta de argila até o material orgânico e da temperatura. A natureza do material orgânico depende de sua composição, seu tamanho de partícula, e se

é ou não adsorvido pelo argilomineral. Em segundo lugar está a textura da argila, se permite que o oxigênio entre e que os produtos de reação saiam do corpo argiloso. Normalmente a taxa de oxidação aumenta com o acréscimo de temperatura. Na verdade o fator vital na sinterização de muitas argilas é a eliminação de qualquer gás formado antes da vitrificação de sua superfície. É importante aumentar a temperatura para o maior patamar possível próximo à etapa de vitrificação para ter-se uma taxa de oxidação rápida e segura de todo material orgânico e para qualquer material oxidável (MARFUNIN, 1998).

A oxidação de sulfetos, freqüentemente presentes em muitas argilas na forma de pirita, começa entre 400°C e 500 °C. Pirita muito fina em presença de oxigênio abundante perde o enxofre e oxida com uma reação exotérmica abrupta nesta faixa de temperatura. A falta de oxigenação suficiente nos processos de sinterização pode retardar muito a oxidação dos sulfetos. Além disso, o enxofre liberado pode reagir com alumínio e/ou ferro obtidos da ruptura parcial da estrutura de alguns argilominerais nesta temperatura, para formar compostos resistentes à oxidação; a ruptura da rede é acompanhada de perda de hidroxilas da estrutura dos argilominerais. A presença destes compostos é freqüentemente indicada por um núcleo negro no interior de corpos cerâmicos. O material orgânico não oxidado era utilizado no passado como única explicação para o efeito de coloração, mas a presença de compostos de enxofre pode provocar o mesmo efeito. Os argilominerais que apresentam grande alteração da estrutura em função da perda de hidroxilas, como as caulinitas, por exemplo, fornecem metais para reagir com o enxofre. O coração negro é um problema particular da sinterização das argilas caulíníticas (MARFUNIN, 1998; KINGERY et al., 1976; KLINGSBERG, 1963).

Um pouco abaixo de 500°C e em alguns casos até 900°C os argilominerais perdem a água de hidroxila. A temperatura exata, a taxa e a forma brusca da perda de hidroxilas dependem da natureza dos argilominerais e do tamanho de partícula. A redução do tamanho de partícula acompanhada de pouca cristalinidade tende a reduzir a temperatura requerida para a perda de hidroxilas, e faz com que esta perda seja mais gradual ao longo de um grande intervalo de temperatura. Em geral, os minerais caulíníticos e haloisíticos perdem suas hidroxilas abruptamente entre 450°C e 600°C. As energias de ativação para a

desidroxilação da caulinita e haloisita são 65kcal/mol e 55kcal/mol, respectivamente (MARFUNIN, 1998; ANTHONY, 1997).

A perda de hidroxilas para as ilitas e montmorilonitas varia muito com a estrutura e composição; para as formas dioctaédricas ocorre entre 450°C e 650°C. Como exemplo, na Figura 7 tem-se a análise térmica para caracterização de diferentes tipos de caulim; a primeira amostra é um caulim puro com efeitos típicos: desidroxilação a 499°C (calorimetria exploratória diferencial, DSC) e cristalização a 987°C (pico exotérmico de DSC para formação de mulita); segunda amostra contém traços de ilita e compostos orgânicos (pico exotérmico de DSC a 426°C). A presença de ferro na rede tende a diminuir a temperatura de desidroxilação, sendo que o magnésio tende a aumentá-la. Para os materiais dioctaédricos a perda é abrupta, embora menor que nas caulinitas e haloisitas. Para as formas trioctaédricas destes minerais a perda é mais gradual e pode persistir continuamente a temperaturas da ordem de 850°C, onde a estrutura original é perdida (MARFUNIN, 1998).

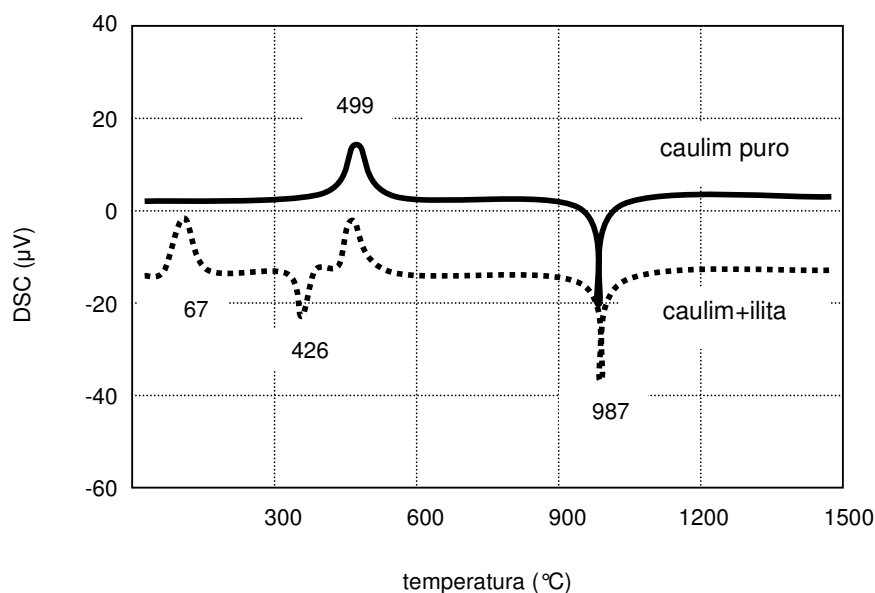


Figura 7. Análise térmica para caracterização de diferentes tipos de caulim (POST e WINKLER, 1993)

No caso das cloritas há dois intervalos distintos de perda de hidroxila: um de forma abrupta à baixa temperatura para a perda de hidroxila da camada de

brucita entre 450°C e 650°C e o outro para a parte em mica da estrutura, que varia em temperatura e forma dependendo se a estrutura é dioctaédrica ou trioctaédrica. Para as formas trioctaédricas a perda de água é mais gradual e pode continuar até 900°C (MARFUNIN, 1998).

A reação de perda de hidroxilas sob temperaturas de sinterização normais requer somente a aplicação de calor. Com exceção da reação de oxidação, a reação de perda de hidroxilas não é dependente da presença de oxigênio ou do escape dos produtos de oxidação; é relacionada à facilidade de escape do vapor d'água liberado, mas em condições de trabalho normais para minerais como a caulinita não é possível diminuir apreciavelmente a reação através da redução da taxa de aquecimento. Há outros fatores, como a presença de materiais oxidantes, por exemplo, que podem requerer uma redução na taxa de aquecimento. No caso de argilominerais de três camadas, quando um componente dioctaédrico está presente, também pode ser impossível reduzir a taxa de perda de água-hidroxila e a sinterização pode ser feita rapidamente ao longo do intervalo de temperatura onde ocorre a reação (ANTHONY, 1997; KINGERY et al., 1976; KLINGSBERG, 1963).

As estruturas da caulinita e da haloisita são alteradas, mas não completamente destruídas pela reação de perda de hidroxilas. A forma hexagonal das partículas da caulinita é mantida; no intervalo de temperatura seguinte à perda de hidroxila e abaixo da cristalização das fases novas de alta temperatura (950°C a 1.000°C) a sílica e a alumina são muito reativas, sendo que a última reage com os elementos alcalinos e alcalino terrosos (MARFUNIN, 1998).

Para os argilominerais dioctaédricos de três camadas a estrutura é muito alterada, mas não é perdida quando as hidroxilas são retiradas. A ordem estrutural desses argilominerais de três camadas é maior que a da caulinita desidratada e da haloisita, resultando que os componentes não são muito reativos entre as temperaturas de perda de hidroxila e formação de novas fases. Para os minerais trioctaédricos de três camadas a reação de perda de hidroxilas é acompanhada de grande destruição da estrutura, resultando material reativo (ANTHONY, 1997; KINGERY et al., 1976; KLINGSBERG, 1963).

Os carbonatos perdem dióxido de carbono no intervalo de temperatura entre 500°C e 900°C, sendo que a temperatura exata varia com a natureza do

carbonato e sua composição. Na análise térmica de um talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) contendo impurezas de clorita e carbonatos, como indicado na Figura 8, a clorita apresenta desidroxilação a 607°C como sinal endotérmico de DSC; a 785°C o carbonato decompõe-se em seus óxidos e libera CO_2 ; a desidroxilação do talco aparece a 937°C como uma reação endotérmica.

Estas reações são endotérmicas e abruptas, ocorrendo quando o material atinge a temperatura adequada. Um ligeiro aumento de pressão em função da dificuldade de escape do dióxido de carbono pode aumentar ligeiramente a forma brusca da reação (POST e WINKLER, 1993).

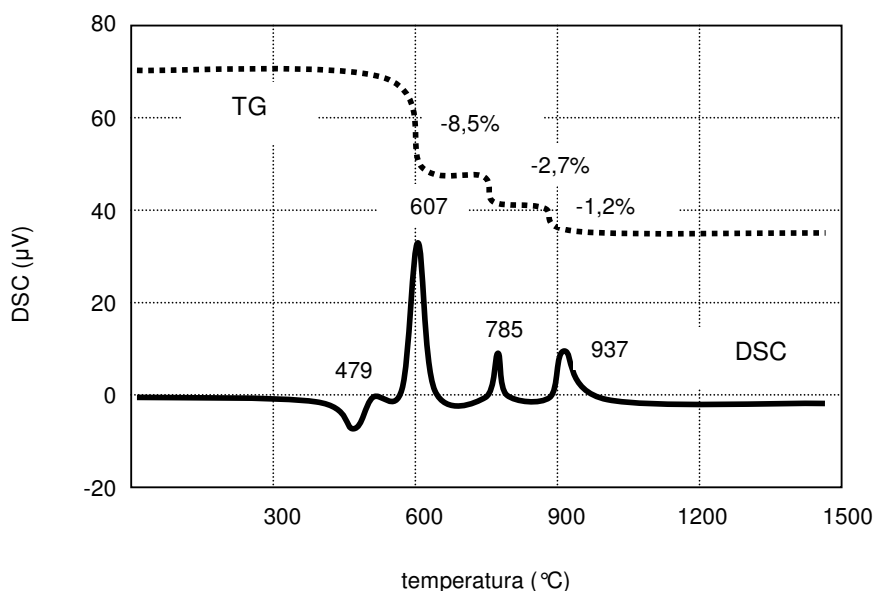


Figura 8. Análise térmica de talco contendo impurezas de clorita e carbonatos (POST e WINKLER, 1993)

A estrutura da forma desidratada das micas dioctaédricas é perdida a 900°C e todos os argilominerais são completamente desidratados nesta temperatura. Pode haver o desenvolvimento de fases cristalinas distintas de alta temperatura na presença de uma grande quantidade de ferro (maior que 5% em massa), alcalinos e alcalinos terrosos, como componentes dos argilominerais, como íons adsorvidos, ou como material mineral não argiloso; como consequência o material argiloso começa a fundir formando uma pasta vidrada a esta temperatura (900°C) (ANTHONY, 1997).

Após a perda de hidroxilas de suas estruturas os argilominerais podem, sob certas condições, readquirir estas hidroxilas e novamente desenvolver suas estruturas originais. A reidratação e a reconstrução da forma estrutural são relativamente fáceis onde há pouca alteração na estrutura durante a perda de hidroxilas e podem ocorrer em condições normais de temperatura e pressão. Nos casos em que a perda de hidroxilas é acompanhada de grande alteração da estrutura a reidratação e a reconstrução são lentas e podem nem ocorrer a menos que o material desidratado seja submetido a temperaturas e pressões moderadamente elevadas na presença de vapor d'água (KLINGSBERG, 1963; KINGERY et al., 1976; MARFUNIN, 1998).

Na ausência de quantidades consideráveis fundentes novas formas cristalinas podem ser desenvolvidas a partir dos argilominerais imediatamente após (ou em um intervalo de temperatura ligeiramente acima) à perda da estrutura mineral e/ou à completa desidratação. Novas fases cristalinas são desenvolvidas a partir de todos os argilominerais, exceto aqueles contendo grandes quantidades de ferro, alcalinos e alcalinos terrosos, nos quais pode ocorrer fusão após a desidratação sem que apareça qualquer fase cristalina. Frequentemente há uma série de novas fases de alta temperatura que se desenvolvem sobrepondo-se umas às outras, conforme o mineral é aquecido a temperaturas sucessivamente superiores; na seqüência pode ocorrer fusão completa do mineral (KLINGSBERG, 1963; MARFUNIN, 1998).

Pode ocorrer uma relação entre a estrutura dos argilominerais originais e as fases iniciais de alta temperatura, ou seja, há certa quantidade de herança estrutural; tal característica pode ser modificada ou anulada pela presença de quantidades muito pequenas de componentes não presentes na estrutura original. Algumas moléculas orgânicas adsorvidas que são oxidadas antes do início da cristalização das fases de alta temperatura podem influenciar a estrutura dos argilominerais de modo a causar variações no desenvolvimento das fases de alta temperatura. Os dados disponíveis somente permitem a predição das fases de alta temperatura iniciais, não permitindo análise da seqüência completa até a fusão. As fases iniciais de alta temperatura dependem do caráter estrutural do argilomineral, e as fases posteriores de alta temperatura dependem mais da composição total. Isto só se aplica para materiais argilosos que não contêm

grande quantidade de agentes fundentes (KLINGSBERG, 1963; KINGERY et al., 1976).

No desenvolvimento de uma fase de alta temperatura freqüentemente há a nucleação de uma nova configuração de rede, seguida de um crescimento gradual da nova estrutura e um aumento na perfeição desta quando a temperatura é elevada lentamente acima da requerida para nucleação. Esta alteração gradual pode ser acompanhada por uma diferença na forma; assim, a mulita formada a baixas temperaturas gera partículas pequenas mais ou menos eqüidimensionais; as partículas aciculares características somente desenvolvem-se posteriormente. Os parâmetros da mulita e sua composição mudam com seu desenvolvimento a temperaturas crescentes (MIZUNO e SAITO, 1989; MIZUNO, 1991; KONG et al., 2003). A nucleação é acompanhada algumas vezes por uma considerável liberação de energia e é mostrada nos diagramas de análise térmica diferencial por um pico exotérmico agudo, como apresentado na figura 9; na temperatura do pico exotérmico as análises de raios X podem não revelar a nova fase que causa o pico, pois as partículas geradas podem ser muito pequenas ou imperfeitas para dar uma intensidade de difração apreciável (KONG et al., 2003).

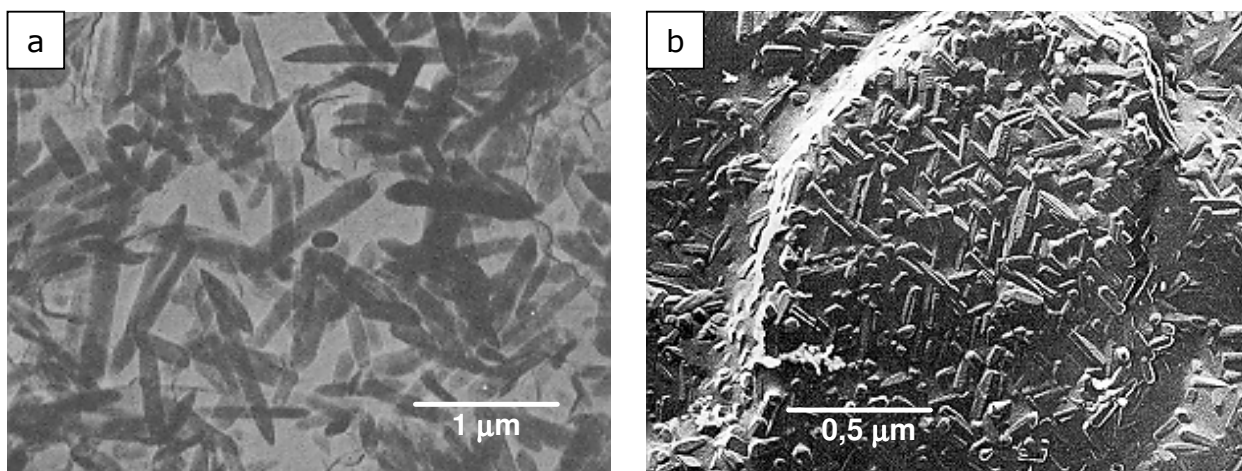


Figura 9. (a) Réplica de cristais de mulita (SOUZA SANTOS, 1992); (b) cristais de mulita em uma matriz de sílica formados por aquecimento de caulinita (KINGERY et al., 1976)

É necessário aquecer a amostra a uma temperatura maior e/ou por um período de tempo mais longo antes que a nova fase seja revelada por difração de

raios X (MOORE e REYNOLDS, 1989). Um longo período de tempo na temperatura de nucleação nem sempre é adequado para um maior desenvolvimento da nova fase; a temperatura deve ser elevada para aumentar a mobilidade atômica de modo que a nova estrutura possa crescer e desenvolver-se. Isto é de extrema importância na determinação das curvas de sinterização, principalmente se for desejada uma fase de alta temperatura como por exemplo mulita primária (fig.9b) em um tijolo refratário produzido a partir de uma argila caulínica.

Assim, a mulita começa a se formar a partir da caulinita a 1.000°C, mas geralmente não se desenvolve rapidamente até $\pm 1.250^\circ\text{C}$, conseqüentemente a sinterização deveria prosseguir o mais rápido possível até esta temperatura (KONG et al., 2003).

A análise térmica diferencial freqüentemente indica a formação de uma nova fase de alta temperatura antes que esta seja revelada por difração de raios X (MOORE e REYNOLDS, 1989). As falhas na avaliação deste desenvolvimento seqüencial de novas fases têm sido a maior causa das confusões e diferenças de opinião na literatura sobre desenvolvimento de fases de alta temperatura dos argilominerais (ANTHONY, 1997; MARFUNIN, 1998; KLEIN e HURLBUT, 2002).

A presença de agentes fundentes em um material argiloso pode causar vitrificação e fusão a temperaturas abaixo de 900°C, como ocorre para a combinação dos óxidos de ferro e magnésio, presentes em algumas argilas de cor vermelha. No caso de outros argilominerais, temperaturas da ordem de 1.900°C a 2.000°C são necessárias para destruir a estrutura das fases de alta temperatura e causar a fusão completa. Normalmente, algumas fases de alta temperatura irão fundir antes que outras e produzirão uma fase vítrea que enlaça as unidades estruturais remanescentes. Há na maioria dos materiais argilosos uma fusão gradual ou uma faixa de vitrificação durante a qual fases líquidas são produzidas a partir dos componentes cristalinos. Em materiais argilosos compostos de misturas de argilominerais tal faixa de vitrificação pode ser relativamente longa; esta característica é desejável nas operações comerciais de sinterização de modo que as curvas de sinterização dos fornos não necessitam ser controladas com grande precisão (ANTHONY, 1997; MARFUNIN, 1998).

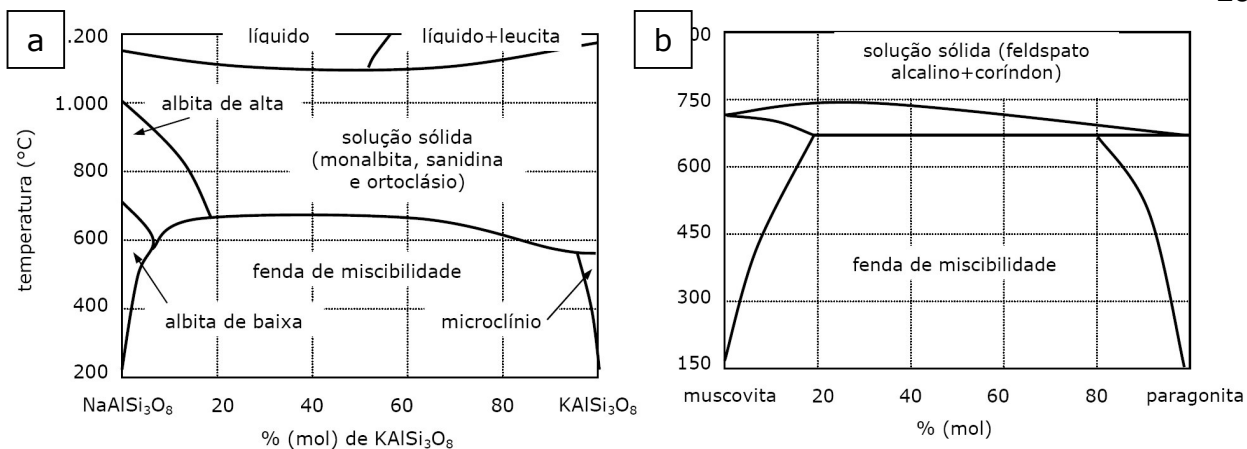


Figura 10. Diagramas de fase esquemáticos para (a) sistema albita-ortoclásio e (b) sistema mica-paragonita (KLEIN e HURLBUT, 2002).

A literatura é repleta de diagramas de fases para misturas de vários óxidos, e alguns destes dados podem ser utilizados para a avaliação do processo de sinterização de um produto (LEVIN et al., 1974). Deve ser enfatizado que a estrutura dos minerais na argila utilizada como matéria-prima e a presença de pequenas quantidades de certos componentes são também importantes. De fato, podem determinar uma seqüência diferente nos eventos previstos a partir de um sistema de equilíbrio para óxidos puros.

Os diagramas de fase esquemáticos para o sistema albita (NaAlSi₃O₈) ortoclásio (KAlSi₃O₈), e o diagrama de fase para o sistema mica (KAl₂(Al₂Si₃O₁₀)(OH)₂) paragonita (NaAl₂(Al₂Si₃O₁₀)(OH)₂), ilustram as reações que podem ocorrer em um produto cerâmico em função da quantidade de certo componente e da temperatura de reação. Por exemplo, na Figura 10a, para o sistema albita-ortoclásio há uma grande faixa de miscibilidade a temperaturas acima de 650°C. A Figura 10b apresenta o sistema mica-paragonita, onde há uma fenda de miscibilidade abaixo de 700°C; acima de 700°C estão os intervalos das reações muscovita → feldspato potássico e paragonita → albita; nesta temperatura há solução sólida total entre os feldspatos potássico e sódico; o coríndon é o produto desta reação

$$\underset{\text{muscovita}}{\text{KAl}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2} \rightarrow \underset{\text{feldspatoK}}{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} + \underset{\text{coríndon}}{\text{Al}_2\text{O}_3} + \text{H}_2\text{O}$$

(KLEIN e HURLBUT, 2002).

Tais informações podem ser relevantes no projeto de uma microestrutura de produtos cerâmicos, pois os diagramas informam as fases que se formam para

certas combinações de matérias-primas. É interessante informar que não há diagramas de fase para muitas das combinações de matérias-primas encontradas na indústria de produtos cerâmicos, como por exemplo, o sistema caulinita-feldspatos-quartzo-talco, objeto deste estudo.

2.4 Desenvolvimento da microestrutura dos materiais cerâmicos

As propriedades dos produtos cerâmicos são determinadas não somente pela composição e estrutura das fases presentes, mas também pelo arranjo das fases (KINGERY et al., 1976). A distribuição das fases ou a microestrutura do produto final dependem de muitos aspectos, tais como: técnicas iniciais de fabricação, matérias-primas usadas, relações de equilíbrio de fase, cinética de mudança de fase, crescimento de grão e sinterização (CHIANG et al., 1997). É interessante ressaltar alguns aspectos pertinentes à microestrutura cerâmica.

2.4.1 Equilíbrio de fases

Um sistema em equilíbrio está em seu estado de menor energia livre para determinada composição, temperatura, pressão e outras condições impostas. Quando um dado conjunto de parâmetros do sistema é fornecido só pode haver uma configuração de fases, e a composição de cada fase é determinada. O tempo requerido para se atingir o estado de equilíbrio a partir de um estado inicial arbitrário é muito variável e depende de outros fatores, além do estado de equilíbrio final. Para sistemas ricos em sílica, a alta viscosidade da fase líquida leva a baixas taxas de reação e tempos muito longos antes que o equilíbrio seja estabelecido (KLINGSBERG, 1963; KINGERY et al., 1976; CHIANG et al., 1997).

Quando um sistema está em equilíbrio, é necessário que a temperatura e a pressão sejam uniformes e que o potencial químico ou a pressão de vapor de cada constituinte seja o mesmo em cada fase. Caso contrário há uma tendência

ao aquecimento ou transferência de material de uma parte a outra do sistema. Gibbs mostrou que as condições de equilíbrio só podem ocorrer se a relação

$$P + v = N + 2 \quad (1)$$

é satisfeita. É conhecida como a lei de fases, onde P é o número de fases presentes no equilíbrio, v a variância ou número de graus de liberdade e N o número de componentes. A variância é o número de variáveis intensivas (pressão, temperatura, composição) que podem ser alterados independentemente e arbitrariamente sem levar em conta o desaparecimento de uma fase ou o aparecimento de uma nova fase. O número de componentes é o menor número de constituintes químicos independentemente variáveis, necessários e suficientes para expressar a composição de cada fase presente. Uma fase é definida como qualquer parte do sistema que é fisicamente homogênea e envolvida por uma superfície sendo mecanicamente separada de outras partes do sistema (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

O potencial químico μ_i de cada constituinte i é o mesmo em cada fase presente em equilíbrio. O potencial químico é igual à energia livre molar parcial

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2} \quad (2)$$

que é a mudança na energia livre de um sistema a pressão e temperatura constantes resultantes da adição de um mol do constituinte i em uma tal extensão do sistema de modo que não há mudança apreciável na concentração (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

A principal limitação da lei de fases é que se aplica somente para estados de equilíbrio, requerendo equilíbrio homogêneo dentro de cada fase e equilíbrio heterogêneo entre fases. Embora um sistema em equilíbrio sempre obedeça à lei de fases, o oposto nem sempre é verdadeiro, i.e., a conformidade com a lei de fases não é uma demonstração de equilíbrio (KINGERY et al., 1976).

2.4.2 O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Neste sistema particular há um componente presente, mulita, que apresenta fusão incongruente. O eutético entre mulita e cristobalita ocorre a 1.587°C formando um líquido que contém 95% molar de SiO_2 . A temperatura solidus entre mulita e alumina ocorre a 1.828°C (fig.11).

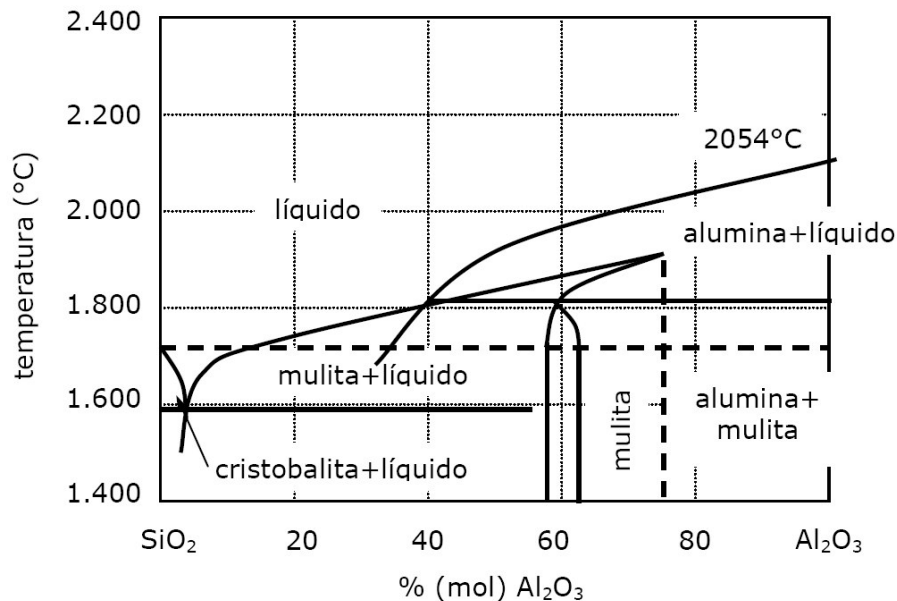


Figura 11. Sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (KINGERY et al., 1976)

2.4.3 O sistema $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$

É um sistema ternário importante para muitos produtos cerâmicos. Este sistema é composto de vários componentes binários e de dois componentes ternários, cordierita, $2\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$, e safirina, $4\text{MgO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$, ambos apresentando fusão incongruente. A menor temperatura liquidus ocorre no eutético tridimita-protoenstatita-cordierita (fig.12) a 1.345°C ; o eutético cordierita-enstatita-forsterita ocorre a 1.360°C , muito próximo a esta temperatura (KLINGSBERG, 1963; KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992;

CHIANG et al., 1997). Porém, a literatura reporta a formação de cordierita à baixa temperatura (próxima a 1.150°C) em alguns sistemas vitrocerâmicos alcalinos e mesmo abaixo de 900°C a partir de processos sol-gel (PAVLOV et al., 1976; ALEKSEEVA e PAVLOV, 1978).

O uso de argilas e talco como matéria-prima para vários produtos cerâmicos é a base para o desenvolvimento de muitas composições. Estes materiais são plásticos, sendo fáceis de conformar, em consequência de serem constituídos por partículas muito finas e em forma de placas; além disso, o pequeno tamanho de suas partículas é essencial para o processo de sinterização.

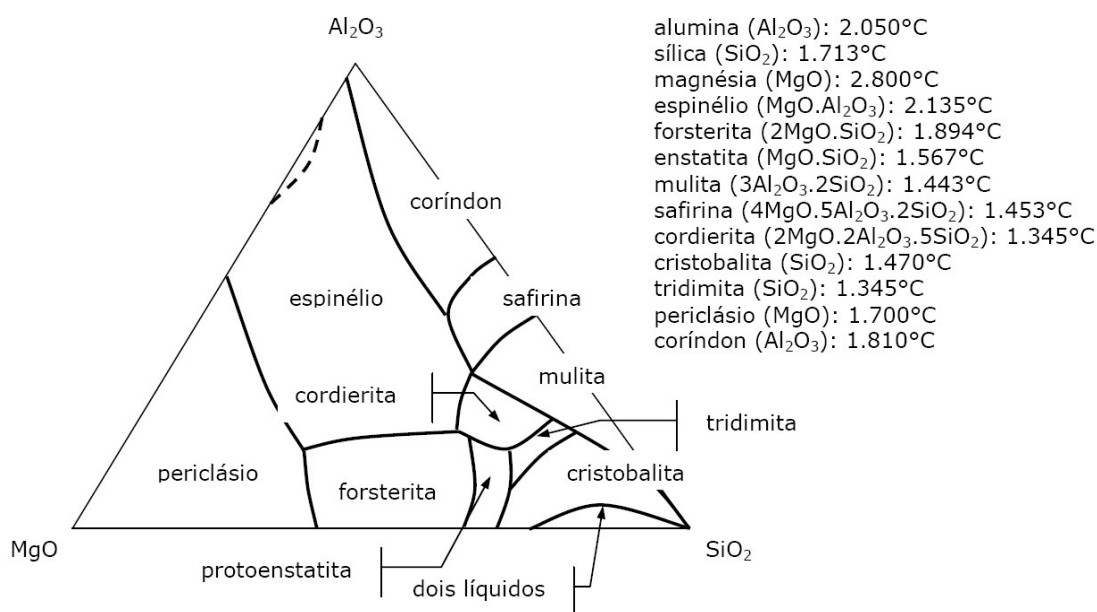


Figura 12. Sistema ternário $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (KINGERY et al., 1976)

No aquecimento, as argilas decompõem-se a 980°C formando mulita finamente dispersa em uma matriz de sílica. O talco a 1.000°C decompõe-se em pequenos cristais de protoenstatita, MgSiO_3 , também dispersos em uma matriz de sílica. Continuando o processo de aquecimento das argilas ocorre uma série de fenômenos: crescimento dos cristais de mulita, cristalização da matriz de sílica em cristobalita e formação de um líquido eutético a 1.595°C. Para o talco, a continuidade do processo de aquecimento provoca crescimento dos cristais de enstatita e formação de líquido a 1.547°C. Nesta temperatura quase toda a composição funde, pois o talco (63,5% SiO_2 e 31,7% MgO) não está longe da

composição eutética no sistema MgO-SiO₂ (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997)

O principal fato que caracteriza o comportamento à fusão de cerâmicos que contêm alto teor de talco é o limitado intervalo de sinterização, resultado da fusão parcial dos materiais puros utilizados. Para o talco puro não é formada fase líquida até 1.547°C, quando toda a composição se funde. Mas, usando-se misturas de talco-argila é possível a obtenção de grande quantidade de fase líquida a temperaturas mais baixas. Como a quantidade de líquido cresce rapidamente com o aumento da temperatura, na prática o intervalo de sinterização torna-se reduzido. A utilização de matérias-primas que contenham Na₂O, K₂O, CaO, BaO, Fe₂O₃ e TiO₂ em pequenas quantidades pode baixar e alargar o intervalo de fusão. A adição de feldspato aumenta em muito o intervalo e a facilidade de sinterização (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

2.5 Transformação de fases

Quando pressão, temperatura ou composição são alteradas, surgem novos estados de equilíbrio, mas pode ser necessário um longo tempo para que as novas condições de baixa energia sejam obtidas. Em geral, a taxa na qual o equilíbrio é obtido é tão importante quanto o conhecimento do estado de equilíbrio.

Segundo Gibbs há dois processos nos quais uma fase pode transformar-se em outra: (a) decomposição espinoidal, onde inicialmente as alterações ocorrem a uma pequena taxa mas em uma grande extensão, e que nos estágios iniciais de transformação assemelha-se ao crescimento de ondas (fig.13a); e (b) nucleação e crescimento, onde as alterações ocorrem inicialmente a grandes taxas mas em uma pequena extensão do volume (fig.13b) (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

A cinética dos dois tipos de processos pode ser rápida ou lenta, dependendo de fatores tais como a força motriz termodinâmica, mobilidade atômica ou

heterogeneidades da amostra. No processo de transformação por nucleação e crescimento, ambas as etapas podem limitar a taxa do processo global de tal modo que possa ser difícil de se atingir o equilíbrio.

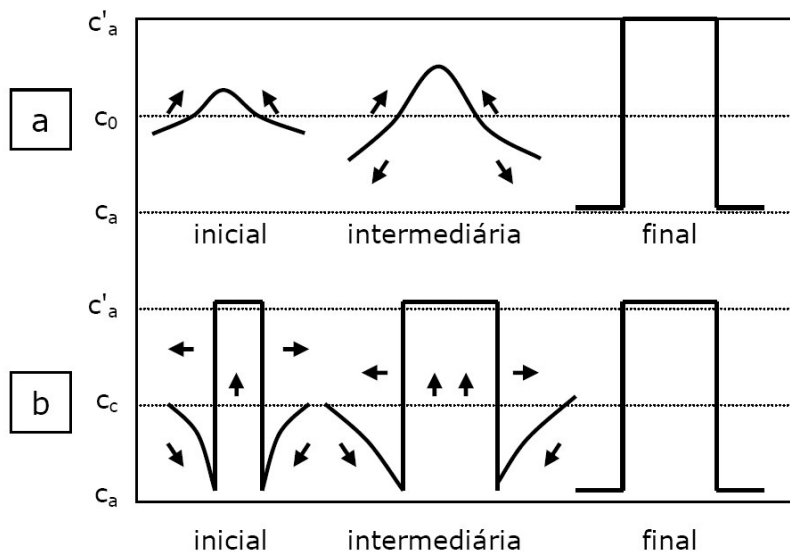


Figura 13. Avaliação esquemática dos perfis de concentração por (a) decomposição espinoidal e (b) nucleação e crescimento (KINGERY et al., 1976)

2.5.1 Transformação por nucleação e crescimento

Considere-se uma amostra aquecida rapidamente a uma temperatura na qual uma nova fase estável é mantida nesta temperatura por um tempo τ ; o volume da região transformada é designado V^β e o volume da fase original remanescente V^α ; em um pequeno intervalo de tempo $d\tau$, o número de partículas da nova fase que se forma é

$$N_\tau = I_v V^\alpha d\tau \quad (3)$$

onde I_v é a taxa de nucleação, i.e., o número de novas partículas formadas por unidade de volume e de tempo (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003). Se a taxa de crescimento por unidade de área da interface u é

isotrópica, a região transformada tem forma esférica. Considerando u independente do tempo, o volume do material transformado no tempo t é

$$V_{\tau}^{\beta} = \frac{4\pi}{3} u^3 (t - \tau)^3 \quad (4)$$

Nas fases iniciais de transformação, quando os núcleos estão bem espaçados, não há interferência significativa entre núcleos, e $V^{\alpha} = V$, o volume da amostra. Assim

$$\frac{V^{\beta}}{V} = \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \quad (5)$$

Considerando os efeitos das regiões já transformadas e sendo I_v constante, obtém-se

$$\frac{V^{\beta}}{V} = 1 - e^{\left(-\frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4\right)} \quad (6)$$

A fração volumétrica da nova fase formada em um dado tempo parece depender das constantes cinéticas individuais I_v e u . Este fato pode ser relacionado com uma série de fatores termodinâmicos e cinéticos, tais como calor de transformação, mobilidade atômica e saída do equilíbrio (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

2.5.2 Decomposição Espinoidal

É a transformação de fase contínua onde a alteração começa como uma onda que é pequena em amplitude e grande em extensão (fig.13a). A curva espinoidal representa o limite de estabilidade química. Para composições fora da região espinoidal, o potencial químico de um dado componente aumenta com a densidade deste, e uma solução homogênea torna-se estável ou metaestável,

dependendo se a composição dada está dentro ou fora da fenda de miscibilidade (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

Dentro da fenda, mas fora da região espinoidal, uma composição homogênea é estável em relação às flutuações infinitesimais de composição (fig.14), mas pode separar-se em um sistema bifásico em equilíbrio pelo processo de nucleação e crescimento. Ao contrário, para composições dentro da região espinoidal, uma solução homogênea é instável em relação às flutuações infinitesimais de composição ou densidade, e não há barreiras termodinâmicas para o crescimento de uma nova fase (KINGERY et al., 1976).

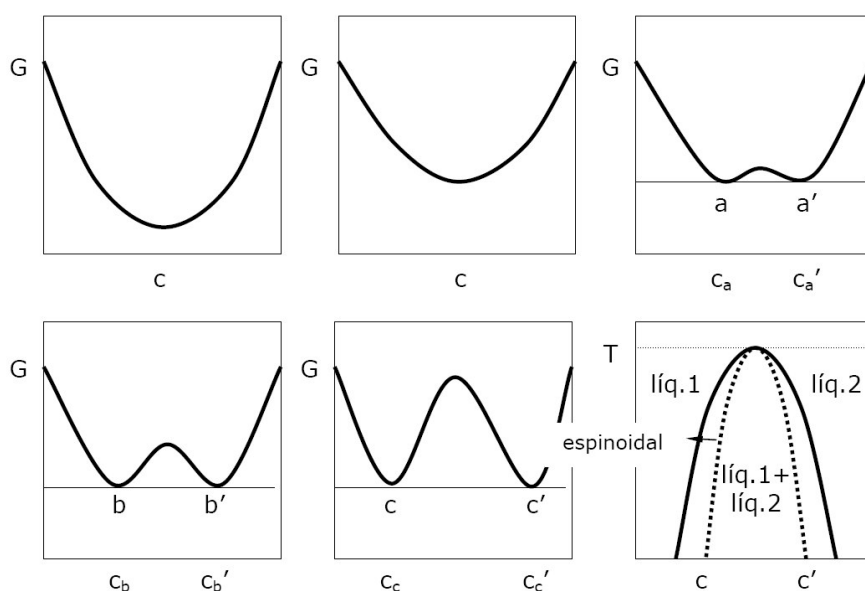


Figura 14. Curvas de energia livre de Gibbs versus concentração para dois líquidos imiscíveis (KINGERY et al., 1976)

Para uma solução binária isotrópica, infinita e incompressível, a energia livre de uma solução não uniforme pode ser expressa por

$$G = N_v \int_v [g(C) + \kappa(\nabla C)^2] dV \quad (7)$$

onde $g(C)$ é a energia livre por molécula de uma solução uniforme de composição C , κ é uma constante que é positiva para uma solução que tende a separar-se em duas fases, e N_v é o número de moléculas por unidade de volume. O termo

$\kappa(\nabla C)^2$ refere-se ao gradiente de concentração da solução. Expandindo $g(C)$ em uma série de Taylor sobre C_0 , a composição média, e considerando uma flutuação de composição na forma

$$C - C_0 = A \cos \beta x \quad (8)$$

obtém-se para a mudança na energia livre das flutuações de composição

$$\frac{\Delta G}{V} = \frac{A^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \right)_{C_0} + 2\kappa\beta^2 \right] \quad (9)$$

Assim, para composições a uma dada temperatura dentro da fenda de miscibilidade mas fora da região espinoidal, a separação de fase só pode ocorrer pelo processo de nucleação e crescimento, pois a formação de flutuações de composição infinitesimais são acompanhadas por um aumento na energia livre do sistema; tal sistema é descrito como metaestável. Dentro da região espinoidal o sistema é instável (em relação às flutuações de composição) em uma escala suficientemente grande, pois as flutuações podem diminuir a energia livre do sistema. Para flutuações em uma escala menor, entretanto, o sistema é efetivamente metaestável devido à energia superficial incipiente envolvida na formação de regiões que diferem em composição (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

2.6 Reações entre sólidos: Interdifusão entre sólidos

A interdifusão entre dois cerâmicos também pode ser considerada como a formação de um produto de reação; este produto de reação é melhor descrito por uma solução sólida que por uma fase distinta ou separada (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997). Como exemplo, considere-se a interdifusão de cristais de M_1O e M_2O a alta temperatura como sendo uma solução sólida quase ideal; deste modo, o potencial químico é relacionado

diretamente à composição (concentração) por $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma c_i$ onde o coeficiente de atividade γ é igual à unidade. Assim

$$\tilde{D} = [D_1^T X_2 + D_2^T X_1] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \right) = D_{M_1}^T X_{M_1} + D_{M_2}^T (1 - X_{M_2}) \quad (10)$$

que é a equação de Darken e assume equilíbrio local em qualquer parte da zona de interdifusão (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

Quando a taxa de formação do produto de reação é controlada pela difusão através da camada planar do produto, observa-se uma lei de taxa parabólica, na qual o coeficiente de difusão é aquele para processo limitado por taxa. A espessura de camada planar do produto de reação é dada pela relação parabólica

$$y = \left(2K\rho\kappa \frac{2\gamma}{r} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (11)$$

onde K é o coeficiente de permeação (dependente do tamanho de partícula, empacotamento, viscosidade e da temperatura), ρ é a densidade da camada de produto, κ é o fator para converter o volume removido para o volume depositado, $2\gamma/r$ é a pressão de capilaridade e t o tempo de reação. Esta lei de taxa parabólica é comumente observada para processos cinéticos onde a etapa limitante é o transporte de massa através da camada de reação (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

2.6.1 Reações a partir de pós

Na maioria dos processos de interesse em tecnologia cerâmica as reações em estado sólido são efetuadas misturando-se intimamente os pós. Isto altera a geometria das partículas, e as reações ocorrem sobre a superfície das mesmas (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

Se a reação é conduzida isotermicamente, a taxa de formação da zona de reação depende da taxa de difusão. Para as etapas iniciais da reação a taxa de crescimento da camada interfacial é dada com uma boa aproximação pela relação parabólica. Se V é o volume do material que não reagiu no tempo t , então

$$V = \frac{4}{3}\pi(r - y)^3 \text{ ou } V = \frac{4}{3}\pi r^3(1 - \alpha) \quad (12)$$

onde α é o volume de material que já reagiu; combinando-se as equações

$$y = r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) \quad (13)$$

e, combinando-se com a equação da relação parabólica tem-se

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \left(\frac{K^*D}{r^2}\right)t \quad (14)$$

Esta relação aplica-se para geometria esférica. Considerando-se $(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2$ em relação ao tempo, pode-se obter uma constante para taxa de reação equivalente a K^*D/r^2 , que é característica das condições de reação. A constante K^* é determinada pela diferença de potencial químico das espécies que se difundem através da camada de reação e de detalhes da geometria.

Esta relação abrange muitas reações de estado sólido, incluindo os sistemas de silicatos, formação de ferritas, reações para formar titanatos e outros processos de interesse cerâmico. Há duas simplificações que limitam sua aplicabilidade e a faixa na qual ela fornece adequadamente as taxas de reação. Primeiro, a equação é válida somente para pequenas espessuras de reação Δy ; e segundo, não há consideração quanto à mudança no volume molar entre os reagentes e a camada de produto. A dependência com o tempo para a fração que reagiu corrigida por estas duas limitações é dada por

$$[1 + (Z - 1)a]^{2/3} + (Z - 1)(1 - a)^{2/3} = Z + (1 - Z) \left(\frac{K^*D}{r^2} \right) t \quad (15)$$

onde Z é o volume de partícula formado por unidade de volume de partícula esférica que é consumida, isto é, a razão de volumes equivalentes.

O cálculo das taxas de reação dadas por tais relações em uma base absoluta requer o conhecimento do coeficiente de difusão para todas as espécies iônicas e o conhecimento da geometria do sistema e do potencial químico para cada espécie com relação a sua posição na camada do produto de reação. As espécies que se difundem que controlam a taxa de reação são aqueles íons que se movem mais rapidamente, ou íons mais elétrons, capazes de chegar à interface de contorno de fase. Todas as limitações discutidas devem ser consideradas (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

Outra dificuldade em cálculos quantitativos detalhados é a forte dependência das taxas de reação com a estrutura do produto de reação. Em muitos casos o produto de reação é formado de tal modo que não é coerente com os reagentes. Devido às alterações volumétricas ele pode ser formado com muitos defeitos e fissuras. Em conseqüência, há grande oportunidade de difusão superficial e de contorno, e o coeficiente de difusão indicado nas relações não é necessariamente idêntico à difusão em um monocristal ou um corpo policristalino denso; estes valores indicam um limite inferior para o coeficiente de difusão real e para a possível taxa de reação.

Quando novas fases são formadas, como por decomposição de carbonatos a baixas temperaturas, há uma forte tendência para os parâmetros iniciais da rede em ter um valor de não equilíbrio, correspondendo a uma estrutura e interface não coerente com o reagente, devido a efeitos de nucleação e crescimento. Os coeficientes de difusão para esta rede em não equilíbrio são normalmente maiores que aqueles para o produto final em equilíbrio.

Por exemplo, é freqüentemente observado um crescimento na taxa de reação em estado sólido na temperatura de transição polimórfica (efeito Hedvall). Este efeito está relacionado às deformações da rede e fissuras formadas por alterações de volume no ponto de transição; estas deformações da rede e fissuras ocorrem extensivamente no quartzo, por exemplo, no qual a mudança de

volume é grande. Também há tendência a ocorrer equilíbrio entre duas formas polimórficas na temperatura de transição, com uma interface coerente elevando as deformações da rede, o que aumenta os coeficientes de difusão e a oportunidade de transferência de material (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

2.7 Sinterização em estado sólido

As alterações que ocorrem durante o processo de sinterização dos materiais cerâmicos estão relacionadas a alterações no tamanho e forma do grão, alterações na forma do poro e alterações no tamanho deste (KINGERY et al., 1976; THÜMMLER e OBERACKER, 1993). Um pó compactado, antes de ser sinterizado, é composto por grãos individuais separados por uma porosidade entre 25% e 60% em volume, dependendo do material utilizado e do método de processamento.

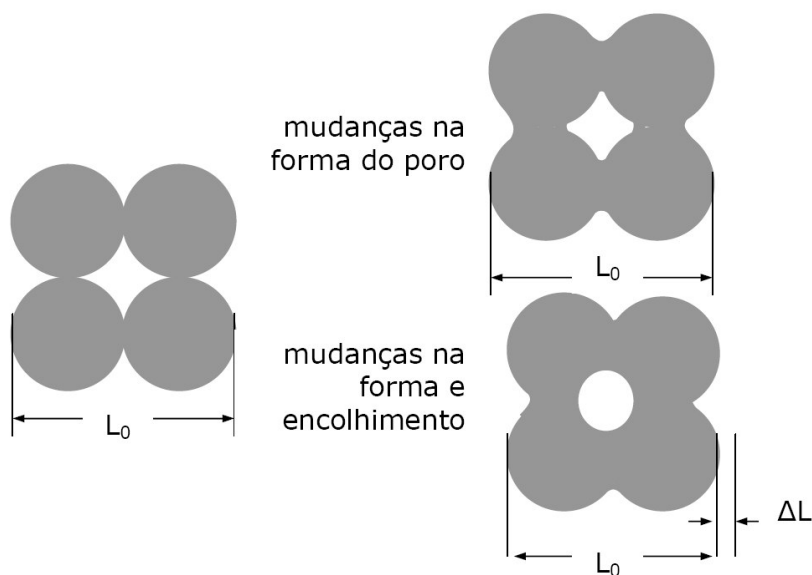


Figura 15. Alterações na forma do poro durante sinterização (KINGERY et al., 1976)

Para maximizar algumas propriedades físicas e mecânicas é desejável eliminar a maior quantidade de porosidade que seja possível. Isto pode ser obtido durante a sinterização pela transferência de material de uma parte da estrutura para outra (fig.15). Os poros inicialmente presentes podem alterar sua forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar de tamanho.

Normalmente a forma e o tamanho dos poros presentes mudam durante o processo de sinterização, sendo que estes se tornam mais esféricos e menores com a continuidade do processo (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997; DAS e DANA, 2003).

2.7.1 Força motriz para a densificação

A energia livre necessária para a densificação é obtida com o decréscimo na área superficial e com a redução da energia livre superficial, o que ocorre pela eliminação das interfaces sólido-vapor. Ao mesmo tempo ocorre a formação de uma nova interface sólido-sólido de baixa energia. Durante o processo de sinterização há a tendência de transferência de material devido às diferenças na curvatura da superfície das partículas, o que causa variação na pressão de vapor de várias partes do sistema. A transferência de material por este processo, chamado evaporação-condensação, ocorre em poucos sistemas, mas sendo um processo simples, pode ser usado para o entendimento de processos mais complexos (KINGERY et al., 1976).

Nos estágios iniciais do processo, quando o pó compactado está começando a sinterizar (fig.16), há um raio de curvatura positivo na superfície das partículas, de modo que a pressão de vapor é um pouco maior que aquela para uma superfície plana. Somente na junção entre as partículas há a formação de um contato que apresenta um pequeno raio de curvatura negativo e uma pressão de vapor com magnitude menor que a pressão de vapor da partícula. A diferença de pressão de vapor entre a área do contato e a superfície da partícula gera a

transferência de material para a área do contato (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

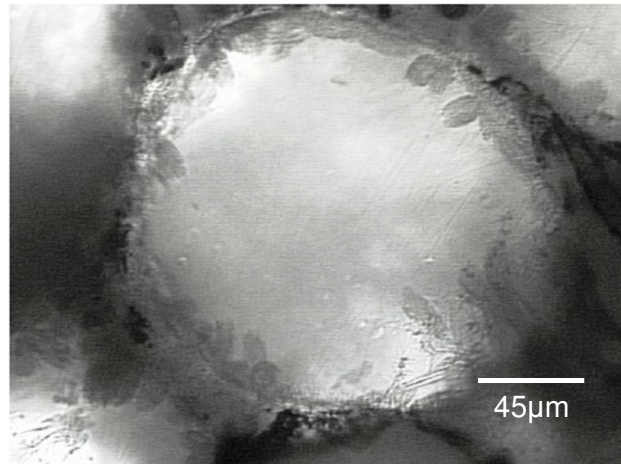


Figura 16. Estágios iniciais de sinterização por evaporação-condensação (PRADO et al., 2004)

A taxa pela qual a área de contato entre as partículas aumenta pode ser calculada igualando-se a taxa de transferência de material para a superfície da lente que se forma entre as esferas ao aumento de volume do contato; a pressão de vapor sobre o raio de curvatura do contato é diminuída em função da energia livre, de acordo com

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{\gamma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{x} \right) \quad (16)$$

onde p_1 é a pressão de vapor sobre o raio de curvatura do contato, M é o peso molecular do vapor, e ρ é a densidade. Neste caso, o raio de curvatura do contato é muito maior que o raio de curvatura da superfície, r , sendo que a diferença de pressão $p_0 - p_1$ é pequena. Como uma boa aproximação $\ln p_1/p_0 = \Delta p/p_0$, assim

$$\Delta p = \frac{\gamma M p_0}{\rho r RT} \quad (17)$$

onde Δp é a diferença entre as pressões de vapor do raio de curvatura do contato e o vapor saturado em equilíbrio com as superfícies quase planas da partícula. A taxa de condensação é proporcional à diferença de equilíbrio e de pressão de vapor atmosférica, sendo dada por

$$m = \alpha \Delta p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (18)$$

onde α é o coeficiente de acomodação, próximo à unidade; assim, a taxa de condensação deveria ser igual ao acréscimo em volume; então

$$\frac{mA}{\rho} = \frac{dv}{dt} \quad (19)$$

Da geometria do sistema, o raio de curvatura nos pontos de contato é aproximadamente igual a $x^2/2r$ para x/r menor que 0,3; a área da superfície da lente entre as esferas é aproximadamente igual a $\pi^2 x^3/r$; o volume contido na área da lente é aproximadamente $\pi x^4/2r$. Deste modo

$$\rho = \frac{x^2}{2r}; \quad A = \frac{\pi^2 x^3}{r}; \quad v = \frac{\pi x^4}{2r} \quad (20)$$

Substituindo os valores para m , A e v , tem-se a relação para a taxa de crescimento na área de contato entre as partículas

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} p_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} \rho^2} \right)^{1/3} r^{-2/3} t^{1/3} \quad (21)$$

Esta equação fornece a relação entre o diâmetro da área de contato entre as partículas e as variáveis que influenciam sua taxa de crescimento. A distância entre os centros das partículas esféricas não é afetada pela transferência de material; isto significa que a retração total do pó compactado não é afetada pela

transferência de material como uma fase vapor, e somente a forma dos poros é alterada; tal alteração na forma dos poros pode ter um efeito apreciável em muitas propriedades, mas não altera a densidade (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997), isto apenas para o mecanismo de sinterização por evaporação-condensação.

2.7.2 Processos de estado sólido

A diferença de energia livre ou potencial químico entre a área do contato e a superfície da partícula proporciona a força motriz que causa a transferência de material pelos meios mais rápidos possíveis. Se a pressão de vapor é baixa, a transferência de material pode ocorrer mais prontamente por processos de estado sólido. Além do processo de transporte de vapor, a matéria pode ser transportada através da superfície da partícula, do corpo da partícula e do contorno de grão formado entre partículas, por meio de difusão superficial, de contorno de grão ou volumétrica (fig.17) (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; THÜMMLER e OBERACKER, 1993; CHIANG et al., 1997).

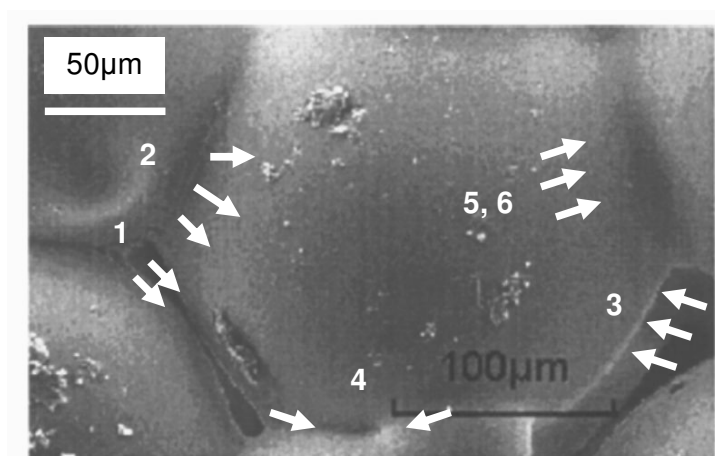


Figura 17. Caminhos alternativos para transporte de matéria durante os estágios iniciais de sinterização: (1) difusão superficial; (2) difusão volumétrica a partir da superfície; (3) transporte de vapor; (4) difusão em contorno de grão; (5) difusão

volumétrica a partir de contorno de grão; (6) difusão volumétrica a partir de discordâncias (KINGERY et al., 1976)

Qual processo é mais efetivo na sinterização de um sistema em particular é função das taxas relativas entre eles, pois são processos paralelos. Além disso, somente os processos de transporte de matéria pelo volume ou contorno de grão causam retração e eliminação dos poros.

O cálculo da cinética dos outros processos é análogo à determinação da taxa de sinterização pelo processo de transporte de vapor, com algumas diferenças na geometria do sistema. A taxa na qual o material é depositado na superfície é igual ao aumento de volume do material transportado; sendo

$$\rho = \frac{x^2}{4r}; \quad A = \frac{\pi^2 x^3}{2r}; \quad V = \frac{\pi x^4}{4r} \quad (22)$$

e considerando a taxa de migração de lacunas, há uma diferença de concentração destas. Se c é a concentração de lacunas, Δc é o excesso sobre a concentração em uma superfície plana, c_0 ; assim

$$\Delta c = \frac{\gamma a^3 c_0}{RT\rho} \quad (23)$$

onde a^3 é o volume atômico da lacuna que se difunde e R é a constante de Boltzmann. O fluxo de lacunas que se difundem a partir da área do contato por segundo e por centímetro, sob tal gradiente de concentração, pode ser determinado por

$$J = 4D_V \Delta c \quad (24)$$

onde D_V é o coeficiente de difusão para as lacunas, igual a $D^*/a^3 c_0$ sendo D^* o coeficiente de autodifusão. Combinando-se as equações acima e considerando que a taxa de difusão é igual ao acréscimo de volume, tem-se:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma a^3 D^*}{RT} \right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5} \quad (25)$$

Com a difusão, além do aumento da área de contato entre as partículas, há uma aproximação do centro das partículas; a taxa de aproximação é dada por $d(x^2/2r)/dt$; então

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left(\frac{20\gamma a^3 D^*}{\sqrt{2}RT} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (26)$$

Isto indica que a taxa da formação de contatos entre partículas é proporcional à raiz quinta de tempo, e que a retração de um compacto denso por este processo é proporcional à 2/5 potência de tempo. Na prática, a taxa de sinterização rapidamente decresce com o tempo, de modo que é impraticável a sinterização por longos períodos de tempo para se obter melhores propriedades (RICHERSON, 1992; THÜMMLER e OBERACKER, 1993; CHIANG et al., 1997).

O controle do tamanho de partícula é muito importante, pois a taxa de sinterização é inversamente proporcional a esta propriedade. Outra variável suscetível à análise e controle é o coeficiente de difusão; este é afetado pela composição e temperatura; o caminho de difusão mais efetivo, se superficial, por contorno ou volumétrico, é função da microestrutura. Alguns estudos (KINGERY et al., 1976) demonstram que a difusão superficial é mais importante nos estágios iniciais da sinterização, afetando o diâmetro dos contatos, mas não a retração ou porosidade; a difusão volumétrica e por contorno de grão tornam-se efetivas no decorrer do processo.

O controle efetivo dos processos de sinterização em estado sólido requer o controle da distribuição e do tamanho de partícula iniciais do material, da temperatura de sinterização, da composição e, freqüentemente, da atmosfera de sinterização. Com a continuidade do processo, forma-se uma microestrutura intermediária onde os poros e a região sólida são contínuos, seguido de uma etapa posterior onde os poros são isolados uns dos outros. Nesta etapa dois mecanismos são importantes, difusão em contorno e difusão volumétrica, ambas

tendo como fonte a região de contorno de grão. Para um poro esférico, o fluxo de material para um poro pode ser expresso por

$$J = 4\pi D_V \Delta c \left(\frac{r r_{ef}}{r_{ef} - r} \right) \quad (27)$$

onde D_V é o coeficiente de difusão volumétrica, Δc é o excesso de concentração de lacunas, r é o raio do poro, e r_{ef} é o raio efetivo da fonte do material.

Para uma amostra com um grande número de poros, todos de mesmo tamanho, a distância de difusão média no contorno é menor quando há mais poros, e a eliminação dos poros é mais rápida na amostra com maior porosidade. Assim, embora os termos que influenciam a taxa de sinterização (temperatura, concentração de soluto, energia superficial e tamanho de poro) estejam bem estabelecidos, a relação geométrica entre os contornos de grão e os poros pode ter uma infinidade de formas, sendo crítica na determinação do que realmente ocorre.

Durante os estágios intermediários do processo de sinterização há uma variação de tamanho dos poros e a lenta eliminação dos poros maiores leva a uma variação na concentração de poros nos estágios posteriores da sinterização. Tal variação de concentração pode ser causada por aglomerados locais, diferenças de empacotamento, variações de tamanho de partícula da matéria-prima, variações de densidade a verde causadas pelo atrito matriz-parede durante a compactação, e devido a maior eliminação de poros perto das superfícies causada por gradientes de temperatura durante o aquecimento (RICHERSON, 1992; THÜMLER e OBERACKER, 1993; CHIANG et al., 1997).

Como consequência, parte da amostra contendo poros tende a retrair, mas é contida por outras partes isentas de poros. Deste modo, a distância de difusão efetiva não é mais entre um poro e um contorno de grão adjacente, mas entre dois poros ou entre um poro e a superfície, distância muitas ordens de grandeza maior.

Normalmente, a densificação continua por processo de difusão até uma porosidade de 10%; a partir deste ponto ocorre um rápido crescimento de grão por recristalização secundária, e a taxa de densificação é rapidamente reduzida.

Para se obter densificação além deste ponto é essencial evitar-se a recristalização secundária; o modo mais eficaz é a utilização de aditivos que evitem ou diminuam a migração pelos contornos de grão a ponto de haver eliminação de poros (RICHERSON, 1992; CHIANG et al., 1997).

2.7.3 Sinterização com presença de líquido reativo

Outro processo que leva à densificação é a sinterização na presença de um líquido reativo; são sistemas nos quais a fase sólida apresenta certo limite de solubilidade no líquido na temperatura de sinterização; a parte essencial do processo de sinterização é a solução e precipitação dos sólidos, que aumenta o tamanho dos grãos e a densidade. Tal processo ocorre em sistemas compósitos e sistemas óxidos quando a fase líquida é fluida e reativa (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; THÜMMLER e OBERACKER, 1993; CHIANG et al., 1997).

Para que haja densificação rápida é essencial haver uma quantidade apreciável de fase líquida, solubilidade apreciável do sólido no líquido e molhabilidade do sólido pelo líquido. A força motriz para a densificação é derivada da pressão capilar da fase líquida localizada entre as partículas sólidas finas. Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, cada espaço entre as partículas torna-se um capilar no qual se desenvolve uma pressão capilar substancial.

A pressão capilar resulta em densificação por meio de diferentes processos simultâneos. Inicialmente, na formação da fase líquida, há a reordenação das partículas resultando em um empacotamento mais efetivo; pode ocorrer densificação completa se o volume de líquido presente for suficiente para preencher completamente os interstícios.

Em seguida, nos pontos de contato entre as partículas, as altas tensões locais ocasionam deformação plástica e escoamento, permitindo uma maior reordenação. Durante o processo de sinterização, há uma solução de partículas pequenas com crescimento das maiores por transferência de material através da fase líquida.

Devido à constância da pressão capilar pode ocorrer nova reordenação de partículas durante a etapa de crescimento dos grãos, havendo nova densificação. Nos casos em que o líquido penetra entre as partículas, a pressão crescente nos pontos de contato leva a uma solubilidade crescente, de modo que há transferência de material além das áreas de contato, resultando em aproximação dos centros das partículas e conseqüente retração.

Finalmente, a menos que haja molhamento completo, ocorre recristalização e crescimento de grão suficientes para formar um esqueleto sólido, e o processo de densificação é diminuído e interrompido (RICHERSON, 1992; THÜMMLER e OBERACKER, 1993; CHIANG et al., 1997).

A sinterização com fase líquida é um processo mais complexo que o processo em estado sólido. O processo requer uma fase sólida com partículas finas para desenvolver as pressões capilares necessárias, que são proporcionais ao inverso do diâmetro do capilar. A concentração de líquido relativa ao pacote de partículas sólidas deve ser em uma quantidade apropriada para o desenvolvimento da pressão capilar necessária. Além disso, o processo pára quando e se o esqueleto sólido é formado por coalescimento de partículas.

Um outro ponto crítico é o grau de molhamento requerido para a continuidade do processo. Em alguns sistemas importantes como magnésia e silicatos líquidos o ângulo diédrico é pequeno, e o sólido é molhado pela fase líquida, como requerido para o desenvolvimento da pressão capilar necessária. Embora um ângulo diédrico igual a zero não seja essencial para sinterização com fase líquida, se esta condição é obtida o processo torna-se mais efetivo.

2.8 Características da microestrutura de materiais cerâmicos

A porosidade é a fase que quase sempre está presente em cerâmicas preparadas por compactação de pós e tratamento térmico (fig.18). Pode ser caracterizada pela fração volumétrica dos poros presentes e pelo seu tamanho, forma e distribuição comparada com outras fases. A quantidade de poros pode variar de zero a 90% do volume total; é uma medida fundamental, mas não é

suficiente. Muitas propriedades são fortemente dependentes da forma e distribuição dos poros; por exemplo, a condutividade térmica varia com a porosidade entre amplos limites (HENCH e GOULD, 1971; FULRATH e PASK, 1976; KINGERY et al., 1976; DONDI et al., 1995; CHEUNG e DARVELL, 2002).

Além da porosidade torna-se necessário determinar a quantidade, tamanho, forma e distribuição de outros componentes presentes para caracterizar completamente a microestrutura. Para composições multifásicas deve-se levar em conta a quantidade, distribuição e orientação das fases separadas. A estrutura mais comum é a de uma ou mais fases dispersas em uma matriz contínua. As fases podem estar orientadas segundo a mesma orientação da matriz, e em algumas cerâmicas são encontradas preferencialmente ao longo dos contornos de grão, contornos de subgrão, ou outros sítios preferenciais (DONDI et al., 1995; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; CHEUNG e DARVELL, 2002).

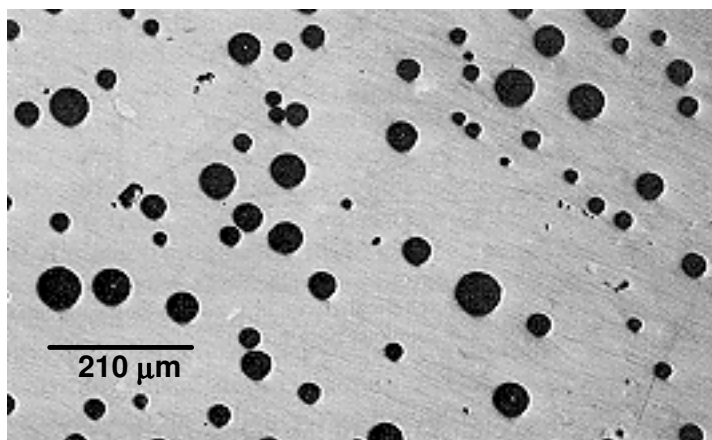


Figura 18. Estrutura porosa encontrada em porcelana japonesa sinterizada a alta temperatura (não atacado) (KINGERY et al., 1976)

Outra importante informação obtida pela análise microestrutural são as quantidades relativas das fases presentes, que podem ser determinadas por técnicas convencionais de contagem de pontos ou análise linear, ou por técnicas computacionais de análise de imagem.

Pelas técnicas convencionais (KINGERY et al., 1976), sabe-se que para uma amostra aleatória a fração volumétrica de uma fase é igual à fração da área seccionada por um plano aleatório que passa pela amostra, ou igual à fração linear

da fase que intersecta uma linha aleatória desenhada através da amostra, ou ainda igual à fração de pontos aleatoriamente distribuídos ao longo de uma linha sobre uma área seccionada desta fase. Assim, usando-se técnicas de análise de fases pode-se obter não somente a fração volumétrica das fases presentes, mas também o tamanho e distribuição espacial das fases presentes (DONDI et al., 1995; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; CHEUNG e DARVELL, 2002).

2.9 Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos

Uma das principais razões das cerâmicas não serem usadas mais amplamente é o fato destas falharem por fratura frágil, como os vidros. Normalmente não exibem deformação plástica apreciável e têm baixa resistência ao impacto. O uso de cerâmicos para muitas aplicações é limitado por estas propriedades mecânicas relativamente deficientes.

Vários fatores influenciam a elasticidade e resistência à fratura dos materiais cerâmicos, sendo medidas quantitativamente por alguns valores críticos de tensão. A fratura não ocorre como consequência de um único processo simples para todos os materiais e condições, pois há vários mecanismos tão diferentes que provocam a ruptura do material como resultado das tensões mecânicas atuantes. Além disso, um dado material pode falhar por diferentes mecanismos, dependendo do nível de tensão, taxa de deformação, histórico, condições ambientais e temperatura (KINGERY et al., 1976; DAVIDGE, 1979; KNOTT, 1979; DONDI et al., 1995; QUINN e LLOYD, 2000; ECE e NAKAGAWA, 2002; BRAGANÇA e BERGMANN, 2003).

2.9.1 Processos de fratura

A maioria dos cerâmicos falha de modo frágil, processo no qual a fratura ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica. Os materiais não cristalinos

tais como o vidro são sempre frágeis abaixo da temperatura de amolecimento, e a aparência da superfície da fratura é dita concoidal. Para os componentes cristalinos a fratura frágil geralmente ocorre por clivagem sobre certos planos cristalográficos. A altas temperaturas o componente cristalino pode falhar intergranularmente, quando ocorre cisalhamento do contorno de grão e surge uma trinca entre os grãos, causando uma concentração de tensões local e fratura final (DAVIDGE, 1979; ANUSAVICE et al., 1992; ŠTUBŇA et al., 1992; QUINN e LLOYD, 2000; TAI et al, 2000; ECE e NAKAGAWA, 2002; BRAGANÇA e BERGMANN, 2003).

Outra forma comum de fratura em materiais cerâmicos é a fratura por fadiga estática; neste caso ocorrem tensões preferenciais de corrosão na ponta de uma trinca sob tensão estática aplicada, de modo que a fratura ocorre um tempo após a carga ter sido aplicada. Este tipo de fratura é particularmente sensível às condições ambientais (WATCHMAN, 1996; MAITY e SARKAR, 2001; RHEE et al., 2001).

2.9.2 Efeitos da microestrutura

O maior efeito da microestrutura na maioria das cerâmicas é resultado da porosidade. Os poros obviamente diminuem a seção transversal da área na qual a carga é aplicada, mas também agem como concentradores de tensão. Experimentalmente (KINGERY et al., 1976; CARTY e SENAPATI, 1998; CHEUNG e DARVELL, 2002), a resistência de cerâmicas porosas decresce exponencialmente com a porosidade. Uma relação empírica para o efeito da porosidade é dada por

$$\sigma = \sigma_0 e^{-nP} \quad (28)$$

onde n varia entre 4 e 7 e P é a fração volumétrica porosa. A diferença na porosidade é responsável em maior parte pela diferença em resistência dos materiais (FULRATH e PASK, 1976; KINGERY et al., 1976).

Os poros podem ser benéficos para casos de alto gradiente de tensões; sob tensões induzidas por choque térmico, os poros tendem a obstruir a propagação da trinca, de modo que ocorre preferencialmente contenção da superfície que fratura completa. Isto ocorre porque a tensão cai rapidamente de um alto valor na superfície para um pequeno valor no interior (DONDI et al., 1995; CARTY e SENAPATI, 1998; IQBAL e LEE, 2000; KARASU et al., 2001; CHEUNG e DARVELL, 2002).

O caso mais simples de sistemas bifásicos são as cerâmicas vidradas (ou esmaltadas). Neste caso, o vidro normalmente é mais fraco que o substrato; a fratura geralmente surge na superfície. Assim, surgem grandes tensões em vidrados que têm um coeficiente de expansão térmica menor que o substrato; quando a cerâmica é resfriada o vidro é submetido a tensões compressivas (fig.19). As tensões trativas no substrato são pequenas comparadas às tensões compressivas no vidro, resultando em um reforço substancial (HÖCHE et al., 1999; ESCARDINO et al., 2000; KARASU et al., 2000; ESCARDINO, 2001; KHATER, 2001).

Em alguns casos a fratura inicia na interface substrato-vidrado, principalmente quando a expansão do vidro submete o substrato a tensões trativas, e a elevada compressão do vidro evita que a fratura inicie na superfície. Deste modo, não é desejável a compressão excessiva do vidro.

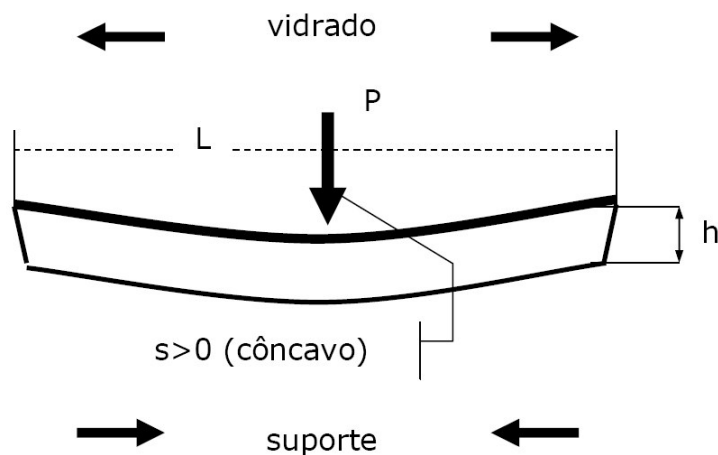


Figura 19. Tensões no vidro e no substrato após resfriamento e sob flexão aplicada

Em sistemas multifásicos vários aspectos podem ser predominantes, dependendo do tipo de fratura observada. As tensões em contornos de fases resultantes de coeficientes de expansão térmica diferentes são a influência mais comum sobre a resistência; esta configuração pode provocar trincas internas como as observadas em grãos de quartzo em porcelanas (fig.20). Neste caso o efeito de uma segunda fase também depende do tamanho de partícula. Uma segunda fase dúctil pode ser usada como um mecanismo bloqueador de trincas iniciadas em uma fase frágil (MIZUNO, 1991; MAITY e SARKAR, 2001; MUSTAFA et al., 2002; MUKHOPADHYAY et al., 2003).

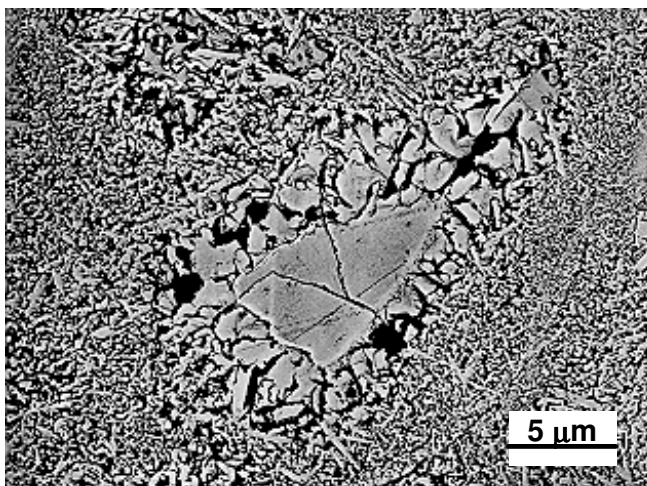


Figura 20. Grãos de quartzo com cristobalita formada na superfície (atacado 20 min, 100°C, 50% NaOH, réplica de sílica) (KINGERY et al., 1976)

2.10 Estado da arte em porcelanas

A plasticidade intrínseca dos argilominerais e a resultante facilidade de formação de peças resultaram no desenvolvimento dos conhecimentos em cerâmica há mais de 14 séculos atrás (RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998). Artefatos de mesa foram formados inteiramente à mão antes do desenvolvimento das modernas técnicas de formação automatizadas

desenvolvidas nos primórdios do século 20. Os primeiros tornos manuais foram introduzidos em 1925 e o desenvolvimento dos tornos automáticos na indústria de cerâmica de mesa não se popularizou até o final dos anos 1940. Os tornos com ferramentas automáticas são agora os mais comuns para fabricação de louça de mesa.

A indústria de revestimentos é a mais automatizada no setor de fabricação de cerâmica, devido ao desenvolvimento dos equipamentos que ocorreu na Itália, o que levou à quase completa automatização da produção (com exceção da manutenção), i.e., uma vez iniciado o processo, o único contato humano é nos estágios finais de inspeção. Atualmente, o processo de automação continua na indústria de louça de mesa, em direção aos processos de prensagem a seco e reofundição (colagem) por pressão. Aparentemente as indústrias de louças de mesa, de sanitários e de isoladores elétricos permanecerão em segundo plano em relação à de revestimentos quanto à automação por algum tempo devido à complexidade nas formas que são produzidas por estas (RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998).

Correspondendo ao aumento na automação ocorre um incremento no controle de processo. Antes da automação, taxas de perda de produção de até 60% na indústria de louça de mesa não eram incomuns. Hoje, as perdas estão entre 15% e 20% nas modernas indústrias de louças. Este elevado grau de produtividade é devido em parte pela melhor compreensão das variáveis que governam a reologia e a plasticidade dos corpos porcelânicos. Na era pré-automatização havia necessidade de se ter corpos relativamente macios, com plasticidade adequada para processamento manual. Com a introdução das técnicas de formação automatizadas, foi necessária a criação de corpos mais rígidos com plasticidade melhor controlada pelo uso de dispersantes e com um maior empacotamento de partículas. Antes do uso de dispersantes as suspensões cerâmicas eram "colhidas" em moldes, sendo que a polpa (a suspensão, a "barbotina") resultante era desigual e de difícil manuseio (CARTY e SENAPATI, 1998). Os dispersantes, inicialmente carbonato de potássio em 1844, depois carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e então silicato de sódio, foram introduzidos como um meio de diminuir a viscosidade da suspensão e então melhorar o processo de drenagem nos moldes (RICHERSON, 1992; REED, 1995).

Quanto à queima, inicialmente a produção de porcelana comercial ocorreu em fornos periódicos tipo colméia, usando-se carvão como combustível primário. Nas pequenas cerâmicas, os fornos eram usados sem frequência, dependendo da produção de uma quantidade suficiente de produto para preencher o volume do forno, sendo usados ciclos de queima da ordem de vários dias.

O processo de queima acompanhou o progresso da indústria; foram desenvolvidos fornos a túnel circulares projetados para as dimensões dos fornos colméias originais. Com o tempo foram desenvolvidos fornos a túnel lineares, permitindo um aumento significativo nos volumes de produção. A tecnologia de queima mais avançada é o atual forno a rolos, que pode produzir grandes quantidades de porcelana de mesa de alta qualidade ou revestimentos cerâmicos vitrificados, com ciclos de queima menores que uma hora (em alguns casos inferiores a trinta minutos) (CARTY e SENAPATI, 1998).

A maior parte das reações que ocorrem nos corpos porcelânicos são processos cineticamente governados que não atingem equilíbrio termodinâmico. Deste modo, a medição individual da temperatura não fornece um indicativo verdadeiro do calor envolvido na queima dos corpos cerâmicos e seu grau de maturidade.

Ao contrário, registradores de calor de queima, como cones pirométricos e outros dispositivos semelhantes (anéis e "temp checks") foram desenvolvidos para seguir a progressão da queima em função de sua resposta às variações de temperatura e tempo, demonstrando as taxas de aquecimento apropriadas para maturação. Os cones pirométricos foram o método mais utilizado para determinação de propriedades térmicas e, embora menos utilizados hoje na indústria, os corpos cerâmicos continuam a ser designados pelo seu "valor de cone". Os cones pirométricos são pirâmides de três lados feitas de misturas de caulim, feldspato, quartzo e outras matérias-primas, assemelhando-se à composição dos corpos cerâmicos, cuja função é de indicadores da cinética de reação química em corpos porcelânicos. Os primeiros cones pirométricos padronizados e regularmente utilizados foram introduzidos por Seger; nos Estados Unidos são utilizados por norma os cones pirométricos de Orton. Os processos de queima comerciais modernos são monitorados por termopares e com frequência comparados a cones pirométricos ou padrões para verificação da

quantidade de calor envolvido no processo (RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998).

2.10.1 Matérias-primas

Devido a sua composição em três partes contendo argila, feldspato e quartzo, as porcelanas são designadas como produtos triaxiais. A alumina pode substituir quartzo para aumentar a resistência mecânica do produto queimado, sendo que nefelina sienítica pode substituir o feldspato. As matérias-primas primárias são argilas plásticas, caulim, feldspato sódico, feldspato potássico, nefelina sienítica, alumina e quartzo (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; CHAUDHURI e SARKAR, 1996; CARTY e SENAPATI, 1998; ABADIR et al., 2002). Matérias-primas secundárias, menos utilizadas para porcelanas duras, são bentonita, montmorilonita, fritas cerâmicas, petalita (feldspato de lítio), cinzas de ossos, talco, carbonatos e zircônia.

Outra matéria-prima importante, embora menos monitorada ou controlada durante a manufatura, é a água de processo. É comum o uso de água potável ou de poço, a qual contém uma grande variedade de cátions, incluindo Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+} e K^{+} . Mesmo com uso de suprimentos bem controlados de água urbana, o nível destes íons pode variar, levando a flutuações substanciais na plasticidade e na reologia da suspensão. Também, devido a que a concentração iônica pode variar muito com a localização geográfica, generalizações da química da água são difíceis. Deve-se salientar que a qualidade da água de consumo local pode influenciar o processo de manufatura e afetar substancialmente a reprodutibilidade das medidas reológicas do sistema (RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998).

Na produção de cerâmica doméstica, o termo "argila" refere-se a matérias-primas que forneçam plasticidade e resistência a verde durante os estágios de formação da produção de porcelana, contribuindo substancialmente para a cor do produto queimado (CHAUDHURI e SARKAR, 1995).

Como já mencionado (capítulo 2.1.2), a caulinita é o argilomineral mais comum. Os argilominerais são formados pela decomposição de rochas feldspáticas via processos geológicos; uma seqüência típica de reação usando feldspato potássico seria: reação de potássio com água resultando em argila, sílica e hidróxido de potássio. Se o potássio não for removido apropriadamente seguindo o processo de intemperismo forma-se illita em vez de caulinita (NOSBUSCH e MITCHELL, 1988).

As diferenças mineralógicas e químicas entre as argilas plásticas e os caulins são pequenas; ambas são de natureza caulinítica, contendo quartzo como impureza majoritária e hematita e titânia como impurezas minoritárias. O quartzo pode ser removido do caulim por processamento via úmida, mas normalmente não é removido das argilas plásticas. As argilas plásticas têm tamanho de partícula pequeno, o que produz grande plasticidade em cerâmicos domésticos (ABADIR et al., 2002).

Argilas plásticas e caulins têm superfícies específicas similares, mas a quantidade de impureza de quartzo é significativamente maior para as argilas plásticas (até 35% em massa, base seca), requerendo um tamanho de partícula muito menor para a fração caulinita (CHAUDHURI e SARKAR, 1995). Devido a que as argilas plásticas contêm com freqüência um elevado percentual de matéria biológica degradada ou matéria orgânica, normalmente têm cores escuras em sua forma natural, sendo algumas vezes negras. As impurezas orgânicas podem ser removidas totalmente durante o tratamento térmico produzindo corpos brancos.

Os caulins normalmente contêm montmorilonitas e esmectitas em sua composição. As montmorilonitas podem incorporar água entre suas folhas, bem como íons de outras impurezas, para compensar as substituições iônicas dentro das camadas tetraédricas e octaédricas, produzindo espaços variáveis entre as camadas. As esmectitas são particularmente problemáticas quanto a sua caracterização, devido a que comumente estão presentes como camadas individuais, não sendo detectáveis por difração de raios X (CARTY e SENAPATI, 1998).

A presença de montmorilonita ou esmectitas pode afetar significativamente a reologia e a plasticidade de um corpo cerâmico, sendo desconhecida a extensão

de sua influência (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; GENNARO et al., 2003). Comercialmente, é raro ter-se uma compreensão completa da mineralogia de uma argila, o que é um problema somente quando o conteúdo em impurezas varia significativamente entre lotes das matérias-primas, o que é o caso brasileiro.

A estrutura em folhas dos silicatos diferenciam as argilas de outros pós cerâmicos convencionais. A forma em placas de uma partícula de argila é responsável pela grande superfície específica das argilas ($18\text{m}^2/\text{g}$ a $30\text{m}^2/\text{g}$), comparadas a outros pós com tamanho de partícula similar. O diâmetro médio das partículas de argilas plásticas e caulins está entre $0,3\mu\text{m}$ e $0,5\mu\text{m}$. Sua grande superfície específica, combinada com sua forma em placas, é responsável pela plasticidade intrínseca dos sistemas argila-água (SANCHÉZ et al., 1990; SOUZA SANTOS, 1992; MARFUNIN, 1998).

As caulinitas, do ponto de vista mineralógico, são agrupadas pelo seu grau de cristalinidade. Amostras padrão de argilas estão disponíveis na Sociedade de Argilas e Argilominerais (Clay and Clay Minerals Society) (CARTY e SENAPATI, 1998), incluindo amostras de caulinita muito bem cristalizadas e pouco cristalizadas. Argumenta-se que uma pequena cristalinidade ofereça um maior potencial de plasticidade e que o grau de cristalinidade corresponda a um maior grau de substituição iônica dentro da estrutura da caulinita. Entretanto, raramente o grau de cristalinidade é utilizado como medida característica de uma argila pela indústria cerâmica.

Historicamente, os feldspatos potássicos (microclínio e ortoclásio) têm sido os fluxos mais usados nas porcelanas. Os feldspatos potássicos raramente são puros, contendo os minerais albita (feldspato sódico) e anortita (feldspato cálcico). Algumas vezes a albita é usada como fluxo em porcelanas comerciais, mas não a anortita, pois esta não ocorre em depósitos comercialmente viáveis (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998; KARASU et al., 2001; DAS e DANA, 2003).

A nefelina sienítica tem substituído os feldspatos em muitas formulações comerciais, reduzindo as temperaturas de queima e aumentando o nível de elementos alcalinos e alcalinos terrosos na fase vítrea. A nefelina sienítica é composta pelos minerais nefelina, albita e microclínio, possuindo uma maior

razão alcalinos:sílica (4:9) que os feldspatos (1:6). A razão alcalinos:alumina é equivalente a dos feldspatos (MUSTAFA, 2001; MATTEUCCI et al., 2002).

As cargas são geralmente a fração de maior tamanho de partículas de um corpo porcelânico, servindo para várias funções. O maior tamanho de partícula dá resistência a trincas durante secagem e forma um esqueleto durante a queima para evitar deformação pirolástica. Quartzo e sílica são as cargas mais comuns usadas em corpos porcelânicos, sendo essenciais para evolução microestrutural de porcelanas duras pela dissolução da sílica no vidro feldspático (CHAUDHURI e SARKAR, 1995).

O tamanho de partícula do quartzo é importante para a formação do corpo; nas mais modernas operações de fabricação de porcelanas é utilizado quartzo de 63 μ m (malha 250 mesh). Entretanto, o quartzo não dissolvido é responsável pela deterioração das propriedades mecânicas como resultado da inversão de quartzo β para α a 573°C durante o processo de resfriamento.

Alumina calcinada também é utilizada em lugar de quartzo para evitar a inversão deste e assim melhorar as propriedades mecânicas do corpo. A taxa de dissolução de alumina é extremamente lenta quanto comparada ao quartzo devido à solubilidade limitada da alumina no vidro feldspático (BRIBIESCA et al., 1999; GAVRILOV et al., 1999; LIM et al., 2000; TAI et al., 2000). O custo significativamente maior da alumina em relação ao quartzo é o maior entrave ao seu uso.

Os fluxos e cargas são denominados "não plásticos", pois não possuem plasticidade intrínseca. Os não plásticos têm um tamanho de partícula significativamente maior que as argilas e, conseqüentemente, fornecem uma rede de suporte para o corpo. Reduzem também significativamente a viscosidade do fundido. Os não plásticos também permitem que uma maior plasticidade seja obtida a menores quantidades de água, provavelmente devido à redução da superfície específica na batelada. O maior tamanho de partícula permite um aumento substancial na densidade de empacotamento do corpo verde, resultando em uma maior resistência e menor retração (RANOJAJEC et al., 1990; RASMUSSEN et al., 1997).

Na prática industrial é comum caracterizar as matérias-primas em relação a sua superfície específica, distribuição de tamanhos de partículas, análise química,

mineralogia, e outros dados utilizando-se uma série de métodos de teste. Os resultados são então compilados e acompanhados para o material ao longo do processo, mas as correlações com perdas na manufatura, performance do processo e qualidade final são geralmente mal aproveitadas. Deste modo, ferramentas de controle adicionais e uma observação mais rigorosa são necessárias para prever com maior precisão os comportamentos durante o processo industrial das porcelanas (CARTY e SENAPATI, 1998).

2.10.2 Processamento

Dependendo da indústria, o processamento comercial da porcelana pode ser por via seca ou via úmida. Em muitos processos o processamento a seco pode ser suficiente, principalmente para o mercado doméstico de louças de mesa e parte do mercado de revestimentos. Para os mercados de louças de mesa comerciais e de isoladores elétricos é necessário o processamento a úmido para se obter a homogeneidade de mistura necessária para se manter a resistência e integridade dos produtos acabados. Obviamente indústrias baseadas na reofundição (colagem de barbotina), como a indústria de sanitários, e aquelas que utilizam a granulação por pulverização (conhecida no Brasil como atomização) para prensagem a seco, como as indústrias de isoladores elétricos de baixa tensão e de revestimentos porcelânicos, devem utilizar o processamento a úmido (EMILIANI e EMINILANI, 1982; RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998).

Conceitualmente, o processamento a seco é a rota mais simples, na qual a argila, o feldspato e o quartzo são misturados diretamente com a água de processo. A quantidade de água varia com a superfície específica da mistura e com os níveis de impureza e de dispersantes, no caso menos comum de uso de dispersante. A quantidade de água é de aproximadamente 18% em massa, mas pode ser tão alta quanto 21% em massa. A mistura é efetuada com uso de misturadores que fornecem uma grande quantidade de cisalhamento à mistura pó-água, quebrando aglomerados e produzindo um corpo homogêneo adequado

para formação plástica. A rota de processamento a seco é similar à usada pela indústria de porcelana antes da automação e por artesãos.

Na rota de processamento a úmido as argilas são misturadas usando água como meio de dispersão; algumas vezes a água contém dispersantes. Em alguns casos a suspensão de argila é deixada para envelhecer, normalmente por 24h, antes da adição dos não plásticos, ou seja, feldspato ou nefelina sienítica e quartzo ou alumina. Após adição dos não plásticos a suspensão pode ser deixada envelhecer novamente, período no qual a viscosidade é ajustada pela adição de aditivos poliméricos ou sais solúveis. A mistura das matérias-primas em forma de uma suspensão normalmente resulta em uma mistura mais consistente. Como as argilas contribuem com aproximadamente 95% da superfície específica de uma mistura típica, conseqüentemente o comportamento coloidal das argilas domina a reologia das misturas de porcelana (CARTY e SENAPATI, 1998).

As argilas são carregadas negativamente em um amplo intervalo de pH. A carga das partículas de caulinita controla o grau de defloculação e é governada pelo tipo de cátion. A estabilidade do sistema argila-água é controlada pelo ânion presente no meio aquoso, sendo governada pelo tipo de ânion adsorvido na partícula de argila. O cátion não controla a carga das partículas, mas causa floculação devido à compressão da dupla camada, atingindo uma concentração crítica, levando à coagulação do sistema (EMILIANI e EMINILANI, 1982; RICHERSON, 1992; REED, 1995).

O comportamento coloidal da caulinita deve-se à forma de sua partícula. Devido a sua estrutura cristalina, quando uma partícula de argila é dispersa em água, uma superfície atua como a sílica enquanto a outra atua como a alumina. Entre os pH's próximos a 2 (ponto isoelétrico da sílica) e a 9 (ponto isoelétrico da alumina), os dois lados da partícula de caulinita desenvolvem cargas opostas; a superfície de sílica tem carga negativa e a de alumina tem carga positiva. Esta afirmação é muito controversa, opondo-se à opinião comum de que as partículas de argila têm carga negativa nos planos basais e carga positiva em suas arestas (EMILIANI e EMINILANI, 1982; RICHERSON, 1992; REED, 1995).

Porém, a mineralogia da caulinita revela que uma superfície comporta-se como a sílica e a outra como a alumina, comportamento confirmado por estudos de microscopia de força atômica (AFM) (CARTY e SENAPATI, 1998). Assim, a

natureza coloidal da caulinita e o mecanismo responsável pela estabilidade da suspensão são as áreas de pesquisa mais importantes para a evolução da ciência das porcelanas.

A estabilidade da suspensão refere-se a um ambiente no qual os potenciais entre as partículas são suficientemente grandes para prevenir a floculação. Em termos tradicionais, uma suspensão estável é aquela que permanece suspensa. Devido às distribuições de tamanho de partículas muito grandes em um corpo cerâmico tradicional, uma suspensão estável em termos coloidais seria indesejável, pois causaria uma segregação mássica das partículas devido seu tamanho. Assim, uma suspensão cerâmica nunca é defloculada ao seu mínimo de viscosidade durante o processo de manufatura das porcelanas.

Além das interações entre partículas, três outros fatores contribuem para a reologia e plasticidade dos sistemas porcelânicos; a concentração de partículas, o tamanho de partícula e sua distribuição, além da morfologia das partículas afetam os sistemas. A caracterização da reologia das suspensões hoje é comum, e cada tipo de indústria cerâmica tem um método preferencial. Historicamente a medição da plasticidade é difícil, havendo mais de trinta tipos diferentes de métodos para quantificá-la. Ainda há necessidade de desenvolvimento de um método que seja universalmente aceito para quantificar a plasticidade. Também, todas teorias existentes para explicar o comportamento plástico são incompletas, sendo que uma teoria unificada deve ser desenvolvida (RICHERSON, 1992; REED, 1995).

Como a descrição da plasticidade dos materiais é expressa por termos subjetivos, intangíveis, uma "boa" plasticidade indica um comportamento reológico que é facilmente aplicado a um processo, enquanto uma "má" plasticidade implica em um comportamento reológico não ideal. Assim, a plasticidade torna-se uma propriedade do material e a maneabilidade uma qualidade do processamento em si. Como a formação plástica leva o corpo a um cisalhamento sob pressão, a descrição da plasticidade poderia ser "a extensão e característica do comportamento cisalhante em um corpo sob pressão".

No processo de manufatura, a formação plástica ocorre primariamente por pressurização, torneamento, extrusão e por prensagem a seco, embora neste caso não haja necessidade de que o corpo comporte-se plasticamente. Comum a

todos estes métodos é a aplicação de pressão e cisalhamento a uma massa plástica para formar o produto desejado. Este estado de tensões resultante faz com que a massa plástica deforme-se permanentemente, fique compacta (facilitando a remoção de água da peça, quando necessária) e escoe durante a formação (EMILIANI e EMINILANI, 1982; RICHERSON, 1992; REED, 1995).

Outro processamento comum nos corpos porcelânicos é o envelhecimento, significando a alteração na reologia ou plasticidade do corpo ao longo do tempo. Normalmente esta alteração está associada a variações no teor de materiais orgânicos, principalmente bactérias, ao longo do tempo, o que levaria a alterações nas interações entre as partículas. Nos processos industriais mais modernos, que utilizam água potável de estações de tratamento, o potencial para crescimento de bactérias nos corpos cerâmicos é limitado, como também é o potencial para processos de envelhecimento biológicos em grande escala (CARTY e SENAPATI, 1998).

A química do meio de suspensão pode variar com o tempo devido à dissolução das matérias-primas, particularmente as argilas e os fluxos, aumentando o nível de cátions. As partículas de caulinita não se dissolvem, mas pode ocorrer a presença de íons nestas derivados de outros argilominerais ou mesmo de outras espécies minerais que podem fornecer cátions ao sistema. Análises químicas de águas de efluentes de filtros prensas indicam um elevado nível de cátions, que aumenta com o tempo. Um nível elevado de cátions causa compressão da dupla camada, levando à coagulação das partículas e a alterações significativas na reologia das suspensões e na plasticidade dos corpos (RICHERSON, 1992; REED, 1995).

Os corpos plásticos são preparados no processo via úmida pela eliminação de água da suspensão usando-se filtros prensas. A suspensão é bombeada sob pressão ao filtro prensa, sendo que o excesso de água é eliminado através de membranas. A taxa de filtração é função da carga de sólidos da suspensão, do grau de dispersão destes e da distribuição de tamanho de partículas. Se a suspensão for muito dispersa a filtração é muito lenta, podendo ocorrer segregação de partículas ao longo da torta e o corpo resultante pode apresentar-se muito rígido para ser conformado. Se a suspensão é muito floculada a filtração é muito rápida, mas o corpo plástico tem muita água, ocorrendo retenção de

forma após o processo de formação. A reologia da suspensão que alimenta o filtro prensa é controlada pelo uso de dispersantes e coagulantes. Cada indústria segue linhas gerais próprias desenvolvidas ao longo de vários anos de experiência prática.

A suspensão inicial é filtrada em processos de fabricação baseados em reofundição, ou colagem de barbotina, termo mais utilizado no Brasil. Em alguns casos as tortas obtidas dos filtros prensas são dispersas novamente em uma suspensão, com objetivo de remover espécies solúveis, controlando melhor a reologia, sendo também um procedimento mais econômico para armazenar a mistura antes de seu uso no processo produtivo.

Para as porcelanas fabricadas por prensagem a seco, a suspensão é seca por pulverização em ar quente, nos chamados secadores por pulverização, mais conhecidos no Brasil como "atomizadores". Nestes, a suspensão é bombeada até dispositivos de atomização, que pulverizam a suspensão em gotas cujo diâmetro é controlado pelo tamanho dos furos dos bicos injetores. O ar quente, com temperatura aproximada de 350°C, seca instantaneamente as gotas da suspensão, formando grânulos esféricos com umidade controlada (entre 5% e 8% em massa) e excelente fluidez.

Após formação, seja por extrusão, reofundição, torneamento ou prensagem, os corpos cerâmicos são secos. São utilizados secadores a rolos, principalmente para os produtos prensados ou torneados, e secadores intermitentes, para os demais produtos. Um novo processo de secagem foi desenvolvido para os cerâmicos domésticos, denominado de secagem sem ar, onde é usado vapor para auxiliar na secagem, eliminando a formação de menisco, normal no processo, reduzindo substancialmente o ciclo de secagem. Este processo ainda não está sendo utilizado para as porcelanas (EMILIANI e EMINILANI, 1982; RICHERSON, 1992; REED, 1995; CARTY e SENAPATI, 1998).

2.10.3 Queima (ou cocção)

A temperatura, o tempo e a atmosfera do forno afetam as reações químicas e o desenvolvimento da microestrutura nos corpos porcelânicos, sendo

fundamentais nas propriedades finais dos corpos porcelânicos queimados. A queima rápida das porcelanas tem sido amplamente utilizada nos processos industriais atuais, reduzindo custos de produção pelo uso eficiente de energia nos processos de queima. A queima rápida das porcelanas requer compreensão das reações químicas e da evolução microestrutural que ocorrem durante o processo (MAITY e SARKAR, 1998).

A seqüência de reações durante a queima dos corpos porcelânicos depende do tipo de matéria-prima utilizada, mas para um sistema argila-quartzo-feldspato típico, há etapas básicas de reação, ignorando-se a remoção de espécies não quimicamente ligadas como água e orgânicos (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; LEE e IQBAL, 2001; KONG et al., 2003).

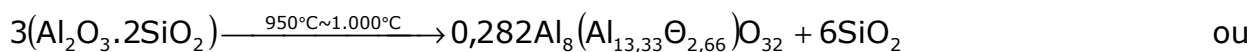
A estrutura cristalina da caulinita contém grupos hidroxila, e a desidroxilação destes grupos forma metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) aproximadamente a 550°C . A equação química que representa o processo pode ser descrita como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 550^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ (CARTY e SENAPATI, 1998).

Esta reação é observada em estudos analíticos típicos, como análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). Estas medidas também são importantes para o projeto de curvas de queima rápida. A cinética de desidroxilação, sendo de primeira ordem, resulta em uma taxa de desidroxilação diretamente proporcional à área superficial do caulim. Além disso, o processo de desidroxilação é endotérmico, ocorrendo uma reorganização da coordenação octaédrica do alumínio na caulinita para uma coordenação tetraédrica deste na metacaulinita (NOSBUSCH e MITCHELL, 1988; CHAUDHURI e SARKAR, 1995).

Outra reação que ocorre é a inversão do quartzo α para β a 573°C . Devido à relativa flexibilidade da estrutura empacotada das partículas, a inversão do quartzo tem pequena conseqüência durante o ciclo de aquecimento.

Para o feldspato, pode ocorrer formação de sanidina, um feldspato alcalino homogêneo de alta temperatura, que se forma entre 700°C e 1.000°C . A temperatura de formação aparentemente é dependente da razão sódio:potássio (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; DAS e DANA, 2003).

A metacaulinita transforma-se em uma estrutura tipo espinélio e em sílica livre amorfa entre 950°C e 1.000°C , segundo a reação química



$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \xrightarrow{950^\circ\text{C} \sim 1.000^\circ\text{C}} 0,562\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67}\Theta_{5,33})\text{O}_{32} + 3\text{SiO}_2$, onde Θ representa uma vacância. A fase alumina γ , representada por $(0,282\text{Al}_8(\text{Al}_{13,33}\Theta_{2,66})\text{O}_{32})$, e o espinélio tipo aluminossilicato $(0,562\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67}\Theta_{5,33})\text{O}_{32})$ são os produtos de reação previstos. O produto de reação da sílica é amorfo (CARTY e SENAPATI, 1998). A estrutura exata da fase espinélio ainda é controversa, havendo conflito na literatura com relação à existência de ambas fases. Ademais, o papel exato da fase espinélio tanto na seqüência de reação quanto no desenvolvimento da microestrutura ainda não está claramente definido.

A liberação de sílica amorfa durante a decomposição da metacaulinita é muito reativa, provavelmente auxiliando na formação do líquido eutético a aproximadamente 990°C . Alguns autores acreditam que ocorra transformação da sílica amorfa diretamente para cristobalita a aproximadamente 1.050°C , mas como não há cristobalita nas porcelanas comerciais modernas provavelmente a primeira afirmação é a mais plausível (CHAUDHURI e SARKAR, 1996).

Em 990°C inicia-se a formação de líquido eutético a partir de feldspato e sílica. A temperatura do eutético depende do tipo de feldspato; para feldspato potássico, o eutético forma-se a 990°C ; para feldspato sódico, o eutético forma-se a 1.050°C , de acordo com os diagramas $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. A temperatura mais baixa para formação de líquido apresentada pelo feldspato potássico é benéfica para redução de temperatura na queima da porcelana. A presença de albita no feldspato potássico pode reduzir a temperatura de formação de líquido em uns 60°C . Como a temperatura continua a subir, a porosidade é eliminada via sinterização por fase viscosa.

Os corpos cerâmicos normalmente contêm dois caminhos diferentes de evolução da mulita, o primário e o secundário (CHAUDHURI e SARKAR, 1996). A fonte e as temperaturas exatas para formação destes dois diferentes tipos de mulita continuam controversas. Entretanto, como a fase espinélio é uma fase instável de não equilíbrio, certamente transforma-se em mulita acima de 1.075°C . As reações químicas que descrevem a conversão da mulita são

$$0,282\text{Al}_2(\text{Al}_{13,33}\Theta_{2,66})\text{O}_{32} \xrightarrow{\sim 1.075^\circ\text{C}} 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2 \quad \text{ou}$$

$0,562\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67}\text{O}_{5,33})\text{O}_{32} \xrightarrow{\sim 1.075^\circ\text{C}} 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$ (CHAUDHURI e SARKAR, 1996; CARTY e SENAPATI, 1998).

Estudos prévios sobre as estruturas cristalinas dos aluminossilicatos indicaram que a estrutura da mulita seria idêntica à estrutura da silimanita, ambas apresentando estruturas cristalinas ortorrômbicas. Porém, estudos posteriores mostraram que a mulita seria a forma estável dos aluminossilicatos formados a alta temperatura (acima de 1.000°C) à pressão atmosférica. Mas a literatura não é completa com relação à natureza do fundido de mulita, i.e., se este funde de modo congruente ou incongruente. Trabalhos adicionais indicaram que é essencial a homogeneidade química para a formação de mulita a baixas temperaturas. A nível atômico, a formação da mulita pode iniciar a 980°C ; mas para homogeneidade em escala maior, de uma ordem de grandeza, pode retardar a formação da mulita para temperaturas acima de 1.300°C (MIZUNO, 1991; CHAUDHURI e SARKAR, 1996; LEE e IQBAL, 2001; KONG et al., 2003).

A 1.200°C o líquido fundido torna-se saturado com sílica; a dissolução do quartzo termina e a transformação de quartzo em cristobalita inicia-se. Acima de 1.200°C os cristais de mulita crescem como cristais prismáticos dentro dos grãos de feldspato remanescentes (chamados de relictos de feldspato).

Com o início do resfriamento do corpo, a deformação pirop lástica e a relaxação da fase vítrea evitam o desenvolvimento de tensões residuais até o início da temperatura de transição vítrea. Como o corpo resfria abaixo da temperatura de transição vítrea, desenvolvem-se tensões residuais devido à diferença de expansão térmica entre o vidro e as fases cristalinas inclusas (i.e., mulita e quartzo, e em alguns casos alumina e cristobalita) (IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; ONG et al., 2000; KHATER, 2001; MATTEUCCI et al., 2002; MUSTAFA et al., 2002; DAS e DANA, 2003; TUCCI et al., 2004).

O resfriamento na região de inversão do quartzo (573°C) resulta em uma redução no volume das partículas de quartzo de 2%, o que pode produzir deformação suficiente para causar a fratura da matriz vítrea e dos grãos de quartzo. A severidade da fratura depende do tamanho das partículas de quartzo e da taxa de resfriamento.

Finalmente, a inversão de cristobalita β para α entre 225°C a 250°C é similar à inversão do quartzo, mas produz uma alteração volumétrica maior, de

5%; como sua energia de ativação é maior, a transformação é menos severa que a do quartzo.

O desenvolvimento microestrutural de qualquer produto baseado em argilominerais é iniciado pela conversão de caulinita em metacaulinita (CARTY e SENAPATI, 1998). Com base em análises térmicas e testes de dissolução em ácidos observou-se que a alumina livre em dissolução origina-se da transformação molecular da caulinita. O caulim transforma-se em metacaulim entre 500°C e 550°C, mas estudos prévios sugeriram que a estrutura do metacaulim seria amorfa ou mesmo nanocristalina.

Estudos de difração de raios X mostraram que a estrutura do metacaulim seria cristalina. Segundo este modelo, denominado BN (Brindley e Nakahira), não haveria periodicidade no eixo de simetria c, resultando em padrões difusos de DRX. Também, a camada octaédrica de alumina seria mais afetada que a tetraédrica de sílica durante o processo de desidroxilação, sendo que na estrutura da metacaulinita a camada de caulinita seria colapsada para 0,63nm, o que concordaria com medições das densidades do caulim e do metacaulim (MOORE e REYNOLDS, 1989; ONG et al., 2000; POTTER et al., 2003).

Estudos posteriores, modificações do modelo BN, mostraram que a estrutura da metacaulinita deveria apresentar de 11% a 12% de grupos hidroxila residuais (a partir dos níveis iniciais da caulinita), seus parâmetros de célula deveriam ser coerentes com os dados espectrométricos, e que o modelo não deveria contrariar as regras de ligação química. Deste modo, ainda não há um modelo próximo do real para a estrutura da metacaulinita (POTTER et al., 2003).

A estrutura do espinélio que se forma a 980°C pela decomposição da metacaulinita também é controverso. Alguns pesquisadores acreditam que seja um espinélio de alumínio e silício, enquanto outros acreditam que seja uma fase alumina γ .

As questões não resolvidas com relação à estrutura e identificação da fase espinélio também trouxeram dificuldades na compreensão da formação da mulita nos corpos cerâmicos. Estudos de microscopia eletrônica de corpos porcelânicos demonstraram que os gradientes de concentração e as taxas de difusão dos elementos alcalinos e alcalinos terrosos são os dois fatores mais importantes com relação à formação da mulita. A mulita pode orientar-se preferencialmente na

superfície dos relictos de caulinita e a mulita nos relictos de argila é uma semente para a cristalização de agulhas de mulita nos relictos de feldspato (MIZUNO, 1991; CHAUDHURI e SARKAR, 1996; LEE e IQBAL, 2001; KONG et al., 2003).

A mulita formada nos relictos de argila é geralmente denominada mulita primária devido a que se forma em baixas temperaturas e é um produto dos argilominerais (CHAUDHURI e SARKAR, 1996). Como os elementos alcalinos e alcalinos terrosos difundem-se a partir dos feldspatos em maiores temperaturas, há nucleação e crescimento de mulita secundária. Estudos da morfologia da mulita indicaram que a primária ocorre majoritariamente como cristais em escamas, enquanto a mulita secundária forma preferencialmente cristais aciculares. Aparentemente a mulita secundária é formada pela recristalização e dissolução dos aluminossilicatos no fundido.

As impurezas, tais como Fe_2O_3 e TiO_2 , afetam a cinética e a morfologia da formação da mulita e a exsudação de sílica facilita a formação de mulita no caulim. A taxa de crescimento é crucial para a estrutura cristalina da mulita. Taxas de aquecimento pequenas levam à formação de espinélio em baixas temperaturas, que então reage com a sílica por um mecanismo de difusão-nucleação formando mulita ortorrômbica (MIZUNO, 1991; CHAUDHURI e SARKAR, 1996; LEE e IQBAL, 2001; KONG et al., 2003).

Taxas de aquecimento elevadas levam à formação de mulita tetragonal, com o íon de alumínio em coordenação de seis átomos em temperaturas tão baixas quanto 980°C . A mulita tetragonal converte-se então para a desejada mulita ortorrômbica em temperaturas mais elevadas. Outra fonte de mulita pode ser a dissolução de alumina usada em substituição ao quartzo em algumas formulações de corpos porcelânicos (CHAUDHURI e SARKAR, 1996).

Em um corpo porcelânico com excesso de quartzo a fase cristobalita começa a se formar quando a taxa de transição de quartzo para cristobalita excede a taxa de dissolução de quartzo. A transformação de quartzo em cristobalita é uma reação de estado sólido que se inicia na superfície do grão de quartzo. A transformação de quartzo em cristobalita pode ser acelerada por uma alta densidade de defeitos cristalinos e por pequenas partículas. É provável que a cristobalita possa se formar como um produto de devitrificação da fase vítrea quando o líquido torna-se saturado com sílica. O potencial de formação da

cristobalita é bem menor sob os modernos e curtos ciclos de queima de baixa temperatura (CARTY e SENAPATI, 1998; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; ONG et al., 2000; KHATER, 2001; MATTEUCCI et al., 2002; MUSTAFA et al., 2002; DAS e DANA, 2003; TUCCI et al., 2004).

2.11 Tipos de porcelana

A porcelana de pasta dura, ou apenas porcelana dura, tem aparência acinzentada e é extremamente dura, sendo cozida a temperaturas muito elevadas, até 1.450°C. Seus componentes amolecem e fundem em um corpo forte e denso, permitindo a passagem da luz através de si (são translúcidas). As cores são desenvolvidas na superfície, que é vidrada. Uma composição típica de porcelana dura é: 50% de caulim (ou argila plástica), 30% de feldspato (ou rochas fundentes); 20% de quartzo. O suporte é cozido entre 900°C e 1.000°C e após vidrado entre 1.300°C e 1.400°C (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

A porcelana branda é um produto vidrado e branco, mas sinterizado a uma temperatura muito mais baixa que a porcelana dura (1.200°C a 1.300°C), com uma pasta relativamente pobre em substâncias argilosas como o caulim, mas rica em quartzo e feldspatos, que desenvolvem sistemas vítreos em seu interior. O corpo é granular, pois nem todos componentes fundem ao mesmo tempo. O vidrado é claro e espesso, e as cores afundam neste. Não há uma formulação padrão para a porcelana branda.

A porcelana de Paris é assim denominada por ser muito rica em feldspato, sendo empregada para moldar figuras, resultando em cores brancas semelhantes ao mármore. Há outra classe de pastas para porcelana com temperatura de sinterização muito baixa, entre 1.100°C e 1.200°C, que é obtida pela substituição total ou parcial do feldspato por materiais mais fundentes como vidrados fritados ou de faiança. É uma porcelana muito transparente, sendo utilizada para algumas aplicações dentárias.

Desde que se conheceu a porcelana na Europa a Inglaterra sempre produziu uma porcelana mais parecida com aquela vinda do oriente, criando uma

porcelana translúcida e muito vidrada, com as seguintes características: temperatura de cozimento relativamente baixa, de 1.200°C a 1.250°C; composta por caulim e rocha feldspática, ou quartzo e feldspato em lugar do último; cor esbranquiçada após cocção; como fundente são empregadas cinzas de ossos, obtidas por calcinação para eliminação dos componentes orgânicos, que após peneiramento produzem um pó branco composto por fosfato de cálcio. Pode ser substituído pelo mesmo composto de origem mineral. O primeiro desenvolvimento da porcelana de ossos é creditado a Josiah Spode (1800). A fórmula original, utilizada ainda hoje na Inglaterra é: 50% de ossos calcinados, 25% de rocha feldspática e 25% de caulim (DOHERTY, 2002; KELUN, 2003).

As primeiras porcelanas dentárias eram uma mistura de caulim, feldspato e quartzo. Elias Wildman (1838) foi o primeiro a obter porcelana dentária com translucidez e tonalidades razoavelmente comparáveis aos dentes humanos. Como a presença de caulim tornava as primeiras porcelanas dentárias opacas, este foi substituído, sendo que a fórmula genérica para as porcelanas dentárias é composta por 25% de quartzo e 65% de feldspato, utilizando-se outros ligantes em substituição ao caulim. O principal problema das porcelanas dentárias é a sempre presente deformação pirolástica, sendo que o conteúdo em materiais fundentes deve ser bem controlado (VAN NOORT, 2002).

Com relação às porcelanas técnicas, estas também são compostas por caulim, feldspato e quartzo, denominadas porcelanas técnicas silícicas. Suas primeiras aplicações são registradas no início do século XX. Em função da necessidade de se melhorar as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, a porcelana silícica foi sendo substituída pela porcelana aluminosa, esta com resistência mecânica duas vezes maior que a silícica. A substituição do quartzo pela alumina permitiu a obtenção de elevada resistência mecânica mesmo sob carga permanente, com grande durabilidade em condições externas. As porcelanas silícicas são mais aplicadas para áreas de baixa voltagem, sendo mais baratas, enquanto as aluminosas são utilizadas para isoladores de cabos, entre outras (CHINELATTO e SOUZA, 2004). A figura 21 mostra os principais tipos de porcelana, denominadas porcelanas triaxiais, em função das matérias-primas de partida: quartzo, feldspatos e caulim.

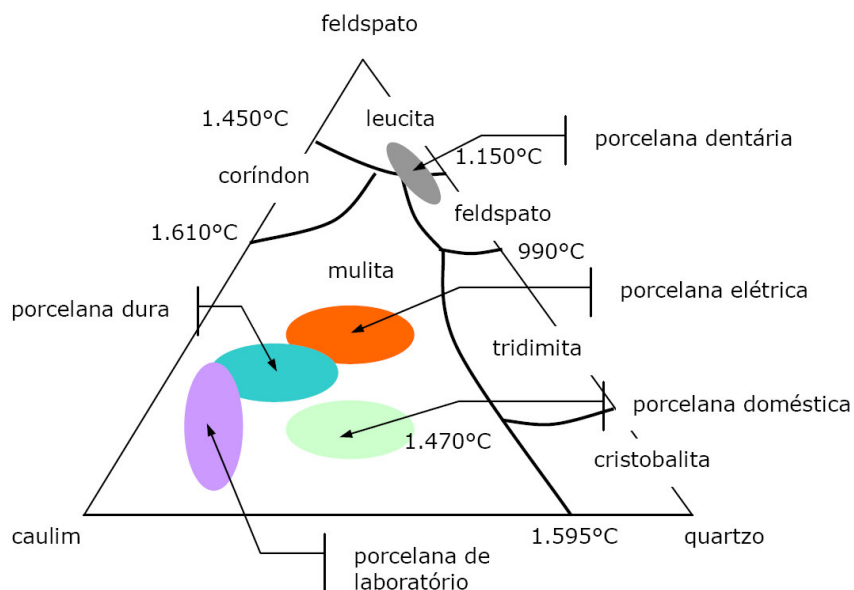


Figura 21. Diagrama triaxial para os principais tipos de porcelana em função das matérias-primas de partida

2.12 Planejamento experimental por misturas

Um experimento com mistura é aquele no qual dois ou mais ingredientes são misturados para formar um produto final, e a resposta a ser medida constitui-se numa propriedade intensiva da mistura, sendo função apenas das proporções dos componentes presentes (seja em massa, volume ou nº de moles), e não da quantidade total da mistura (NUNES, 1998; BARROS NETO et al., 1995). O objetivo geral é o planejamento e análise da superfície de resposta da mistura, a partir de um número limitado de observações, as quais são realizadas em combinações pré-selecionadas dos componentes (resultando em misturas de diferentes composições).

Pela modelagem da superfície de resposta, é possível obter previsões da resposta para qualquer composição da mistura dentro da região abrangida pelo experimento; medidas da influência de cada componente, em separado ou em combinação com outros, na resposta; uma estimativa do ponto ou região do

espaço experimental que gera os melhores resultados para a resposta (ajuste ótimo) (NUNES, 1998; SCHABBACH, 1999; PASA, 1996).

De forma diferente dos problemas usuais de experimentos visando ao ajuste ótimo de um sistema, onde os fatores em estudo representam quantidades (temperatura, concentração, tempo ou velocidade de processamento), no problema da mistura os componentes representam proporções de uma mistura, ou seja, sua composição. Estas proporções devem ser não-negativas e, se expressas como frações da mistura, sua soma deve ser igual a 1. Dessa forma, o espaço de experimentação de uma mistura com q componentes, na qual a proporção do i -ésimo componente é representada por x_i , fica reduzido a uma região simplex limitada pelas condições (PASA, 1996; NUNES, 1998; SCHABBACH, 1999):

$$x_i \geq 0, \text{ com } 1 \leq i \leq q, \text{ sendo } \sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (29)$$

Note-se que, devido à restrição definida, as variáveis x_i são linearmente dependentes, de forma que a alteração da proporção de um componente na mistura causará uma mudança na proporção de pelo menos um dos demais (NUNES, 1998; PASA, 1996).

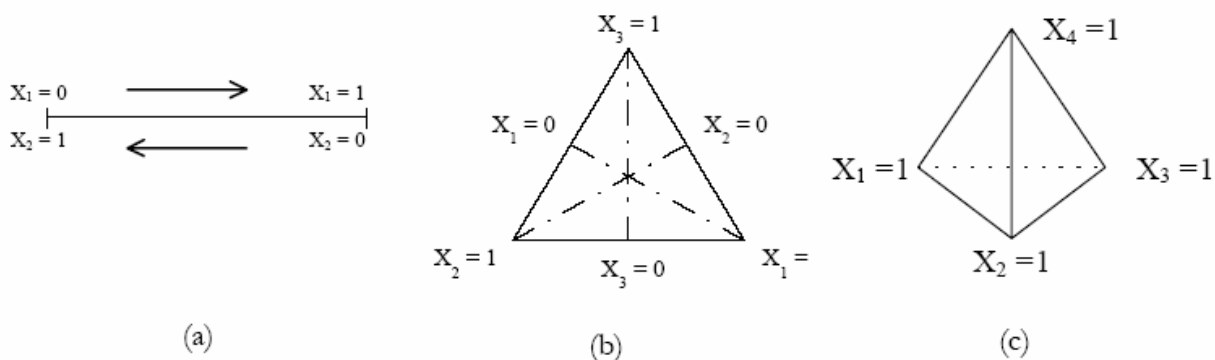


Figura 22. Espaço experimental para misturas de (a) dois, (b) três e (c) quatro componentes (NUNES, 1998)

A forma da figura espacial que representa o planejamento experimental depende do número de componentes da mistura, constituindo-se num simplex regular $(q-1)$ -dimensional, como os exemplificados na figura 22. No entanto, muitas vezes, além das restrições fundamentais de misturas, existem limites mínimos ou máximos para as proporções de quaisquer dos componentes. Estes casos podem ainda ser subdivididos em três.

Inicialmente, misturas em que há restrições de limite inferior para a proporção de um ou mais componentes: o espaço dessa mistura possui o mesmo formato do simplex original, porém em menor escala, uma vez que se constitui em uma sub-região do mesmo (figura 23a).

Também há misturas com restrições de limite superior, ou inferior e superior para a proporção de algum componente. A região de misturas viáveis torna-se irregular, não mais respeitando a forma do simplex original (figura 23b).

Finalmente, misturas dentro de uma sub-região de interesse do simplex. Ocorrem geralmente quando se desejam testar formulações nos arredores das condições operacionais atuais, ou quando as misturas fora dessa região não são viáveis ou desejáveis (CORNELL, 1981).

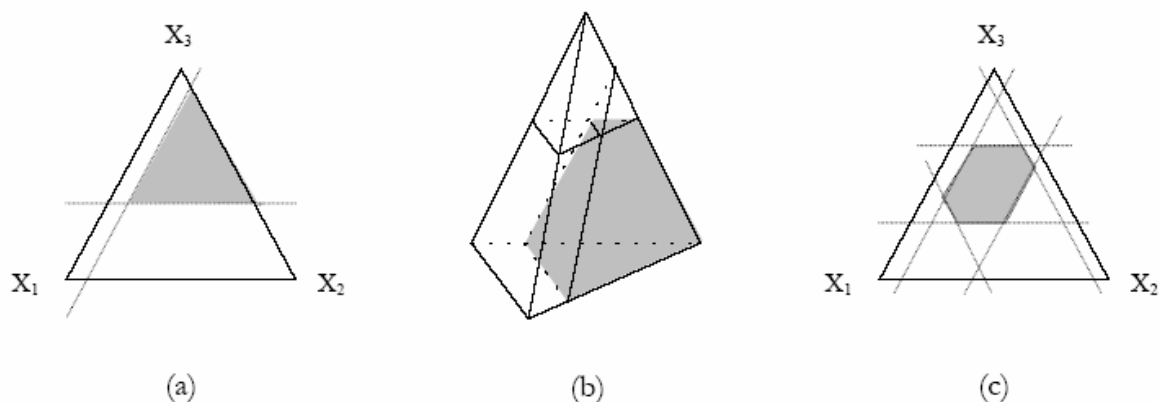


Figura 23. Exemplos de espaço experimental para misturas (a) de 3 componentes, com limites inferiores em x_2 e x_3 ; (b) de 4 componentes, com limite superior para um e inferior para outro e (c) de 3 componentes, com limites inferiores e superiores para todos (NUNES, 1998)

2.12.1 Planejamentos experimentais específicos para misturas

Para cada tipo de situação apresentada acima, há um conjunto de técnicas de planejamento apropriadas. Quando se deseja investigar sistemas de mistura sobre os quais se possui pouco ou nenhum conhecimento, a região de experimentação torna-se muito ampla, uma vez que não se sabe ao certo quais os componentes a serem investigados com maior profundidade nem as faixas de variação mais convenientes para os mesmos. Nesses casos, costuma-se recorrer a experimentos exploratórios iniciais (PASA, 1996), que abrangem toda a região simplex.

No entanto, para o ajuste de um modelo que descreva toda a superfície de resposta da mistura com a precisão requerida, pode ser necessário um grande número de pontos experimentais, o que tende a tornar um experimento exploratório não econômico. Além disso, há sistemas para os quais já se sabe que apenas determinadas faixas de composição resultam no produto cujas características devem ser medidas, tornando sem sentido a investigação de toda a região. Por esses motivos, sempre que possível, procura-se restringir o espaço experimental aos componentes mais importantes (de reconhecida influência na resposta), dentro das faixas de variação mais apropriadas, gerando uma sub-região interior ao simplex.

2.12.2 Investigando toda a região *simplex*

Para uma mistura sem restrições pré-definidas para as proporções de seus componentes, podem-se usar os projetos de estrutura simplex (*simplex-lattice*), introduzidos por Scheffé em 1958, que consistem numa distribuição simétrica dos pontos experimentais sobre todo o espaço simplex. Os pontos experimentais são definidos por todas as combinações possíveis entre os componentes da mistura em que suas proporções assumam apenas os valores (PASA, 1996; NUNES, 1998; SCHABBACH, 1999):

$$x_i = 0, 1/m, 2/m, \dots, 1 \quad (30)$$

onde $m = 1, 2, \dots$ é o grau do polinômio a ser ajustado à resposta medida.

Como essa técnica está atrelada ao posterior ajuste de modelos polinomiais (também desenvolvidos por Scheffé) específicos aos dados coletados durante o experimento, o número de pontos a serem testados depende não só do número de componentes da mistura, mas também do grau do polinômio que se deseja ajustar à superfície de resposta (CORNELL, 1981). Dessa forma, para cada combinação de número de fatores e grau do polinômio a ser ajustado, tem-se um projeto específico, denominado $\{q, m\}$ -*simplex*.

Alternativamente, pode-se utilizar um projeto do tipo centróide *simplex*, onde são selecionados para experimentação, além de todos os vértices, os centróides do *simplex* $(q-1)$ -dimensional e de todos os sub-símplices de menor dimensão contidos no mesmo (arestas, faces, outros). O número de pontos deste projeto depende apenas do número de componentes da mistura, totalizando $(2^q - 1)$ (prestando-se, portanto, ao ajuste de um polinômio de grau q , que possui um número igual de termos) (fig.24).

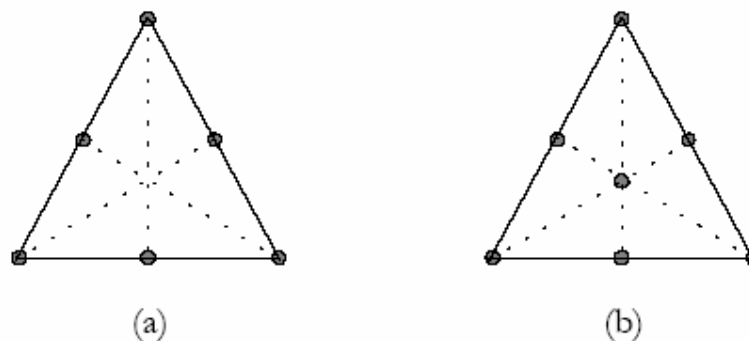


Figura 24. Exemplos de projetos (a) $\{3,2\}$ -*simplex* e (b) centróide *simplex* para uma mistura de 3 componentes (NUNES, 1998)

Apesar de os projetos *simplex-lattice* (fig.24a) e *simplex-centróide* (fig.24b) caracterizarem-se e terem se popularizado por serem de simples aplicação,

possuem a desvantagem de não permitirem o teste de falta de ajuste do modelo, uma vez que o número de termos do mesmo é igual ao número de pontos ensaiados. Esse problema pode ser contornado pela replicação das observações ou adição de pontos convenientes ao projeto, o que, no entanto, tira seu grande mérito de simplicidade.

Os projetos *simplex* possuem ainda o inconveniente de serem formados apenas por pontos de fronteira da região experimental, não sendo adequados quando se deseja inferir sobre o efeito relativo de cada componente na resposta ou selecionar dentre diversos componentes os mais significativos, para posteriores experimentos mais detalhados (CORNELL, 1981). Nestes casos, recomenda-se o uso de projetos axiais, os quais consistem principalmente de pontos internos (misturas completas), situados sobre os eixos dos componentes (o eixo do componente i é definido como a linha imaginária que une o ponto da superfície onde $x_i=0$ e $x_j=1/(q-1)$ para todo o $j \neq i$, ao vértice onde $x_i=1$) (NUNES, 1998).

2.12.3 Investigando sub-regiões do *simplex*: pseudocomponentes e variáveis independentes

Há situações onde não se tem por objetivo investigar toda a região *simplex* da mistura. Deseja-se, isto sim, investigar uma região de interesse bem definida, a qual é uma sub-região do espaço *simplex* da mistura. A razão para limitar-se o experimento a uma sub-região é a existência de restrições de natureza física, econômica ou experimental. Outras vezes esta limitação é feita simplesmente porque se conhece suficientemente o espaço *simplex* a ponto de ser possível localizar, dentro dele, o subespaço de real interesse prático, o qual deve ser o foco do experimento. Isto ocorre, por exemplo, quando se conhece o ponto operacional de um processo, mas deseja-se explorar as cercanias para verificar se há outros possíveis pontos capazes de gerarem vantagens em relação ao atual, quer do ponto de vista de propriedades que melhorem a qualidade do produto, quer do ponto de vista de facilidade ou mesmo custo de produção. A

diminuição do espaço experimental permite aumentar a precisão dos modelos e, algumas vezes, permite reduzir os custos e o tempo de experimentação.

A delimitação de uma sub-região de interesse do *simplex* é feita por meio de restrições às proporções dos componentes da mistura. Então, x_i (a proporção do componente i na mistura) tem sua faixa de variação definida pela expressão $0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1$, onde L_i é a mínima proporção assumida pelo componente i na mistura e U_i é a máxima proporção.

Eventualmente, restrições de outros tipos podem ser impostas ao espaço experimental. A imposição das restrições transforma o que antes era uma região *simplex* de dimensão $(q-1)$ em uma região que é um hiperpoliedro irregular de dimensão $(q-1)$. Como as restrições variam de processo para processo, a forma específica do hiperpoliedro também varia. Então, perde-se a capacidade de generalização e cada processo estudado demanda um projeto de experimento específico. As irregularidades das formas dos espaços experimentais com restrições também fazem com que a obtenção de um planejamento ótimo torne-se um processo trabalhoso.

Há várias técnicas e abordagens sugeridas para auxiliarem no planejamento e na análise de dados dos experimentos com misturas com restrições. Entre elas estão o uso de pseudocomponentes e o uso de variáveis independentes em sub-regiões com forma cúbica (PASA, 1996).

2.12.4 O uso de pseudocomponentes

Muitas vezes, para formar uma mistura válida, a partir da qual um produto aceitável possa ser feito, e a medição da resposta seja viável, um ou mais dos componentes deve estar presente em uma proporção mínima, $L_i > 0$, ou máxima, $U_i < 1$. Essa situação é muito freqüente na prática (PASA, 1996; NUNES, 1998; SCHABBACH, 1999).

Quando se trabalha com espaços experimentais onde as restrições que foram impostas alteraram o tamanho e a forma originais do espaço regular *simplex*, é necessário que se faça uso de pseudocomponentes para reduzir o mau

condicionamento da região irregular que resultou das restrições e, algumas vezes, para permitir a adaptação de projetos padrão à região irregular (PASA, 1996).

Os pseudocomponentes são variáveis novas que resultam de alguma transformação aplicada sobre os componentes originais. Algumas vezes as restrições formam um espaço *simplex* interno ao *simplex* original. Os projetos experimentais padrão podem, então, ser usados simplesmente aplicando-se uma transformação linear aos pontos do projeto.

Embora as restrições nem sempre resultem em uma região experimental *simplex*, elas sempre restringem as faixas nas quais os componentes podem variar. Devido às restrições nas faixas de variação dos componentes originais, estes são transformados em um novo conjunto de variáveis chamadas de pseudocomponentes, sempre que as restrições são usadas. A relação convencional para pseudocomponentes

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1 \quad (31)$$

onde x_i é a coordenada do componente original, L_i é o limite inferior da faixa de variação do componente i , e U_i é o limite superior da faixa de variação do componente i , é usada para adaptar projetos padrão ao espaço *simplex* que foi reduzido pelas restrições e também é usada para reduzir problemas de mal condicionamento quando se estão ajustando os modelos polinomiais de Scheffé, mesmo quando a região não é um *simplex* (PASA, 1996; NUNES, 1998).

Os pseudocomponentes são uma forma de simplificar tanto o projeto do experimento como o ajuste de modelos ao espaço experimental, sendo aplicáveis nos casos onde há limites inferiores e superiores impostos às proporções de alguns ou todos os componentes da mistura. Deve-se ressaltar, porém, que se deve ter em mente que os pseudocomponentes são *pseudo*, isto é, falsos, e que se alguém deseja fazer inferências concernentes aos componentes originais do sistema, deve, antes, fazer a transformação inversa (dos pseudocomponentes para os componentes originais).

Toda a análise de dados e ajuste de modelos é feita em termos de pseudocomponentes, pois isto minimiza problemas potenciais com multicolinearidade ou mau condicionamento na solução dos mínimos quadrados para a obtenção dos coeficientes de regressão dos modelos. Frequentemente a imposição de restrições às proporções dos componentes de uma mistura fazem com que o espaço experimental tome a forma de um poliedro irregular (PASA, 1996; NUNES, 1998).

2.12.5 O uso de variáveis independentes

Frente à existência de restrições inferiores e superiores para as proporções dos componentes, ou mesmo quando se deseja testar apenas misturas pertencentes a uma sub-região de interesse, alguns pesquisadores preferem recorrer a uma transformação de variáveis, substituindo as q proporções dos componentes x_i , linearmente dependentes entre si, devido à restrição expressa na equação 29, por $(q-1)$ variáveis w_i linearmente independentes (NUNES, 1998).

O uso de variáveis independentes entre si possui inúmeras vantagens, tais como: o melhor ajuste de modelos polinomiais de baixa ordem do que seria possível ao se lidar com as variáveis correlacionadas x_i ; a possibilidade de utilização de formas de modelos tradicionais, projetos experimentais padrão de superfície de resposta e critérios de projeto ótimo, com os quais se tem maior familiaridade; a facilidade de se combinar num mesmo experimento variáveis de mistura e de processo (independentes por natureza) (NUNES, 1998).

Existem diversas formas de realizar essa transformação, todas elas válidas matematicamente, diferindo apenas na forma final da relação entre as variáveis transformadas e as variáveis de mistura. Um método está baseado na transformação das variáveis de mistura para variáveis independentes em projetos experimentais consistindo apenas de pontos interiores dos *simplex* para 3 e 4 componentes. Foi a primeira abordagem que possibilitou o uso de critérios padrão de geração de projeto, tais como a minimização do erro quadrático médio do modelo a ser ajustado, em problemas de mistura. Primeiramente, define-se a

origem do novo sistema de coordenadas como sendo o centróide do *simplex*, por uma transformação de escala do tipo (NUNES, 1998):

$$\tilde{x}_i = q \left(x_i - \frac{1}{q} \right) = q \cdot x_i - 1 \quad (32)$$

O centróide do *simplex*, originalmente expresso em coordenadas de mistura como $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$, passa a ser expresso em variáveis \tilde{x}_i como $(0, 0, \dots, 0)$, e cada \tilde{x}_i varia de -1 a $(q - 1)$.

Depois, realiza-se uma rotação nos eixos dos componentes originais, fazendo com que o eixo do componente q torne-se ortogonal ao *simplex*, pela multiplicação do vetor de variáveis intermediárias \tilde{x} por uma matriz ortogonal Θ . As novas variáveis assim definidas são, em forma vetorial:

$$w' = \frac{q(q-1)}{q} \tilde{x}' \Theta \quad (33)$$

onde a matriz Θ é definida de forma a ser ortogonal, ou seja, $\Theta' \cdot \Theta = \Theta \cdot \Theta^{-1} = I$ (matriz identidade). Cada vetor w' terá seu último elemento, w_q , igual a zero. Isso se deve ao fato de esse eixo ser perpendicular ao plano formado pelos demais. Ignorando-se este último elemento, o espaço *simplex* passa a ser descrito por $(q - 1)$ variáveis linearmente independentes (NUNES, 1998).

Outro método é a transformação de uma sub-região de interesse no *simplex*, centrada em um ponto de máximo interesse, que pode ser tanto a condição operacional atual, como um ponto que se acredita estar dentro da região ótima, ou simplesmente um ponto de partida conveniente para a exploração da superfície de resposta.

A região de interesse é definida pelas faixas de variação desejadas para cada componente da mistura, sendo aproximada por um elipsóide simétrico em relação ao ponto central, segundo a expressão (CORNELL, 1989; PASA, 1996; NUNES, 1998):

$$\sum_{i=1}^q \left(\frac{x_i - x_{0i}}{h_i} \right)^2 \leq 1 \quad (34)$$

onde x_{0i} é a proporção do componente i no ponto central da região; h_i é a semi-amplitude da faixa de variação para o componente i .

O elipsóide pode ser redefinido em outro sistema de coordenadas, onde o ponto central será expresso pelas coordenadas $(0, 0, \dots, 0)$. Isso é obtido por um reescalonamento das proporções dos componentes da mistura, similar à transformação para pseudocomponentes. As proporções reescaladas são dadas por:

$$\sum_{i=1}^q v_i \leq 1 \text{ com } i=1, 2, \dots, q \quad (35)$$

Esse reescalonamento faz com que cada componente assuma a proporção $v_i = -1$ quando estiver em seu nível mínimo (L_i), e $v_i = 1$, quando $x_i = U_i$; consiste, portanto, em uma normalização das faixas de variação, redefinindo a região elipsoidal como uma hiperesfera de raio 1. Dessa forma, tende-se a evitar problemas de multicolinearidade no ajuste do modelo e tornar os coeficientes de regressão de um mesmo modelo diretamente comparáveis (pois corresponderão a variações dentro de uma mesma escala).

Após normalizadas, as variáveis ainda são interdependentes, conforme se pode verificar pela substituição da equação 35 em 33, obtendo-se (CORNELL, 1989; PASA, 1996; NUNES, 1998):

$$\sum_{i=1}^q v_i \leq 1 \quad (36)$$

Para obter a composição de uma mistura expressa em variáveis independentes, deve-se realizar sobre a mesma uma transformação ortogonal. A

transformação ortogonal se dá pela multiplicação da matriz experimental normalizada, expressa em coordenadas v_i , por uma matriz ortogonal de transformação T:

$$V.T = [W | 0] \quad (37)$$

onde V é a matriz experimental ($N \times q$) expressa em variáveis normalizadas v_i ; T é a matriz ortogonal de transformação ($q \times q$); W é a matriz experimental [$N \times (q-1)$] expressa em coordenadas linearmente independentes w_i ; 0 é a última coluna da matriz transformada, representada como uma matriz ($1 \times q$) nula justaposta à matriz W.

A transformação para variáveis independentes é tal, que a região de interesse inicialmente elipsoidal torna-se uma esfera ($q-1$)-dimensional, projetada no novo sistema de coordenadas. Isso é possível, uma vez que a última coordenada, por ser sempre zero, não é necessária para a identificação de qualquer ponto sendo, portanto ignorada.

A forma da matriz de transformação deve ser tal que: (i) seja ortogonal e (ii) produza uma matriz transformada com a última coluna nula. Sabendo-se que a última coluna da matriz resultante é obtida pela multiplicação escalar de cada linha da matriz V pela última coluna da matriz T, esta pode ser redefinida como (CORNELL, 1989; NUNES, 1998):

$$T = [T_1 | T_2] \quad (38)$$

onde T_1 é uma matriz [$q \times (q-1)$], tal que $V.T_1=W$; e T_2 é uma matriz ($q \times 1$), tal que $V.T_2=0$.

As variáveis w_i assim obtidas devem então ser usadas na construção de projetos, bem como no ajuste do modelo à superfície de resposta e em outros cálculos matemáticos, tais como a construção de linhas de contorno. A vantagem adicional da redefinição do problema de mistura em termos de variáveis

independentes é o fato de a mesma possibilitar o uso de projetos com rotação padrão para o ajuste da superfície de resposta.

É importante ressaltar que, no decorrer de um estudo onde se usam variáveis transformadas, a qualquer momento se pode obter o ajuste correspondente em X a um ponto expresso em W , através de uma transformação inversa:

Se $[W | 0] = V.T$ então (CORNELL, 1989; NUNES, 1998):

$$V = [W | 0].T^{-1} = [W | 0].T' = W.T_1' \text{ e } x = v.h + x_0 \quad (39)$$

onde T' é a matriz T transposta (igual à sua inversa, por ser ortogonal); h é o vetor ($1 \times q$) das semi-amplitudes de cada componente; x_0 é o vetor ($1 \times q$) das coordenadas do ponto central expresso em X (CORNELL, 1989; PASA, 1996; NUNES, 1998).

O espaço experimental de uma mistura tem cada um de seus pontos expresso em termos de sistemas de variáveis dependentes ou independentes. A forma mais intuitiva de identificar um ponto num espaço experimental de misturas é fornecendo as proporções de cada um dos q componentes da mistura naquele ponto, e garantindo que a soma destas proporções seja igual a 1. Por exemplo, para uma mistura com $q=4$ componentes, um ponto será identificado por meio das proporções dos componentes $x_1=1/4$, $x_2=1/4$, $x_3=2/4$ e $x_4=0$, assegurando-se que a soma $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$.

Pode-se observar, no exemplo acima, que esta restrição impõe uma relação de dependência linear entre as variáveis x_1 , x_2 , x_3 e x_4 . Ou seja, as variáveis x_i não podem ter seus valores alterados de forma livre. Uma vez estabelecidos os valores das proporções x_1 , x_2 e x_3 , e sendo necessário respeitar-se a restrição de que $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$, já está definido, por consequência, o valor da proporção x_4 . Como se vê, ao trabalhar diretamente com as proporções dos q componentes da mistura (x_i), está se fazendo uso de um sistema de variáveis dependentes.

As razões para se trabalhar com variáveis independentes são a conveniência de já se saber como construir a estrutura dos modelos matemáticos e interpretar

as estimativas dos parâmetros, e a familiaridade com projetos padrão e com critérios de projetos ótimos (NUNES, 1998; PASA, 1996).

2.12.6 Transformação de variáveis independentes para as variáveis dependentes originais (transformação inversa)

O procedimento que permite a passagem de um dado ponto do espaço experimental (w_1, w_2, \dots, w_{q-1}), expresso em variáveis independentes w_i , para o mesmo ponto ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_q$) expresso em proporções dos componentes da mistura x_i , é resumido pela seguinte expressão:

$$[X_{\%}] = [X_{c\%}] + [W][T_1'] [H] \quad (40)$$

onde: W é a matriz de ordem $(1 \times (q-1))$ de um ponto qualquer do espaço experimental, expresso em pseudo-componentes; T_1' é a transposta da matriz T_1 ; H é a matriz diagonal das semi-amplitudes das faixas de variação dos componentes da mistura; $X_{c\%}$ é a matriz de ordem $(1 \times q)$ das coordenadas do ponto central da região experimental, expresso em variáveis dependentes (x_i); e $X_{\%}$ é a matriz resultado, de ordem $(1 \times q)$, a qual expressa um dado ajuste em termos das variáveis dependentes (x_i).

O uso das variáveis independentes traz inúmeras facilidades e vantagens ao projeto e análise dos dados de um experimento. O fato de fazer-se uso dos variáveis independentes não quer dizer que se perca a capacidade de visualizar o que está acontecendo com as proporções dos componentes; quer dizer, apenas, que esta visualização não é imediata. É possível, a qualquer momento, passar do espaço das variáveis dependentes para as independentes, e vice-versa, bastando, para isto, conhecer-se a transformação utilizada. Além disto, se a transformação a ser aplicada é adequadamente escolhida, pode-se fazer com que a relação entre as variáveis dependentes e independentes seja simples, de forma que a leitura destas conduza a uma compreensão quase imediata daquelas.

2.12.7 A metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas, que são úteis na modelagem e análise de problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis. Seu objetivo final é determinar o ajuste das condições operacionais (no caso da mistura, sua composição) que otimiza a resposta do sistema, ou, ao menos, a região do espaço fatorial dentro da qual as especificações são satisfeitas (BARROS NETO et al., 1995; NUNES, 1998).

Os métodos estatísticos envolvidos compreendem uma seqüência de passos que devem ser executados a fim de serem obtidos resultados consistentes (NUNES, 1998): seleção do tipo de modelo a ser ajustado a um conjunto de dados experimentais; escolha e realização do planejamento experimental mais adequado para a coleta de tais dados; uso das técnicas apropriadas na análise dos dados.

Usualmente, o modelo ajustado à superfície de resposta é um polinômio de baixa ordem. Embora seja pouco provável que o modelo polinomial reflita a verdadeira relação funcional entre a resposta e os fatores controláveis sobre todo o espaço fatorial, ele pode ser interpretado como a aproximação da função por expansão da mesma em série de Taylor. Essa aproximação certamente funcionará bem para regiões relativamente pequenas do espaço experimental (CORNELL, 1981; NUNES, 1998).

A relação de dependência existente entre a resposta η e o ajuste dos k fatores controláveis x_i é dada por uma função desconhecida $\eta = (x_1, x_2, \dots, x_k)$, geralmente representada por um modelo polinomial de 1ª ou 2ª ordem. Em um planejamento experimental constituído de n ensaios, o valor da resposta y em cada ensaio u , denotado por y_u , é considerado variar em torno de seu valor esperado, η , com uma variância constante σ^2 , devido a erros experimentais e influência dos fatores não-controláveis (fatores de ruído). Assim,

$$y_u = \eta + \varepsilon_u, \quad 1 \leq u \leq n \quad (41)$$

onde os ε_u são os erros experimentais aleatórios, considerados não-correlacionados e identicamente distribuídos em torno de uma média zero com variância σ^2 . A estimativa dos parâmetros desconhecidos β do polinômio escolhido para representar a superfície de resposta é realizada através do método dos mínimos quadrados. Os resultados dessa estimativa serão melhores se os dados experimentais tiverem sido coletados por meio de um planejamento experimental apropriado.

2.12.8 Planejamentos padrão para ajuste de superfícies de resposta

Os requisitos básicos para qualquer planejamento de superfície de resposta, são que ele (CORNELL, 1981; NUNES, 1998):

1. Forneça dados razoavelmente bem distribuídos sobre a região de interesse;
2. Permita a investigação da adequação do modelo, incluindo a falta de ajuste;
3. Permita a realização dos ensaios em blocos;
4. Permita a construção seqüencial de experimentos de ordem mais alta pela adição de pontos;
5. Forneça uma estimativa interna do erro;
6. Não requeira um grande número de ensaios;
7. Não requeira muitos níveis dos pseudocomponentes;
8. Assegure a simplicidade de cálculo dos parâmetros do modelo.

As características desejáveis de um planejamento experimental destinado ao ajuste da superfície de resposta convergem, em suma, para duas grandes finalidades: simplicidade do processo em todas as etapas e obtenção de um ajuste que gere boas estimativas para a superfície de resposta. A obtenção de

modelos com essas características é assegurada pelo uso de planejamentos experimentais ortogonais e/ou com rotação.

2.12.9 Modelagem da superfície de resposta

Os Polinômios canônicos de Scheffé foram os primeiros modelos polinomiais, especificamente para misturas, usados pela aplicação da restrição fundamental de mistura dada pela equação $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ aos polinômios padrão de ordem m , com posterior simplificação.

O polinômio de 1ª ordem para um sistema com dois componentes é dado por (BARROS NETO et al., 1995; PASA, 1996; NUNES, 1998; SCHABBACH, 1999):

$$\begin{aligned} \eta &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \text{ (padrão)} \therefore \eta = (x_1 + x_2) \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \therefore \\ \eta &= (\beta_0 + \beta_1) x_1 + (\beta_0 + \beta_2) x_2 \therefore \eta = \beta'_1 x_1 + \beta'_2 x_2 \text{ (canônica)} \end{aligned} \quad (42)$$

Nota-se que há a simplificação da equação pela manipulação do termo independente β_0 . Da mesma forma, os polinômios de maior grau terão menor número de termos no formato canônico, resultando em:

$$\text{Linear: } \eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (43)$$

$$\text{Quadrático: } \eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (44)$$

$$\text{Cúbico Especial: } \eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k} \sum_{j < k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (45)$$

Uma vez que os dados experimentais são provenientes de um planejamento simplex, as fórmulas do método dos mínimos quadrados para o cálculo das estimativas dos coeficientes β nos polinômios canônicos são simplificadas. As mesmas podem ser expressas como funções simples dos valores observados da resposta coletada nos pontos do planejamento. Por exemplo, para um planejamento $\{q, 2\}$ -simplex, o cálculo das estimativas b_i e b_{ij} do modelo quadrático é dado por:

$$b_i = \bar{y}_i \text{ com } i = 1, 2, \dots, q \text{ e } b_{ij} = 4 \cdot \bar{y}_{ij} - 2(\bar{y}_i + \bar{y}_j) \text{ com } i < j = 1, 2, \dots, q \quad (46)$$

onde \bar{y}_i é o valor da resposta medida nos pontos em que a mistura é formada pelo componente i puro e \bar{y}_{ij} é o valor da resposta medido em misturas onde os componentes i e j aparecem em proporções iguais a $1/2$.

Fórmulas como as exemplificadas ocorrem somente quando os polinômios canônicos são ajustados aos seus respectivos projetos simplex. Em casos onde misturas adicionais são incluídas aos projetos, as fórmulas para a estimativa dos coeficientes são mais complicadas.

2.12.10 Modelos polinomiais padrão

Como já comentado, a relação de dependência η entre a resposta e o ajuste dos fatores controláveis é geralmente representada por um modelo polinomial de baixa ordem. O mesmo pode assumir a forma genérica (NUNES, 1998):

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \sum_{j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j < \dots < k} \sum_{j < \dots < k}^k \beta_{ij \dots m} x_i x_j \dots x_m + \sum_{i=1}^k \beta_{i \dots i} x_i^m \quad (47)$$

Os parâmetros desconhecidos β deste modelo, assim como os dos modelos de Scheffé, devem ser estimados por rotinas de regressão linear, simples ou múltipla, para uma ou mais variáveis de regressão (fatores controláveis), respectivamente. Considerando a aplicação de tais modelos para a descrição da superfície de resposta de uma mistura, cujos fatores controláveis são as ($q > 1$) proporções de seus componentes, a técnica a ser utilizada é a de regressão múltipla.

2.12.11 Regressão múltipla

A análise de regressão consiste de duas etapas: estimativa dos parâmetros desconhecidos do modelo de regressão ou "ajuste do modelo aos dados" e verificação da adequação do modelo, na qual se estudam tanto a adequação do modelo escolhido para a representação do comportamento da resposta, como a qualidade do ajuste obtido (MONTGOMERY e PECK, 1992).

Se o resultado da verificação indicar que o modelo não é adequado, o mesmo deve ser modificado, e seus parâmetros, novamente estimados. Portanto, a análise de regressão é um processo iterativo, desde o primeiro ajuste até a obtenção de um modelo considerado satisfatório e que será adotado.

2.12.12 Análise de variância

O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo é a análise dos desvios das observações em relação à média global. Um modelo ideal não deixaria resíduo algum, pois todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados. O desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações pode ser decomposto em dois termos (BARROS NETO et al., 1995):

$$(y_i - \tilde{y}) = (\eta_i - \tilde{y}) + (y_i - \eta_i) \quad (48)$$

O primeiro termo, $(\eta_i - \tilde{y})$, representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, η_i , em relação à média, \tilde{y} . O segundo termo é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Em um modelo bem ajustado esta diferença deve ser pequena, ou seja, o desvio $(y_i - \tilde{y})$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(\eta_i - \tilde{y})$. Neste caso as previsões estão em boa concordância com as observações. Um modo de quantificar esta comparação de desvios é pela soma de seus quadrados (BARROS NETO et al., 1995):

$$\sum (y_i - \tilde{y})^2 = \sum [(\eta_i - \tilde{y}) + (y_i - \eta_i)]^2 = \sum (\eta_i - \tilde{y})^2 + 2\sum (\eta_i - \tilde{y})(y_i - \eta_i) + \sum (y_i - \eta_i)^2 \quad (49)$$

Como o somatório dos produtos $(\eta_i - \tilde{y})(y_i - \eta_i)$ é igual a zero, a equação é reduzida a:

$$\sum (y_i - \tilde{y})^2 = \sum (\eta_i - \tilde{y})^2 + \sum (y_i - \eta_i)^2 \quad (50)$$

Estas somas dos desvios quadráticos são denominadas somas quadráticas ou apenas SQ. Deste modo, a equação 50 pode ser reescrita como $SQ_{\text{média}} = SQ_{\text{regressão}} + SQ_{\text{resíduos}}$, ou, $SQ_T = SQ_R + SQ_E$. Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão (modelo utilizado) e o restante refere-se aos resíduos (erros). Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isto pode ser determinado pela razão (BARROS NETO et al., 1995):

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\eta_i - \tilde{y})^2}{\sum (y_i - \tilde{y})^2} \quad (51)$$

O maior valor para R^2 é 1, e somente ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto toda a variação em torno da média for explicada pela regressão. Quanto mais próximo a 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

Cada soma dos desvios quadráticos tem associada a si um certo número de graus de liberdade, que indica quantos valores independentes envolvendo as n observações y_1, y_2, \dots, y_n são necessárias para determiná-la. Para a soma quadrática dos n desvios em relação à média o número de graus de liberdade é $(n-1)$ e não n , pois a soma dos desvios $\sum (y_i - \bar{y})$ é nula, utilizando um grau de liberdade.

O número de graus de liberdade de SQ_R é obtido a partir de:

$$\sum (\eta_i - \tilde{y})^2 = b_1^2 \sum (x_i - \tilde{x})^2 \quad (52)$$

O somatório $\sum (x_i - \tilde{x})^2$ a priori é fixo, pois os x_i não são variáveis aleatórias, e, portanto $\sum (\eta_i - \tilde{y})^2$ é determinado por um único número (b_1). Isto não significa que b_1 seja uma variável fixa, pois seu valor depende das variáveis obtidas experimentalmente, sendo variáveis aleatórias. A existência de erros experimentais fará com que uma outra série de experimentos idênticos, realizados nas mesmas condições, produza resultados diferentes e um novo valor de b_1 .

A soma dos desvios quadráticos devida à regressão tem apenas um grau de liberdade. Como o número total de graus de liberdade é $(n-1)$, a soma quadrática residual $\sum (y_i - \eta_i)^2$ deve ter $(n-2)$ graus de liberdade (v) para equilibrar a equação 50. Assim, $v_T = v_R - v_E$ onde $(n-1) - 1 = (n-2)$. Isto reflete o fato que o modelo utilizado como exemplo contém apenas dois parâmetros, β_1 e β_2 . em geral o número de graus de liberdade da soma quadrática dos resíduos é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados, isto é: $v_E = (n - p)$. O número de graus de liberdade da soma quadrática devida à

regressão é o número de parâmetros menos um: $v_R = (p - 1)$ (BARROS NETO et al., 1995).

Para o caso particular de um modelo com apenas dois parâmetros, como é o exemplo dado, os resultados encontram-se na tabela de análise de variância, tabela 1, ou ANOVA (acrônimo de *analysis of variance*). Dividindo as somas dos desvios quadráticos pelos seus respectivos números de graus de liberdade são obtidas as médias quadráticas, MQ.

Tabela 1. Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo linear com dois parâmetros (BARROS NETO et al., 1995)

| fonte de variação | soma quadrática | graus de liberdade | média quadrática |
|-------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| regressão | $\sum (\eta_i - \tilde{y})^2$ | 1 | $MQ_R = SQ_R$ |
| resíduos | $\sum (y_i - \eta_i)^2$ | n-2 | $MQ_E = \frac{SQ_E}{(n-2)} = s^2$ |
| total | $\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2$ | n-1 | |

Isto é apenas uma decomposição algébrica da soma total dos desvios quadráticos. As médias quadráticas têm uma interpretação estatística, o que permite submetê-las a testes e utilizá-las em cálculos de intervalos de confiança. A soma dos desvios quadráticos residuais, SQ_E , representa a parte da variação das respostas em torno da média, não sendo calculada na regressão. Dividindo-as por v_E é obtida a média quadrática residual, que é uma estimativa, com (n-2) graus de liberdade, da variância dos pontos em torno da equação de regressão, isto é, em torno do modelo ajustado.

Esta estimativa é uma medida aproximada do erro médio (quadrático) cometido ao se usar a equação de regressão para prever o valor de y correspondente a um dado valor de x (BARROS NETO et al., 1995).

2.12.13 Significância estatística da regressão

Admitindo-se que os erros seguem uma distribuição normal (BARROS NETO et al., 1995), pode-se utilizar as médias quadráticas da análise de variância para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Quando β_1 é igual a zero, isto é, quando não há relação entre x e y , pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_E segue uma distribuição F :

$$\frac{MQ_R}{MQ_E} = F_{1,(n-2)} \quad (53)$$

onde 1 e $(n-2)$ são os números de graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média quadrática residual, respectivamente. Como a equação 53 só vale para $\beta_1=0$, pode-se testar esta hipótese nula utilizando-se o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_E . Para isto basta apenas compará-lo aos valores tabelados de $F_{1,(n-2)}$ ao nível de confiança desejado. Se o valor de MQ_R/MQ_E é maior que o valor de $F_{1,(n-2)}$, a possibilidade de que $\beta_1=0$ deve ser descartada.

Em outras, haveria evidência estatística suficiente para se acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis x e y . quanto maior o valor de MQ_R/MQ_E , melhor (BARROS NETO et al., 1995).

2.12.14 Verificação da adequação do modelo: Estimativa R^2

O coeficiente de determinação múltipla, mais conhecido como R^2 , como visto anteriormente, pode ser interpretado como uma medida da redução na variabilidade da resposta obtida pelo uso das variáveis de regressão, e é definido como (MONTGOMERY e PECK, 1992; NUNES, 1998):

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T} \quad (54)$$

onde SQ_R é a soma dos desvios quadráticos em relação à média dos valores fornecidos pelo modelo de regressão, SQ_T é a soma dos desvios quadráticos em relação à dos valores observados (total) e SQ_E é a soma dos desvios quadráticos em relação à dos resíduos (erros). Uma vez que $SQ_T = SQ_R + SQ_E$, R^2 varia entre 0 e 1.

Deste modo, torna-se possível verificar se o modelo adotado é adequado ou não. No entanto, um grande valor de R^2 não implica necessariamente que o modelo é bom, pois a adição de um termo ao modelo sempre aumenta o R^2 , mesmo que o termo não seja estatisticamente significativo. Desse modo, corre-se o risco de "super-ajustar" o modelo, adicionando-se termos desnecessários. Por esse motivo, é sempre aconselhável a utilização de outros critérios quando pontos extras são adicionados ao modelo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O planejamento experimental utilizado neste trabalho é descrito no capítulo 3.1. A descrição do espaço amostral utilizado, com suas transformações de variáveis é desenvolvida no capítulo 3.2. Os capítulos 3.3 e 3.4 apresentam as matérias-primas utilizadas e a preparação dos corpos-de-prova. Finalmente, o capítulo 3.5 descreve as técnicas utilizadas para caracterização das microestruturas obtidas neste trabalho.

3.1 Planejamento experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas quatro matérias-primas básicas, comumente utilizadas na fabricação de porcelanas: caulim, feldspato sódico, feldspato potássico e talco. Os ensaios para determinar as propriedades das formulações estudadas foram de caracterização microestrutural, especificamente porosidade após sinterização por análise microscópica, fases mineralógicas por difração de raios X, microdureza Vickers e temperatura de máxima densificação. A descrição das características físico-químicas das matérias-primas e dos ensaios realizados sobre as formulações é feita nas próximas seções.

Inicialmente é descrita a metodologia experimental utilizada nesta tese. Por tratar-se do estudo da evolução microestrutural de porcelana, algumas formulações foram preparadas. Como cada formulação, a partir das matérias-primas componentes iniciais, deve somar sempre 100% em massa, a metodologia de estudo escolhida foi o planejamento experimental por misturas, cuja concepção geral foi descrita anteriormente (capítulo 2). Na próxima seção é apresentado um caso especial de projeto por misturas, utilizado nesta tese, aplicável quando as proporções das matérias-primas devem ser restritas. É apresentado também o espaço amostral cúbico, que permite o uso de um número mais reduzido de formulações para o número de componentes utilizado.

3.2 Matriz experimental para uma mistura contendo quatro componentes

O espaço amostral da tese foi inicialmente planejado em função de variáveis dependentes x_i , ou seja, as proporções de mistura dos quatro componentes utilizados para a formulação de porcelana. A região de investigação foi definida como uma sub-região do espaço simplex, relativa às frações dos pseudo-componentes, com objetivo de avaliar o efeito dos óxidos de magnésio, sódio e potássio – presentes nas matérias-primas utilizadas – na evolução microestrutural de porcelanas sinterizadas a baixa temperatura.

Da prática industrial e da literatura (CARTY e SENAPATI, 1998; IQBAL e LEE, 2000) foram utilizadas as seguintes faixas de variação dos componentes (matérias-primas) para o planejamento experimental: 15% a 45% de caulim; 25% a 35% de feldspato (tanto o potássico quanto o sódico) e 5% a 15% de talco (em massa). Estes grandes intervalos de variação foram escolhidos com objetivo de se estudar todas as tipologias de porcelana: de revestimento, técnica, elétrica, sanitária e dentária.

A delimitação da região simplex foi feita por meio da restrição imposta aos i componentes da mistura segundo equação 31, ou seja, $0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1$. Utilizando-se um planejamento em forma cúbica (PASA, 1996), optou-se por tomar os oito vértices do cubo e o seu centróide. Os nove pontos experimentais (x_{ij}) estão expressos em termos das variáveis dependentes (x_i ou proporções dos componentes). O segundo índice, j , foi colocado para identificar o ensaio. Ou seja, x_{31} é o valor da proporção assumida pelo componente 3 no ensaio 1. Este modelo cúbico foi desenvolvido por Pasa et al. (1996) para redução do número de experimentos, e está sendo utilizado nesta tese sem alterações.

É importante salientar que em cada ensaio os componentes somam 100%. As proporções assumidas (valores dos x_i) correspondem aos vértices e ao centróide das variáveis intermediárias v_i , mas apresentadas como variáveis dependentes x_i , conforme pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2. Matriz experimental expressa em variáveis dependentes (x_i)

| ensaio j | x_1 (%) | x_2 (%) | x_3 (%) | x_4 (%) | total (%) |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 35 | 35 | 25 | 5 | 100 |
| 2 | 45 | 25 | 25 | 5 | 100 |
| 3 | 25 | 35 | 35 | 5 | 100 |
| 4 | 35 | 25 | 35 | 5 | 100 |
| 5 | 25 | 35 | 25 | 15 | 100 |
| 6 | 35 | 25 | 25 | 15 | 100 |
| 7 | 15 | 35 | 35 | 15 | 100 |
| 8 | 25 | 25 | 35 | 15 | 100 |
| 9 | 30 | 30 | 30 | 10 | 100 |

Porém, para se obter uma melhor distribuição no espaço amostral (sub-região cúbica), ou seja, para que as proporções dos componentes mais se aproximem das coordenadas dos vértices e do centróide de um cubo, optou-se por alterar as proporções destes componentes, modificando as composições iniciais. Assim, foi obtida a nova matriz experimental dos quatro componentes estudados (tabela 3). Esta alteração, apesar de ultrapassar os limites iniciais impostos para cada matéria-prima, não afetará o estudo, pois mesmo assim será possível verificar os efeitos de cada matéria-prima na evolução microestrutural das formulações. As composições dos diversos tipos de porcelanas (brandas e duras) permitem esta extrapolação.

Tabela 3. Matriz experimental otimizada expressa em variáveis dependentes (x_i) (matriz dos valores reais de experimentação)

| ensaio j | x_1 (%) | x_2 (%) | x_3 (%) | x_4 (%) | total (%) |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 34,3 | 36,8 | 25,3 | 3,6 | 100 |
| 2 | 44,8 | 26,3 | 25,3 | 3,6 | 100 |
| 3 | 25,4 | 35,0 | 36,0 | 3,6 | 100 |

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|-----|
| 4 | 35,9 | 24,5 | 36,0 | 3,6 | 100 |
| 5 | 28,0 | 35,6 | 24,0 | 12,4 | 100 |
| 6 | 38,6 | 25,0 | 24,0 | 12,4 | 100 |
| 7 | 19,2 | 33,7 | 34,7 | 12,4 | 100 |
| 8 | 29,7 | 23,2 | 34,7 | 12,4 | 100 |
| 9 | 32,0 | 30,0 | 30,0 | 8,0 | 100 |

A partir da matriz das variáveis x_i (tabela 3), e conhecendo-se os valores das médias (x_{0i}) e das semi-amplitudes (h_i) das faixas de variação das proporções dos componentes (tabela 4), pode-se obter, com o auxílio da equação 31, a matriz das variáveis intermediárias v_i (tabela 5). As semi-amplitudes são as diferenças entre os valores das médias (x_{0i}) e os limites superiores (L_s).

Tabela 4. Médias (x_{0i}) e semi-amplitudes (h_i) das faixas de variação das proporções dos componentes

| componente (x_i) | mínimo (l_i) | máximo (l_s) | média (x_{0i}) | semi-amplitude (h_i) |
|----------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------------|
| 1. caulim | 19,2 | 44,8 | 32 | 12,8 |
| 2. feldspato K | 23,2 | 36,8 | 30 | 6,8 |
| 3. feldspato Na | 24,0 | 36,0 | 30 | 6,0 |
| 4. talco | 3,6 | 12,4 | 8 | 4,4 |

Tabela 5. Matriz experimental expressa em variáveis intermediárias (v_i) (matriz normalizada dos componentes reais x_i)

| ensaio j | v_1 | v_2 | v_3 | v_4 |
|----------|--------|-------|---------|-------|
| 1 | 0,1797 | 1 | -0,7833 | -1 |
| 2 | 1 | -0,54 | -0,7833 | -1 |
| 3 | -0,516 | 0,74 | 1 | -1 |
| 4 | 0,3047 | -0,81 | 1 | -1 |
| 5 | -0,313 | 0,82 | -1 | 1 |

| | | | | |
|---|--------|-------|--------|---|
| 6 | 0,5156 | -0,74 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | 0,54 | 0,7833 | 1 |
| 8 | -0,18 | -1 | 0,7833 | 1 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |

O segundo passo é transformar as variáveis dependentes intermediárias v_i em variáveis independentes w_i . Como há uma relação de dependência linear entre as q colunas da matriz experimental expressa em v_i (cuja ordem é $N \times q$, onde N é o número de ensaios e q é o número de componentes), ao eliminar-se a dependência, obtém-se uma matriz em variáveis independentes w_i de ordem $N \times (q-1)$. Para o experimento da tese, a matriz experimental expressa em v_i é de ordem 9×4 , pois há 9 ensaios e 4 componentes. Então, ao eliminar-se a dependência, obtém-se uma matriz expressa em variáveis independentes w_i de ordem 9×3 .

Para obter a matriz de variáveis independentes w_i , é necessário, antes, encontrar-se uma matriz ortogonal T de ordem $q \times q$. Obtida esta matriz T , faz-se uso da equação 56 a seguir, e obtém-se a matriz W .

$$V \cdot T = [W \cdot 0] \quad (55)$$

onde V é a matriz de variáveis intermediárias v_i de ordem $N \times q$; T é a matriz ortogonal de ordem $q \times q$; W é a matriz de variáveis independentes w_i 's de ordem $N \times (q-1)$; 0 é o vetor de zeros de ordem $N \times 1$; q é o número de componentes e N é o número de ensaios.

A transformação realizada pela equação 56 é uma rotação de eixos em torno da origem $v=0$. A rotação realizada pela matriz T é tal que as restrições em V são expressas na forma $w_{uq}=0$, ($1 \leq u \leq N$) e, ignorando esta coordenada zero, projeta-se a esfera unitária q -dimensional sobre o conjunto $(q-1)$ -dimensional, produzindo novamente uma esfera unitária a qual é centrada em $w=0$, onde $w=(w_1, w_2, w_{q-1})$. É nesta esfera unitária que se encontra inscrito o cubo que determina a região experimental, cujos vértices são determinados pelas coordenadas w_i .

Antes de determinar a matriz T ortogonal, é mostrado que esta é da forma $[T_1, T_2]$, onde:

$$V \cdot T_1 = W \text{ e } V \cdot T_2 = 0 \quad (56)$$

A ordem da matriz T_1 é $q \times (q-1)$ e a ordem da matriz T_2 é $q \times 1$. São condições suficientes para a matriz T que ela seja ortogonal e que $V \cdot T_2 = 0$. Para certificar-se da ortogonalidade da matriz T, basta verificar que seja satisfeita a condição de que $T' \cdot T = T \cdot T' = I$, onde I é a matriz identidade. Parte-se, então, para a determinação da matriz $T = [T_1, T_2]$.

Os elementos das q colunas da matriz T_1 podem ser determinados, a partir das semi-amplitudes, com $(1 \leq i \leq q)$, fazendo-se uso das expressões a seguir, onde t_{ij} é o elemento não-normalizado da i-ésima linha e da j-ésima coluna. As equações servem para situações com no máximo $q=4$ componentes e são obtidas a partir das semi-amplitudes determinadas a partir da tabela 4.

$$\begin{aligned} t_{11} &= -h_2 = -6,8 & t_{12} &= -h_1 \cdot h_3 = -76,8 & t_{13} &= -h_1 \cdot h_4 = 56,3 \\ t_{21} &= h_1 = 12,8 & t_{22} &= -h_2 \cdot h_3 = -40,8 & t_{23} &= -h_2 \cdot h_4 = -29,9 \\ t_{31} &= 0 & t_{32} &= h_1^2 + h_2^2 = 210,0 & t_{33} &= -h_3 \cdot h_4 = -26,4 \\ t_{41} &= 0 & t_{42} &= 0 & t_{43} &= h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 = 246,0 \end{aligned} \quad (57)$$

Calculados os elementos t_{ij} , normalizam-se as colunas acima, gerando a matriz T_1 .

$$T_1 = \begin{bmatrix} \frac{t_{11}}{(t_{11}^2 + t_{21}^2)^{1/2}} & \frac{t_{12}}{(t_{12}^2 + t_{22}^2 + t_{32}^2)^{1/2}} & \frac{t_{13}}{(t_{13}^2 + t_{23}^2 + t_{33}^2 + t_{43}^2)^{1/2}} \\ \frac{t_{21}}{(t_{11}^2 + t_{21}^2)^{1/2}} & \frac{t_{22}}{(t_{12}^2 + t_{22}^2 + t_{32}^2)^{1/2}} & \frac{t_{23}}{(t_{13}^2 + t_{23}^2 + t_{33}^2 + t_{43}^2)^{1/2}} \\ 0 & \frac{t_{32}}{(t_{12}^2 + t_{22}^2 + t_{32}^2)^{1/2}} & \frac{t_{33}}{(t_{13}^2 + t_{23}^2 + t_{33}^2 + t_{43}^2)^{1/2}} \\ \frac{t_{11}}{(t_{11}^2 + t_{21}^2)^{1/2}} & 0 & \frac{t_{43}}{(t_{13}^2 + t_{23}^2 + t_{33}^2 + t_{43}^2)^{1/2}} \end{bmatrix} \quad (58)$$

Assim, a matriz experimental T_1 é:

$$T_1 = \begin{bmatrix} -0,47 & -0,34 & -0,21 \\ 0,88 & -0,18 & -0,11 \\ 0 & 0,92 & -0,10 \\ 0 & 0 & 0,91 \end{bmatrix} \quad (59)$$

A matriz T_2 , por sua vez, pode ser determinada usando a relação:

$$\sum_{i=1}^q h_i v_i = 0 \quad (60)$$

onde h_i é a semi-amplitude da faixa de variação do fator controlável i , v_i é a variável intermediária e q é o número de componentes.

Então

$$\tilde{h}_i = \frac{h_i}{\left(\sum_{i=1}^q h_i^2 \right)^{1/2}} \quad (61)$$

de forma que $\sum_{i=1}^q \tilde{h}_i v_i = 0$. Então, o vetor T_2 pode ser definido simplesmente como

$$T_2 = \tilde{h} = \begin{bmatrix} \tilde{h}_1 \\ \tilde{h}_2 \\ \tilde{h}_3 \\ \tilde{h}_4 \end{bmatrix} \quad (62)$$

Para o espaço amostral estudado, a matriz T_2 é

$$T_2 = \begin{bmatrix} 0,79 \\ 0,42 \\ 0,37 \\ 0,27 \end{bmatrix} \quad (63)$$

Calculadas as matrizes T_1 e T_2 , basta fazer uso das equações 57 e 58 na matriz experimental genérica V para se obter a matriz W e o vetor 0 (de zeros).

Tabela 6. Matriz experimental expressa em variáveis independentes (w_i)

| ensaio j | w_1 | w_2 | w_3 |
|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 0,8001 | -0,9554 | -0,9777 |
| 2 | -0,9452 | -0,9604 | -0,9826 |
| 3 | 0,8956 | 0,9636 | -0,9822 |
| 4 | -0,8585 | 0,9604 | -0,986 |
| 5 | 0,8585 | -0,9604 | 0,986 |
| 6 | -0,8909 | -0,9602 | 0,9843 |
| 7 | 0,9452 | 0,9604 | 0,9826 |
| 8 | -0,7954 | 0,9588 | 0,9798 |
| 9 | 0 | 0 | 0 |

Esta matriz define o espaço amostral em termos dos variáveis independentes w_i . Pode-se perceber que as coordenadas w_i 's dos ensaios 1 a 8 representam os vértices de um cubo, sendo que a coordenada do ensaio 9 representa o seu centro. Ou seja, todo espaço amostral é um fatorial 2^k (2^3) em W com um ponto central ($w(0,0; 0,0; 0,0)$).

Finalmente, os valores para as coordenadas w_1 , todos menores, mas próximos a 1,0, mostram a dificuldade de se desenvolver no espaço da sub-região cúbica.

3.3 Matérias-primas utilizadas

As matérias-primas utilizadas – caulim, feldspatos potássico e sódico, e talco – são as mesmas utilizadas para diversos produtos porcelânicos de baixa temperatura, como isoladores elétricos, revestimentos cerâmicos (grês porcelânico ou porcelanato), porcelana dentária e porcelana de mesa. Entenda-se como “baixa temperatura” porcelanas sinterizadas abaixo de 1.350°C, temperatura típica para as porcelanas duras, formuladas apenas com caulim, feldspato e sílica.

A seguir são descritas a composição química, composição mineralógica, densidade aparente e diâmetro médio (D_{50}) da matérias-primas utilizadas, tabela 7.

Tabela 7. Características físico-químicas das matérias-primas utilizadas

| | composição química (% massa) | | | | | | composição mineralógica | ρ (g/cm ³) | D_{50} (μm) |
|--------------|------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------|------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | P.F. | | | |
| caulim | 44,2 | 40,2 | 0,4 | 0,4 | 0,1 | 14,0 | caulinita, quartzo | 0,8 | 2,9 |
| feldspato K | 66,6 | 18,1 | 11,5 | 3,0 | 0,0 | 0,3 | ortoclásio, albita, quartzo | 1,2 | 7,5 |
| feldspato Na | 71,5 | 18,0 | 0,6 | 8,9 | 0,1 | 0,5 | albita, quartzo | 1,1 | 5,2 |
| talco | 62,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 32,3 | 5,0 | talco, quartzo | 0,6 | 10,0 |

Os valores acima se referem a dados fornecidos pelo fabricante, Brasilminas Indústria e Comércio. As composições químicas, composições mineralógicas e diâmetros médios foram confirmados em laboratório. Apesar do feldspato

potássico conter albita, será considerado nesta tese como ortoclásio para facilitar as interpretações. O feldspato sódico será considerado albita.

A composição química das matérias-primas foi determinada por espectrofotometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda, utilizando-se uma fonte de Cuka. As amostras de cada matéria-prima foram prensadas (350kgf/cm² com adição de 3% de ácido bórico) em laboratório e as pastilhas foram lidas em um espectrofotômetro Philips PW2400.

As análises de fases cristalinas e de distribuição de tamanhos de partículas para a caracterização das matérias-primas seguiram os mesmos procedimentos utilizados para análises das formulações, sendo descritas a seguir.

3.4 Preparação dos corpos-de-prova

Após a determinação, por planejamento de misturas, das formulações das porcelanas a serem estudadas, as mesmas foram processadas para a determinação das características microestruturais de cada formulação, visando determinar a evolução da microestrutura com o aumento de temperatura.

3.4.1 Mistura das formulações

Inicialmente as matérias-primas puras (caulim, feldspato potássico, feldspato sódico e talco) foram misturadas segundo a matriz de planejamento experimental determinada, tabela 8. Devido ao pequeno diâmetro médio equivalente das partículas das matérias-primas (tabela 7), estas não foram moídas, apenas misturadas a seco, utilizando-se para tal fim um moinho anelar de alta energia, revestido com metal duro (carbeto de tungstênio em matriz de cobalto). Para evitar a alteração da distribuição de tamanho de partículas (DTP), o tempo de mistura utilizado foi de 10s. Foram preparadas 250g de cada

formulação. O controle da DTP de cada formulação foi realizado por difração a *laser*, ensaio descrito a seguir.

Tabela 8. Matriz de planejamento experimental por misturas em função das matérias-primas

| formulação | caulim (%) | ortoclásio (%) | albita (%) | talco (%) |
|------------|------------|----------------|------------|-----------|
| 1 | 34,3 | 36,8 | 25,3 | 3,6 |
| 2 | 44,8 | 26,3 | 25,3 | 3,6 |
| 3 | 25,4 | 35,0 | 36,0 | 3,6 |
| 4 | 35,9 | 24,5 | 36,0 | 3,6 |
| 5 | 28,0 | 35,6 | 24,0 | 12,4 |
| 6 | 38,6 | 25,0 | 24,0 | 12,4 |
| 7 | 19,2 | 33,7 | 34,7 | 12,4 |
| 8 | 29,7 | 23,2 | 34,7 | 12,4 |
| 9 | 32,0 | 30,0 | 30,0 | 8,0 |

3.4.2 Determinação da distribuição de tamanhos de partículas

Para cada uma das nove formulações foi então determinada a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) por difração a *laser* (Cilas 1064, 10s de ultra-som), para verificação da ocorrência de desvios de distribuição significativos. Os pós cerâmicos foram dispersos em água destilada e deionizada, sendo analisados como suspensão com adição de 1,5% em massa de silicato de sódio, para evitar floculação. O tempo de leitura foi de 60s e a concentração ótica para análise foi próxima a 15%.

3.4.3 Análise térmica

Para determinação das reações endotérmicas e exotérmicas, indicativos de possíveis alterações microestruturais (capítulo 2.3), as formulações foram submetidas à calorimetria exploratória diferencial (DSC, Netzsch 409, ao ar). Foram utilizados cadinhos de alumina e curva de correção com os cadinhos vazios. Analisou-se 30mg de cada amostra, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, aquecimento, a partir da temperatura ambiente, até 1.250°C com um patamar de 10min e resfriamento até 400°C.

3.4.4 Compactação

Para a conformação dos corpos-de-prova, as formulações foram umectadas com água, adicionada a 8% em massa; as misturas foram homogeneizadas em embalagens plásticas, evitando-se a aglomeração do pó, permanecendo em repouso por 24h.

Os pós umectados foram então compactados em prensa manual de laboratório a 350kgf/cm² (34,3MPa), formando compactos cilíndricos de 20mm de diâmetro por 3mm de altura. A densidade aparente a verde dos compactos, determinada por imersão em mercúrio, situou-se entre 1,95g/cm³ e 1,97g/cm³, sendo amostradas três corpos-de-prova por formulação. Após compactação os compactos foram secos em estufa a 110°C por 24h.

3.4.5 Determinação da temperatura de densificação

A temperatura de máxima densificação é aquela em que a amostra apresenta a maior taxa de sinterização (capítulo 2.9.3). esta foi determinada, por ensaio de dilatometria (Netzsch 402), a partir da mediana relativa à região de

sinterização das amostras (máxima derivada no ponto de inflexão durante sinterização, obtida das curvas dilatométricas). Foram compactadas amostras de cada formulação nas dimensões de 20mm de comprimento por 5mm de largura, sendo 10°C/min a taxa de aquecimento; os ensaios foram conduzidos até ocorrer a máxima retração da amostra, indicativo da máxima taxa de sinterização.

3.4.6 Tratamentos térmicos

A partir das curvas de DSC foi possível determinar alguns pontos característicos, variáveis entre as formulações, mas situados entre 900°C, 1.100°C, 1.200°C e 750°C no resfriamento. Deste modo, estas temperaturas foram utilizadas para tratamento térmico das amostras de cada formulação, para verificação posterior das microestruturas formadas.

As amostras de cada formulação foram submetidas a um mesmo ciclo térmico: aquecimento e resfriamento com taxa de 10°C/min e patamares de 10min nas temperaturas de 900°C, 1.100°C, 1.200°C e 750°C no resfriamento. Após os 10min de cada patamar algumas amostras foram rapidamente retiradas e imersas em água para congelamento da microestrutura (quenching). Cada amostra de cada formulação assim tratada foi então analisada quanto as suas características microestruturais.

3.5 Caracterização microestrutural

As amostras de cada formulação tratadas nos ciclos térmicos anteriormente mencionados foram então submetidas à caracterização microestrutural pelas seguintes técnicas de análise: determinação de porosidade por microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers (Shimadzu HMV 2) e determinação das fases mineralógicas por espectrometria de difração de raios X (Phillips PW 1830, Cuka, 0,1°/s).

Para todas as análises os compactos sinterizados foram previamente preparados. As superfícies das amostras foram lixadas (lixas granas 80 e 120 respectivamente) e então polidas (pastas de diamante com $1\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$ respectivamente) até serem obtidas superfícies espelhadas.

3.5.1 Determinação da porosidade

Para análise da porosidade dos compactos as amostra preparadas foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (Phillips XL30), após recobrimento com ouro. Foi utilizada uma voltagem de 20kV e a ampliação para todas amostras foi de $100\times$. Foram analisadas quatro regiões de cada amostra, escolhidas ao acaso. Para melhor contraste todas as imagens foram obtidas com o sensor de elétrons retroespalhados.

A análise da porosidade foi obtida com um aplicativo para análise de imagem, sendo medido o percentual de poros em relação à área total da imagem (Imago). A seleção dos poros foi manual, pois nem sempre o método automático mostrava-se adequado, devido às pequenas diferenças de contraste entre as imagens.

3.5.2 Microdureza Vickers

Após análise visual as amostras foram submetidas à análise de dureza. Foi utilizado um microdurômetro digital para escala Vickers (Shimadzu HMV 2). As impressões foram feitas com cargas de 100g e 200g, ambas durante 15s. Foram feitas cinco impressões para cada amostra.

3.5.3 Análise de fases

As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de espectrometria por difração de raios X (Phillips PW 1830), com fonte de CuK α , entre 0° e 70°, com passo de 0,1°/s. Os espectros foram identificados utilizando-se a base do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies), utilizando-se o aplicativo X'Pert HighScore Philips. As amostras de cada formulação, em cada temperatura de tratamento, foram então britadas, quarteadas, pulverizadas e secas em estufa a 100°C por duas horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos a partir da matriz de formulações desenvolvida por planejamento de misturas, utilizando como fatores os percentuais de caulim, feldspato potássico, feldspato sódico e talco, nas propriedades medidas após o tratamento térmico. As propriedades discutidas são a temperatura de máxima densificação (4.3), a porosidade (4.4), as fases formadas (4.5) e a dureza obtida (4.6).

Inicialmente é descrita a caracterização das porcelanas pelas distribuições de tamanhos de partículas (DTP's) das formulações (4.1.1) e suas análises térmicas (4.1.2), com objetivo de identificar possíveis variações entre as formulações (no caso das DTP's) e as temperaturas para tratamento térmico das mesmas.

Finalmente, é descrita a evolução microestrutural de uma das formulações (4.7) como exemplo do efeito dos óxidos alcalinos em porcelanas brandas.

4.1 Caracterização das formulações

4.1.1 Distribuição de tamanho de partículas

Como descrito anteriormente, as formulações obtidas a partir das matérias-primas utilizadas foram apenas misturadas, não sendo moídas. Porém, foi determinada a distribuição de tamanho de partículas (DTP) das formulações para verificar a ocorrência de alguma grande variação entre elas, o que poderia alterar as propriedades medidas. As curvas de distribuição são apresentadas na figura 25.

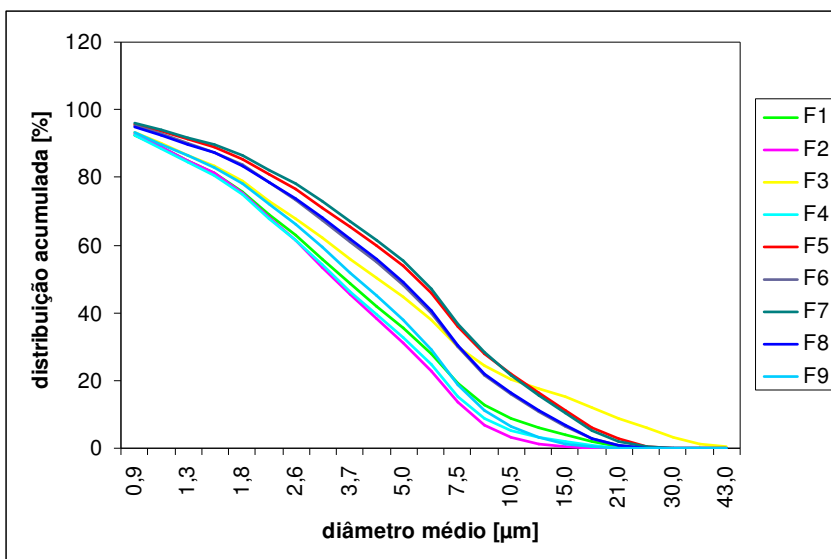


Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho de partículas (DTP) para as 9 formulações do espaço experimental; distribuição acumulada

Observando o gráfico de distribuição acumulada (figura 25), não há grande variação entre as distribuições das formulações, mostrando que o procedimento de mistura não alterou a distribuição de tamanho de partículas das misturas.

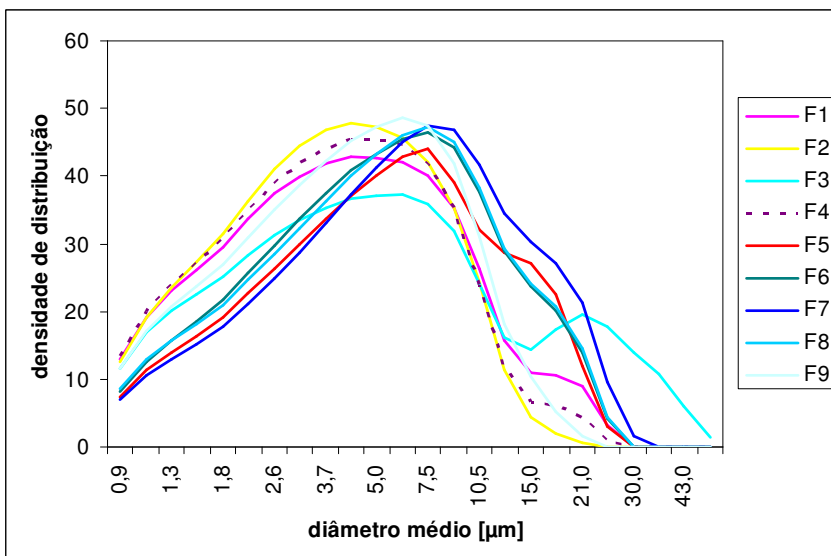


Figura 26. Curvas de distribuição de tamanhos de partículas (DTP) para as 9 formulações do espaço experimental; densidades de distribuição

Deste modo, possíveis variações na compactação das amostras devido a diferenças nas DTP's foram eliminadas. Na figura 26 são mostradas as densidades de distribuição das formulações estudadas.

As curvas de densidade de distribuição (figura 26) comprovam a pequena variação entre as DTP's das formulações. À exceção da formulação F3, nitidamente bimodal, as formulações F1, F2 e F4 apresentam um intervalo de distribuição mais estreito, provavelmente devido a menor proporção de talco (3,6% em massa), matéria-prima de maior diâmetro de partícula médio (10,0 μ m).

Deste modo, considera-se que não houve influência da distribuição de tamanho de partículas das formulações sobre as propriedades finais dos compactos sinterizados. A variação da densidade aparente a verde dos compactos, entre 1,95g/cm³ e 1,97g/cm³, comprova a afirmação. Deve ser ressaltado que, em processos industriais por prensagem uniaxial de placas cerâmicas, para a mesma pressão específica utilizada neste estudo (350kgf/cm² ou 34,3MPa) são obtidas densidades aparentes maiores (acima de 2,00g/cm³). Isto ocorre devido à utilização de matérias-primas plásticas como argilas ilíticas e devido à granulação das pastas cerâmicas por processo de secagem por pulverização ("spray drying"), que permite melhor rearranjo das partículas na compactação.

Porém, a afirmação de que a dispersão observada nas curvas de distribuição de tamanhos de partículas das formulações não está influenciando as propriedades dos compactos obtidos somente poderia ser feita quando comparada por um teste estatístico, como Duncan para as diferenças ou X^2 para as relações, o que não foi objeto de estudo nesta tese.

4.1.2 Análise térmica

Após análise de DTP das formulações, foi realizada a análise térmica das mesmas, com objetivo de determinar quais temperaturas seriam utilizadas para

estudo da evolução das microestruturas, objetivo maior desta tese. A técnica utilizada foi a DSC, calorimetria exploratória diferencial, pela sua maior sensibilidade. A análise foi realizada tanto no aquecimento quanto no resfriamento, para verificar quais fases poderiam estar se formando. No aquecimento, a máxima temperatura utilizada foi de 1.250°C, temperatura usual para sinterização deste tipo de porcelana. Na figura 27 encontram-se os diagramas de DSC para as 9 formulações, para a etapa de aquecimento.

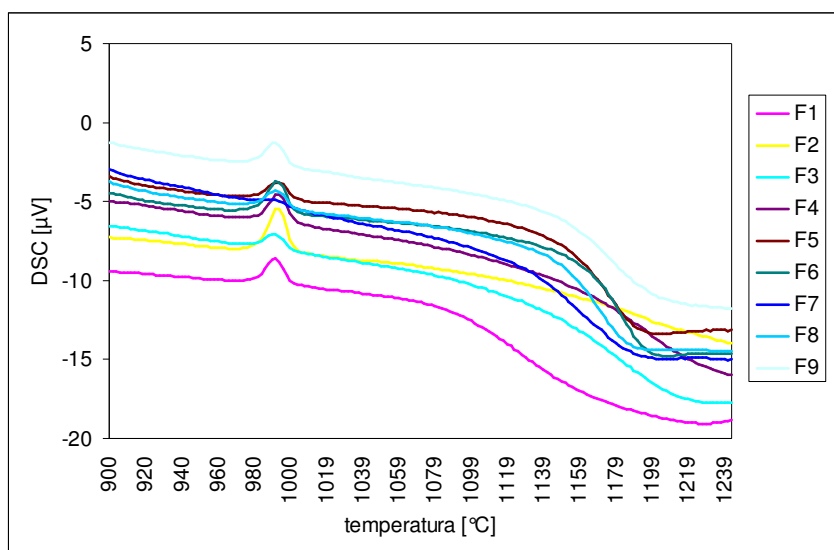


Figura 27. Curvas de análise térmica para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de aquecimento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 700°C e 1.250°C

Para todas as formulações é nítida a formação de um pico exotérmico em torno de 995°C (figura 27), típico da formação de uma espinélio anterior à formação da fase mulita (capítulo 2.10.3), comprovada posteriormente pela espectrometria por difração de raios X para algumas amostras. No diagrama, valores positivos indicam reações exotérmicas. Os valores estão em microvolts, pois o equipamento não foi calibrado para correção da curva com padrões de calorimetria, não disponíveis.

Pode-se perceber, também, uma alteração nas curvas em torno de 1.200°C, provavelmente devido formação de fase vítrea durante o processo de

sinterização. Todas as formulações contêm razoável quantidade de componentes que formam eutéticos durante a sinterização, esta em presença de fase líquida viscosa, com formação de fase vítrea.

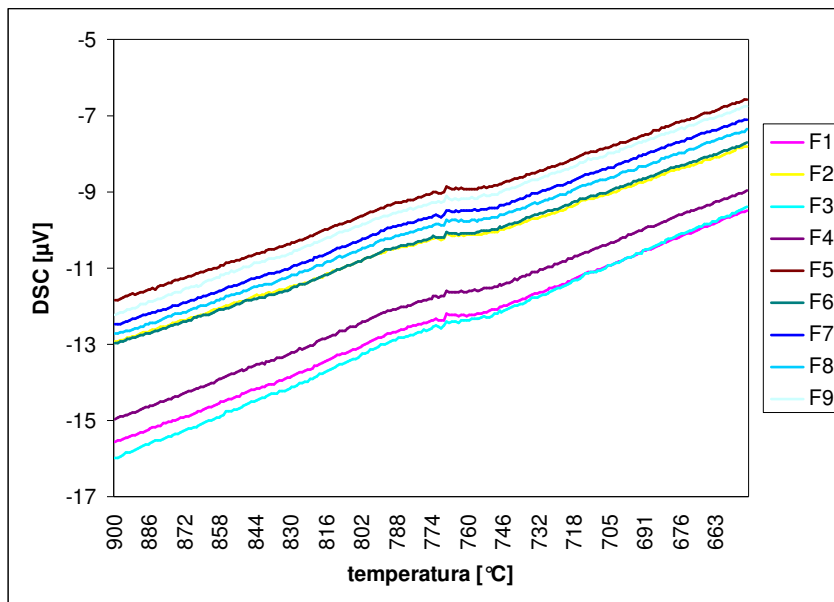


Figura 28. Curvas de análise térmica para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de resfriamento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 1.250°C e 600°C

Deste modo, decidiu-se pela seleção de três temperaturas fixas para os tratamentos térmicos a que as amostras compactadas foram submetidas, 900°C e 1.100°C, temperaturas logo abaixo e acima da formação de mulita (~995°C) e 1.200°C, temperatura em que para a maioria das formulações o processo de sinterização já estava completo (figura 27). O objetivo da escolha destas temperaturas foi a padronização dos tratamentos térmicos.

O resfriamento das amostras também foi analisado, o que pode ser verificado no gráfico da figura 28. Todas as considerações relativas à etapa de aquecimento aplicam-se nesta etapa também. Pode-se perceber uma pequena alteração nas curvas de resfriamento um pouco acima de 750°C. Assim, esta temperatura (750°C, resfriamento) também foi escolhida para tratamento térmico, para posterior verificação da possível formação de fase cristalina por difração de raios X.

4.2 Temperatura de máxima densificação

O ensaio de dilatométrica foi utilizado para a determinação da temperatura de máxima densificação das formulações. A importância do parâmetro está na verificação de qual matéria-prima, e também qual óxido, atua com mais eficiência na sinterização de porcelana do sistema K_2O-Na_2O-MgO , objeto deste estudo. A densificação em menor temperatura tem implicação direta nos processos de fabricação, devido menor consumo de energia para obtenção do sinterizado, ou pela sinterização a uma temperatura menor ou por menor tempo de permanência no patamar de sinterização. É claro que estas características são afetadas tanto pelo processo de compactação quanto pela distribuição de tamanho de partículas do sistema, variáveis não estudadas nesta tese.

Modelos idealizados para a sinterização com fase líquida são reportados na literatura (KINGERY et al., 1976; FULRATH e PASK, 1976). Ao menos dois estágios do processo foram identificados, com diferentes etapas controladas por taxa para o segundo estágio. No primeiro estágio assume-se ocorrer rearranjo de partículas, permitindo um melhor empacotamento das partículas. Para o estágio de rearranjo no processo observa-se o aumento linear da densidade com o tempo, a uma magnitude de retração que depende do conteúdo de líquido. Talvez haja dependência da temperatura com a variação da viscosidade do meio líquido nesta etapa do processo. A aproximação entre as partículas é governada ou pela taxa de dissolução no líquido do material nos contatos entre as partículas, ou por sua difusão através da fase líquida. Assume-se que ocorra completo molhamento. Na sinterização com fase líquida de sistemas cerâmicos típicos, ao contrário dos metais, é menos provável que a densificação ocorra por processo de dissolução, devido à alta viscosidade e baixos coeficientes de difusão dos líquidos silícicos. É mais provável a ocorrência de difusão líquida. Quando a quantidade de líquido é pequena, a dependência do tempo e o efeito do tamanho de partícula são os mesmos que ocorrem para difusão em contorno de grão (sinterização controlada em materiais monofásicos) (FULRATH e PASK, 1976; FALK, 1998).

Porém, os modelos para sinterização com fase líquida apresentam alguns problemas. Primeiro, a força motriz pode evoluir de forma diferente como uma função da densidade devido a dois fatores: na maioria dos casos o molhamento completo pelo líquido não ocorre; e além disso, com um conteúdo moderado de líquido desenvolve-se uma instabilidade na distribuição de líquido como função da densificação. Devido a ambos efeitos a magnitude da força motriz a um dado grau de densificação será diferente da assumida nos modelos. Isto significa que, mesmo que seja assumido o mecanismo correto de transporte de material e seus detalhes apurados com precisão, a dependência do tempo predita para a densificação será diferente daquela que realmente ocorre. Outra suposição é que, como nos casos para modelos monofásicos, os modelos para sinterização com fase líquida também assumem que o tamanho de grão da fase sólida permanece constante durante a densificação. Neste estudo não serão feitas considerações quanto ao modelo de sinterização e, por conseguinte de densificação, que ocorrem para o sistema porcelânico estudado. O objetivo é verificar qual óxido, ou combinação de óxidos, aportado pelas matérias-primas de partida, produz a maior densificação do sistema. As curvas dilatométricas das formulações encontram-se no gráfico da figura 29.

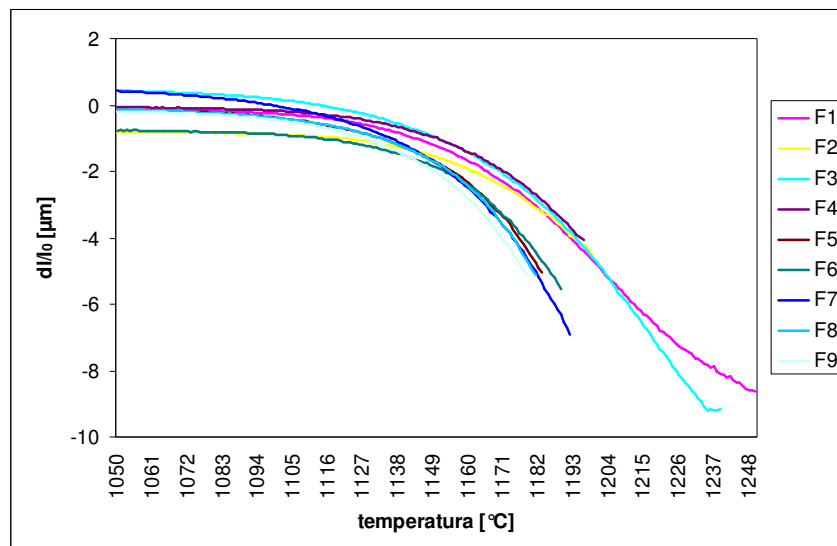


Figura 29. Curvas de dilatometria para as 9 formulações do espaço experimental; etapa de aquecimento; as curvas são mostradas para o intervalo de temperaturas entre 900°C e 1.250°C

As temperaturas de máxima densificação para cada formulação em função das variáveis independentes w 's, obtidas a partir do ponto de inflexão das derivadas das curvas de dilatométrica, são apresentadas na tabela 8. Neste caso não é apresentado o desvio padrão, pois o ensaio é contínuo, ou seja, a temperatura é amostrada continuamente, várias vezes por segundo, com grande precisão (erro de 0,3% a 1.000°C para o termopar tipo S, Pt-PtRh). Na tabela são apresentadas as variáveis independentes w 's, com objetivo de verificar a influência de cada uma nas propriedades da porcelana. Toda a análise desta tese foi realizada com auxílio do aplicativo Statistica 7 da empresa Statsoft.

Tabela 9. Resultados da temperatura de máxima densificação mostrados na matriz experimental expressa em função das variáveis independentes w 's

| ensaio | w_1 | w_2 | w_3 | $T_{densif.}$ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| F1 | 0,8001 | -0,9554 | -0,9777 | 1.202 |
| F2 | -0,9452 | -0,9604 | -0,9826 | 1.191 |
| F3 | 0,8956 | 0,9636 | -0,9822 | 1.205 |
| F4 | -0,8585 | 0,9604 | -0,986 | 1.192 |
| F5 | 0,8585 | -0,9604 | 0,986 | 1.173 |
| F6 | -0,8909 | -0,9602 | 0,9843 | 1.175 |
| F7 | 0,9452 | 0,9604 | 0,9826 | 1.190 |
| F8 | -0,7954 | 0,9588 | 0,9798 | 1.176 |
| F9 | 0 | 0 | 0 | 1.175 |

A análise dos resultados foi realizada por análise de variância (ANOVA) para regressão múltipla linear. Para a validação da significância estatística da propriedade medida (máxima temperatura de densificação) foram utilizados os testes p e F em relação aos valores observados ($T_{densif.}$).

Para verificação da adequação do modelo foi utilizada a estimativa R^2 . Então, a partir do modelo de regressão analisado, foram obtidas as superfícies de resposta para cada propriedade em estudo, neste caso a temperatura de máxima

densificação. Para a obtenção das superfícies de resposta em função do percentual em massa de cada matéria-prima, ou seja, em função das variáveis x 's, foi utilizada a rotina de transformação inversa das variáveis independentes w 's nas variáveis originais x 's.

Para todas as propriedades analisadas nesta tese foi utilizada a mesma metodologia: análise e validação estatística das variáveis independentes w 's, transformação das variáveis independentes w 's em variáveis originais x 's, e finalmente obtenção das superfícies de resposta a partir das variáveis x 's. Nesta tese o nível de significância utilizado foi de 70% ($p \leq 0,3$) devido à variabilidade intrínseca das propriedades dos materiais cerâmicos. A tabela 9 mostra a análise de variância para a temperatura de máxima densificação.

Tabela 10. Análise de variância para a temperatura de máxima densificação

| fonte | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|--------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 944,29 | 3 | 314,76 | 6,10 | 0,04 | 0,79 |
| resíduo | 257,94 | 5 | 51,59 | | | |
| total | 1202,22 | | | | | |

Na tabela, SQ representa a soma dos desvios quadráticos em relação à média, v o número de graus de liberdade e MQ as médias quadráticas, tanto para os efeitos principais (modelo de regressão) quanto para o erro associado (resíduo). F e p são os testes de significância dos resultados obtidos. R^2 representa estatisticamente o quanto o modelo utilizado explica a variabilidade na propriedade em estudo, ou seja, percentualmente a adequação do modelo utilizado à propriedade em estudo.

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla é adequado. O nível de significância dos resultados (valor de p) é bom (96%), mas o ajuste do modelo ($R^2=0,78$) não é muito grande. A figura 30 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados.

O modelo de regressão linear múltipla para a porosidade a 750°C no resfriamento, em função das variáveis independentes w 's, é dado por:

$$T_{\text{densif}} = 1186,55 + 5,16.w_1 + 2,60.w_2 - 9,81.w_3 \quad (64)$$

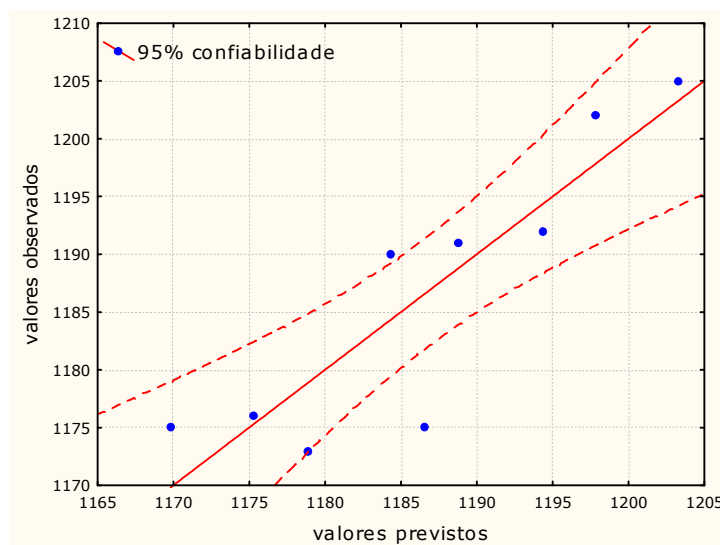


Figura 30. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: temperatura de máxima densificação

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a temperatura de máxima densificação foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Os capítulos 2.12.6 e 3.2 demonstram como esta transformação é possível.

Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 31). Para maior facilidade de interpretação, as superfícies de resposta são mostradas como curvas de contorno bidimensionais, mostrando os percentuais de caulim, feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e talco.

O modelo de regressão linear múltipla para a máxima temperatura de densificação, em função das variáveis originais x 's, é dado por:

$$T_{\text{densif}} = 1170,6.x_{\text{caulim}} + 1241,8.x_{\text{ortoclásio}} + 1042,1.x_{\text{talco}} \quad e$$

$$T_{\text{densif}} = 1174,7.x_{\text{caulim}} + 1237,3.x_{\text{albita}} + 1043,1.x_{\text{talco}} \quad (65)$$

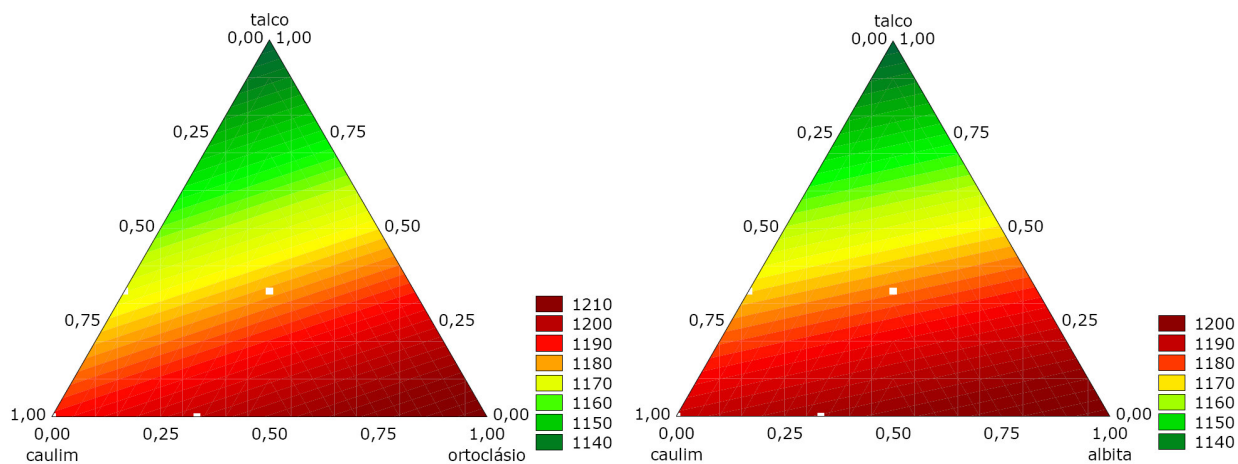


Figura 31. Superfícies de resposta para a temperatura de máxima densificação (modelo de regressão linear múltipla)

As porcelanas tipicamente apresentam uma formulação triaxial compreendendo aproximadamente 50% de argilominerais, 25% de fluxo e 25% de carga (normalmente quartzo), todos em massa. Como já mencionado, o argilomineral age como um ligante para os outros constituintes no estado verde, conferindo plasticidade ao corpo cerâmico para os processos de formação e geralmente o caulim é utilizado para esta função. O fluxo é uma fase de baixa temperatura de amolecimento que reage com os outros constituintes e diminui a temperatura de formação de líquido no sistema; os feldspatos fornecem um comportamento de fluxo adequado à alta temperatura para obtenção de união e vitrificação. A carga normalmente é quartzo, utilizado para aumentar a resistência do produto.

O líquido permeia a microestrutura levando à densificação. Fluxos usados comercialmente são os feldspatos alcalinos, como o ortoclásio e a albita; o talco é utilizado para materiais porcelânicos para revestimento ou porcelana dentária. As cargas são razoavelmente estáveis nas temperaturas de queima comerciais e reduzem a distorção e a retração, dando rigidez aos corpos sinterizados, controlando o coeficiente de dilatação do produto acabado; normalmente utiliza-se areia quartzífera em louça de mesa e porcelana elétrica. Neste estudo não foi adicionada carga, mas o quartzo já presente nas matérias-primas utilizadas pode estar cumprindo esta função.

Os corpos cerâmicos contendo estes três componentes resultam em uma microestrutura granular e unida, consistindo em um agregado grosseiro (carga) de partículas mantidas unidas por uma matriz vítrea (ou sistema de união) quase totalmente densa; este sistema ocorre quando a carga é quartzo, que pouco reage durante a sinterização (LEE e IQBAL, 2001).

O talco é um mineral de silicato de magnésio hidratado, com fórmula química $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O uso do talco para a produção de cerâmicos não é novo. É uma valiosa matéria-prima usada para produção de diferentes corpos cerâmicos. É usado em porcelana elétrica em quantidades variáveis. O uso do talco em louça de mesa em combinação de nefelina sienítica mostra a ação de vitrificação do talco, produzida à baixa temperatura. A adição de talco em frações em massa entre 5% e 28% em combinação com nefelina sienítica causa a dissolução da mulita e um aumento no conteúdo em vidro (MUKHOPADHYAY et al., 2003). Fluxos contendo íons Mg^{+2} diminuem a temperatura de máxima densificação, denominada temperatura de maturação, reduzindo a porosidade e aumentando a resistência, porém diminuindo o intervalo de queima dos corpos vítreos. O efeito da adição de talco em associação com caulim torna-se mais evidente a partir dos 1.100C, havendo um decréscimo na temperatura de maturação (máxima densificação).

Analisando as superfícies de resposta para a temperatura de máxima densificação (figura 31), observa-se o acentuado efeito do óxido de magnésio na redução desta temperatura, conforme literatura (MUKHOPADHYAY et al, 2003; ABADIR et al, 2002). No caso dos óxidos de Na_2O e K_2O , o efeito é contrário. A presença destes óxidos em grande quantidade aumenta a temperatura de máxima densificação, provavelmente pelo aumento da quantidade de vidro formada no sistema. Estudos em sistemas óxidos para formação de porcelanas a baixa temperatura mostram que a partir de 1.000°C os fluxos, representados aqui pelos feldspatos e pelo talco, formam líquidos eutéticos e começam a reagir (DAS e DANA, 2003). Com relação aos feldspatos, o sódico causa densificação a uma menor temperatura que o potássico, mas ambas temperaturas diminuem em presença de talco, como comprovado neste estudo.

4.3 Porosidade

O ensaio para determinação da porosidade possibilitou a avaliação da evolução microestrutural com a temperatura durante o processo de sinterização. Para tanto, as amostras foram tratadas em quatro temperaturas específicas, 900°C, 1.100°C, 1.200°C e 750°C no resfriamento. Os compactos de cada formulação em conjunto foram submetidos sempre a um mesmo ciclo térmico, permanecendo 10min em cada patamar, sendo que em cada patamar amostras eram retiradas e então resfriadas em água (“quenching”). O objetivo deste procedimento foi garantir as mesmas condições de tratamento para todas as amostras, em cada formulação.

Como mencionado anteriormente (capítulo 3.5.1), as amostras tratadas a 1.200°C no aquecimento e a 750°C no resfriamento foram então analisadas para a determinação da porosidade. As medidas da porosidade de cada amostra em cada condição de tratamento foram feitas em quadruplicata, via microscopia eletrônica de varredura.

As amostras provenientes das temperaturas de tratamento de 900°C e 1.100°C não foram submetidas à análise de porosidade, pois como pode ser observado pelas curvas de DSC e dilatométrica (figuras 27 e 29, respectivamente), as amostras não estavam completamente sinterizadas, impossibilitando a análise. Os resultados de porosidade, a média e o desvio padrão das medidas, são mostrados na tabela 10. Esta tabela mostra as variáveis independentes w 's, com objetivo de verificar a influência de cada uma nas propriedades da porcelana.

Tabela 11. Resultados da porosidade mostrados na matriz experimental expressa em função das variáveis independentes w 's para cada temperatura de tratamento

| ensaio | w_1 | w_2 | w_3 | $\Phi_{1200^\circ\text{C}}$ | σ | $\Phi_{750^\circ\text{C}}$ | σ |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---|----------------------------|--|----------------------------|
| F1 | 0,8001 | -0,9554 | -0,9777 | 8,8 | 1,1 | 10,6 | 2,7 |
| F2 | -0,9452 | -0,9604 | -0,9826 | 18,9 | 3,5 | 11,8 | 1,2 |
| F3 | 0,8956 | 0,9636 | -0,9822 | 3,3 | 1,1 | 5,0 | 2,1 |

| | | | | | | | |
|----|---------|---------|--------|------|-----|------|------|
| F4 | -0,8585 | 0,9604 | -0,986 | 3,1 | 1,7 | 5,0 | 1,5 |
| F5 | 0,8585 | -0,9604 | 0,986 | 4,6 | 2,5 | 8,5 | 6,9 |
| F6 | -0,8909 | -0,9602 | 0,9843 | 6,2 | 4,3 | 19,1 | 11,5 |
| F7 | 0,9452 | 0,9604 | 0,9826 | 9,8 | 3,8 | 7,0 | 2,1 |
| F8 | -0,7954 | 0,9588 | 0,9798 | 11,6 | 2,2 | 22,1 | 4,6 |
| F9 | 0 | 0 | 0 | 8,5 | 1,6 | 11,2 | 2,3 |

Percebe-se a grande variação da porosidade para algumas composições, o que pode ser visto pelos valores dos desvios padrão (σ). Apesar da grande variação, as médias dos resultados (Φ) foram utilizadas na análise.

Esta grande variação é devida ao próprio método utilizado para obtenção das porcelanas, ou seja, mistura de pós, compactação uniaxial e sinterização. A literatura (WACHTMAN, 1996; FULRATH e PASK, 1976) reporta a grande variação das propriedades dos cerâmicos, justamente devida ao processo de fabricação utilizado, em comparação aos metais e polímeros. Além disso, as condições para obtenção das amostras não foram as mais adequadas, sendo utilizados equipamentos de laboratório, com poucas opções para controle do processo.

A análise de variância para a porosidade a 1.200°C no aquecimento é mostrada a seguir, tabela 11, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 12. Análise de variância para a porosidade a 1.200°C (aquecimento)

| modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 36,85 | 3 | 12,28 | 0,39 | 0,77 | 0,19 |
| resíduo | 159,08 | 5 | 31,82 | | | |
| total | 195,93 | | | | | |

Como o valor de p, obtido pela análise de variância para a regressão linear múltipla é maior que 0,30, não há relação significativamente estatística entre as variáveis a um nível de confiabilidade 70% ou maior provavelmente devido à grande variabilidade das observações (resultados obtidos), não sendo possível

obter significância estatística para a porosidade a 1.200°C: a confiabilidade dos resultados (fator p) é muito pequena, apenas 23%, não tendo significância estatística. Na figura 32 são mostradas as micrografias das amostras tratadas a 1.200°C, formulações F1 a F9. Deste modo, não foi efetuada a análise por superfícies de resposta da porosidade a 1.200°C.

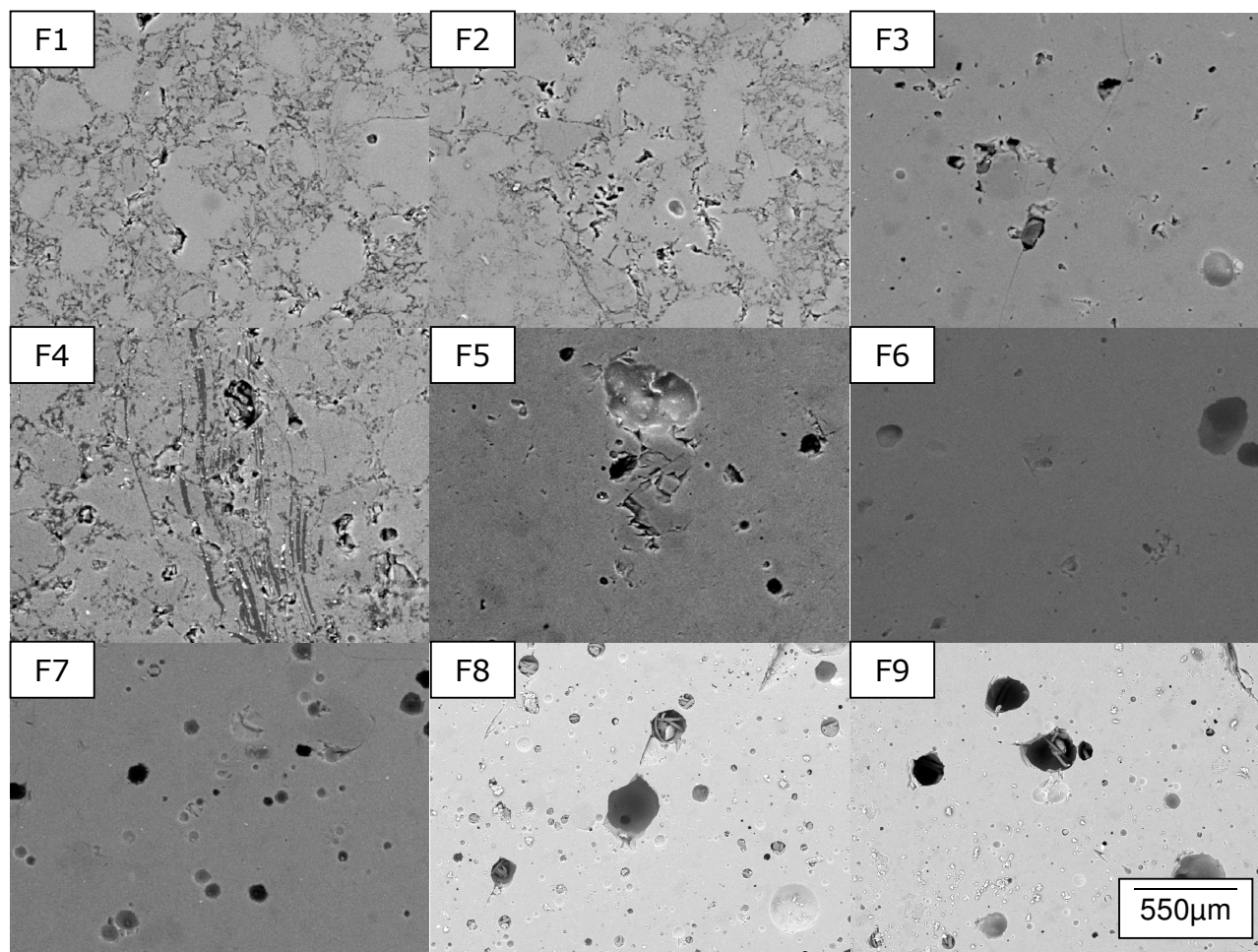


Figura 32. Micrografias das amostras para as formulações F1 a F9, respectivamente, a 1.200°C de tratamento no aquecimento (MEV, aumentos de 100×)

A análise de variância para a porosidade a 750°C no resfriamento é mostrada na tabela 12, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 13. Análise de variância para a porosidade a 750°C (resfriamento)

| modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 172,06 | 3 | 57,35 | 2,47 | 0,18 | 0,60 |
| resíduo | 116,14 | 5 | 23,23 | | | |
| Total | 288,20 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla é adequado. O nível de significância dos resultados (valor de p) é adequado aos objetivos desta tese (82%), mas o ajuste do modelo ($R^2=0,60$) não é muito grande. A figura 33 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados.

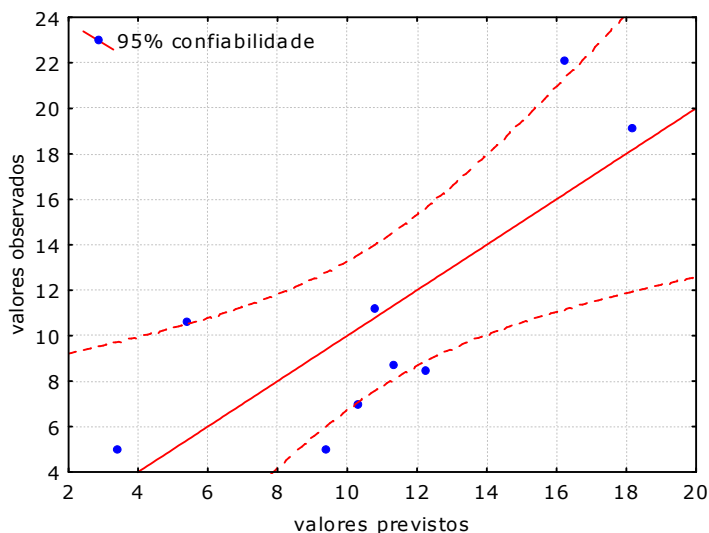


Figura 33. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: porosidade a 750°C no resfriamento

O modelo de regressão linear múltipla para a porosidade a 750°C no resfriamento, em função das variáveis independentes w 's, é dado por:

$$\Phi_{750^{\circ}\text{C}} = 10,80 - 3,40.w_1 - 0,84.w_2 + 3,58.w_3 \quad (66)$$

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a porosidade a 750°C no resfriamento foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 34).

Para maior facilidade de interpretação, as superfícies de resposta são mostradas como curvas de contorno bidimensionais, mostrando os percentuais de caulim, feldspato potássico (ortoclásio), feldspato sódico (albita) e talco. O modelo de regressão linear múltipla para a temperatura de máxima densificação, em função das variáveis originais x 's, é dado por:

$$\Phi_{750^{\circ}\text{C}} = 23,4.x_{\text{caulim}} - 18,2.x_{\text{ortoclásio}} + 69,5.x_{\text{talco}} \quad \text{e} \quad \Phi_{750^{\circ}\text{C}} = 19,1.x_{\text{caulim}} - 10,4.x_{\text{albita}} + 57,5.x_{\text{talco}} \quad (67)$$

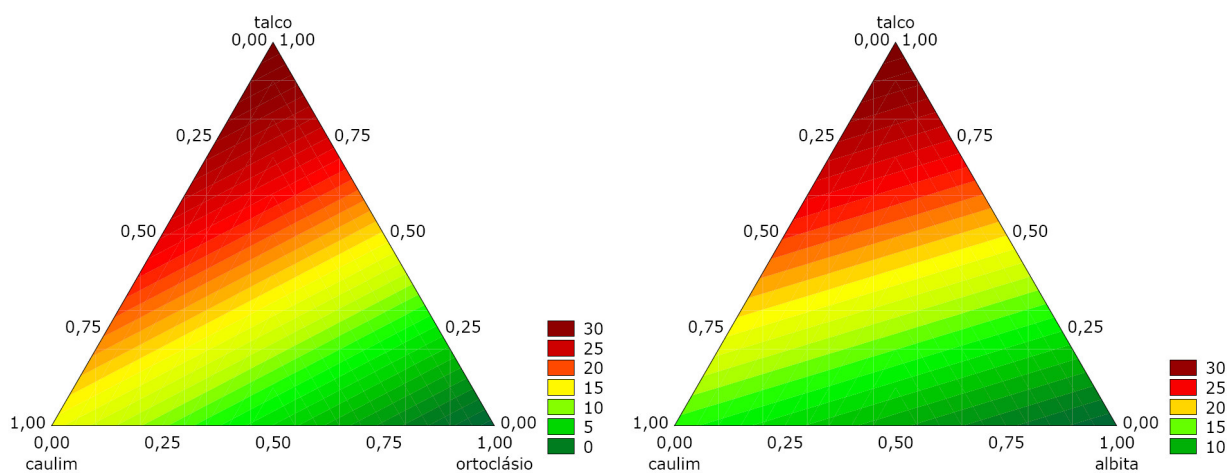


Figura 34. Superfícies de resposta para a porosidade a 750°C no resfriamento (modelo de regressão linear múltipla)

A 750°C no resfriamento a média geral dos valores de porosidade é maior que a 1.200°C (tabela 10), o mesmo ocorrendo para o desvio padrão a 750°C em relação a 1.200°C; a figura 35 mostra as micrografias para 750°C, no resfriamento.

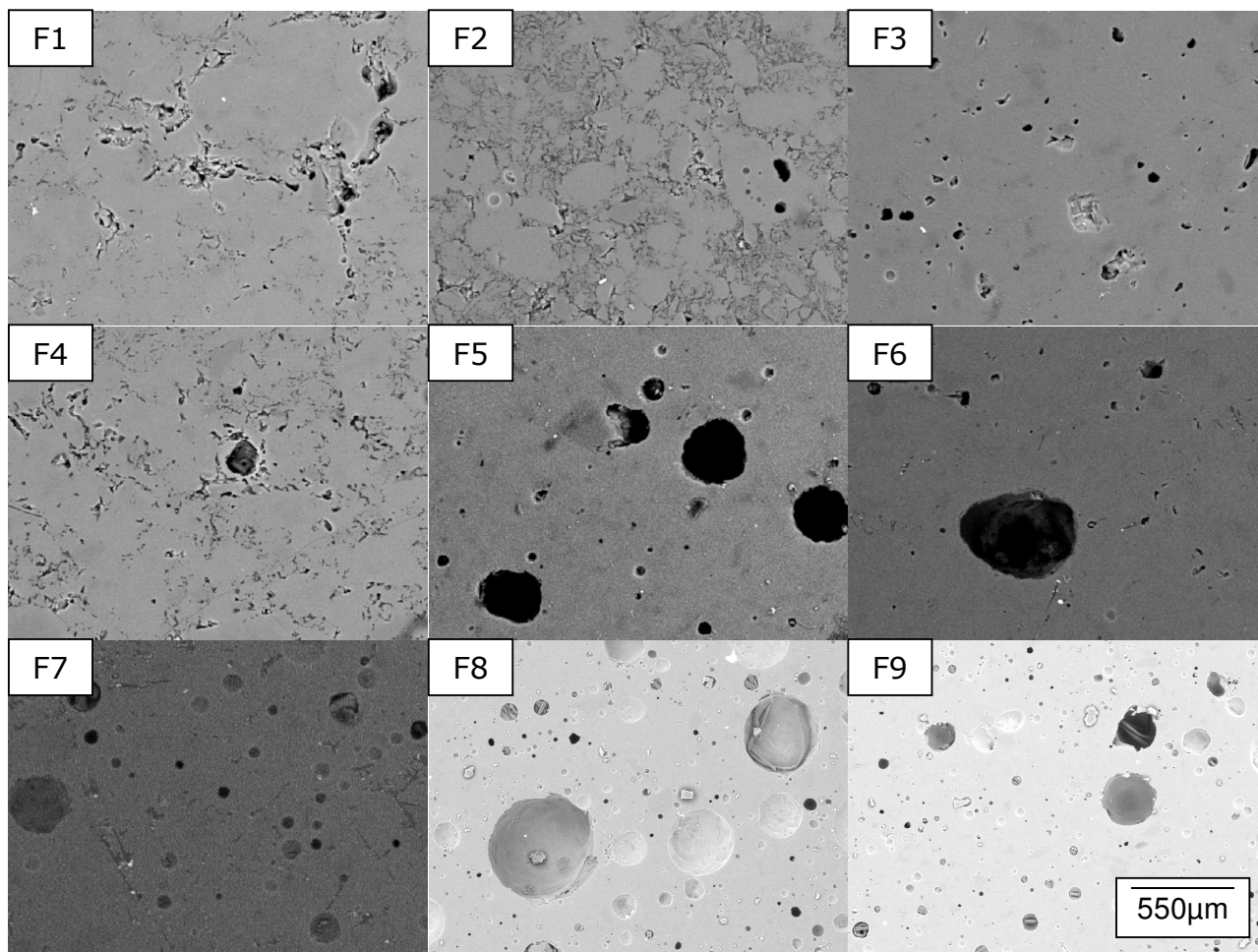


Figura 35. Micrografias das amostras para as formulações F1 a F9, respectivamente, a 750°C de tratamento no resfriamento (MEV, aumentos de 100×)

Há ocorrência de crescimento de poros durante a densificação, para maiores temperaturas (KINGERY et al., 1976; FULRATH e PASK, 1976). Isto significa que o número de poros deveria diminuir para que a densidade pudesse aumentar. Porém, quando as temperaturas são elevadas, ocorre aumento de porosidade fechada, em detrimento da densificação (LIM et al, 2000).

O crescimento de poros é um problema mais complexo, pois a maior parte dos poros está interconectada por contornos de grão nas cerâmicas policristalinas, ou pelos contatos entre partículas individuais que sinterizam em fase líquida viscosa, para cerâmicas vítreas; os contornos de grão ou contatos

entre partículas são regiões de menor potencial químico para as lacunas que os poros conectados superficiais (LIM et al, 2000).

Assim, o transporte das lacunas de um poro a outro por difusão pelo vidro ou por contornos de grão em uma região conectada necessitaria que (para o poro que está crescendo) as lacunas difundam-se em direção a um gradiente de potencial químico. Para poros fechados esta situação poderia ser aceitável se os poros individuais estivessem no tamanho de equilíbrio, devido a uma pressão interna de gás que não permite seu fechamento (KINGERY et al., 1976).

O crescimento dos poros resulta de coalescimento seguido da migração dos poros que acompanha a formação da estrutura. Para poros interconectados esta possibilidade também existe, mas uma alternativa é que o crescimento de poro ocorra por difusão superficial ou evaporação-condensação sem migração motivada pelo crescimento de grão da fase que se forma. Para ambos mecanismos, difusão superficial ou evaporação-condensação, não há um mínimo intermediário de potencial químico para as espécies que se movem (LIM et al, 2000). Se o argumento for aceito, a ocorrência de crescimento de poros durante densificação é uma indicação direta de que um mecanismo competitivo está operacional. Como há crescimento de poros em vários materiais, a evolução microestrutural nestes envolve a descrição de dois mecanismos de transporte.

A evolução microestrutural de materiais cerâmicos é baseada em se os mecanismos de transporte de material são competitivos ou complementares (FULRATH e PASK, 1976; KINGERY et al, 1976; LIM et al, 2000). Isto é, em uma primeira aproximação, não importa se durante a sinterização ocorre difusão por contornos ou pela estrutura, ou se estes mecanismos se alteram em função da presença de aditivos, impurezas, atmosfera, taxa de aquecimento ou temperatura de queima. Ambos os mecanismos contribuem para a densificação, e não haverá grande diferença na estrutura de poros obtida ou densidade final para qualquer dos mecanismos que seja operacional. Ou seja, não importa o mecanismo dominante: há formação de poros com o aumento da temperatura de sinterização (RASMUSSEN et al, 1997).

Porém, quando mecanismos competitivos de densificação como difusão superficial ou evaporação-condensação predominam devido à adição de impurezas ou mudanças na taxa de aquecimento ou temperatura de queima,

então ocorrerão limites de densidade durante a sinterização (LIM et al, 2000). Em alguns materiais com grande tamanho de partícula inicial não ocorre retração durante o aquecimento; a união entre as partículas ocorre por evaporação-condensação. Alterações nas variáveis de processo também alteram os limites de densidade. Embora estes efeitos sejam observados somente após o tratamento térmico, os efeitos mais significativos ocorrem provavelmente durante a retração inicial, onde o crescimento e a rápida evolução da porosidade devido aos mecanismos competitivos reduzem a força motriz para a densificação (FULRATH e PASK, 1976; KINGERY et al., 1976).

O problema da porosidade e formação de bolhas, que podem ter origens diferentes, é sempre uma séria preocupação durante o processamento dos cerâmicos. A porosidade pode surgir durante a etapa de conformação; gases podem evoluir das matérias-primas, das condições do forno ou de uma secagem incompleta. Cada uma destas ou uma combinação de todas pode causar problemas no processamento. Uma grande distribuição de poros em um corpo cerâmico pode com freqüência causar uma falha prematura devido à porosidade excessiva e concentração de tensões (KLINGSBERG, 1963; RASMUSSEN et al, 1997; LIM et al, 2000).

Uma das causas essenciais da expansão de um corpo cerâmico é relacionada ao tipo de fluxo contido. Grandes bolhas são sempre associadas às regiões contendo feldspatos ou talco, particularmente em corpos supersinterizados (acima da temperatura de máxima densificação). Muitos feldspatos e principalmente os talcos, como os vidros, contêm grupos OH e nitrogênio em sua estrutura interna, os quais não são facilmente liberados durante o amolecimento. Infelizmente o potencial de desgaseificação só pode ser revelado após os poros terem sido formados.

Quando sólidos são dissolvidos em um líquido supersaturado com gases ocorre um aumento na formação de gases, resultando em súbita formação de bolhas (FULRATH e PASK, 1976). Na dissolução de partículas de quartzo em um vidro fundido haverá facilmente liberação de gases nas interfaces sólido-líquido ou ao redor destas, principalmente quando o vidro está supersaturado com grupos OH durante a queima em uma atmosfera úmida, correspondendo àquela existente na decomposição dos grupos OH presentes no caulim que compõe as

porcelanas, que evoluem também tanto oxigênio quanto nitrogênio durante sua queima (KLINGSBERG, 1963).

Analisando-se as micrografias das figuras 32 e 35 e os gráficos da figura 34, pode-se observar que quanto maior é a quantidade de talco (fonte de MgO) maior é a porosidade. Para maior quantidade de caulim (fonte de SiO₂ e Al₂O₃) a porosidade é intermediária. A porosidade é menor quando albita ou ortoclásio (fontes de Na₂O e K₂O) são utilizados em maior quantidade.

Apesar de o talco ser um bom formador de fase vítrea em presença dos álcalis contidos nos feldspatos, ou seja, pela combinação dos óxidos de MgO com Na₂O e K₂O, aumentando a densificação do sistema, este mineral contém grande quantidade de grupos OH que se dissolvem no vidro que está sendo formado. Com aumento da temperatura de densificação estes grupos evaporam, formando gases que se expandem dentro da matriz vítrea; como com o aumento da temperatura a viscosidade do vidro formado diminui, a pressão interna do gás é suficiente para que este se expanda dentro do vidro de baixa viscosidade, havendo grande formação de bolhas, que no resfriamento formam poros fechados no interior da estrutura.

Para o caulim, com grande quantidade de grupos OH, o efeito é menos intenso devido a que este não forma fase vítrea. Os feldspatos, apesar de serem formadores de vidro, formam um líquido muito viscoso, diminuindo a intensidade deste efeito (CHEUNG e DARVELL, 2002).

No resfriamento a 750°C a média geral de porosidade observada mostrou-se maior que a média geral de porosidade a 1.200°C no aquecimento, o mesmo ocorrendo para o desvio padrão quando comparado entre as temperaturas. Como os planos da seção de corte das amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram escolhidos aleatoriamente, descarta-se a existência de coincidência para esta diferença entre os valores médios.

Pode ser que não exista diferença significativa entre as porosidades a 1.200°C e a 750°C devido à variabilidade desta propriedade para os cerâmicos, sendo necessário um teste estatístico para comprovação da variabilidade ou não, o que não foi objetivo desta tese.

4.4 Análise de fases

A análise de fases foi realizada nos mesmos corpos-de-prova utilizados para análise de porosidade, após execução deste ensaio. A análise de fases foi realizada por difração de raios X para as temperaturas de tratamento específicas (900°C, 1.100°C, 1.200°C e 750°C no resfriamento), utilizando-se um difratômetro com radiação CuK α . As mesmas observações feitas com relação à preparação dos corpos-de-prova e tratamento térmico para a análise de porosidade aplicam-se para a análise de fases. A análise foi executada nos corpos-de-prova sólidos, com medição da intensidade de difração entre os ângulos de 0° e 70°, com incremento de 0,1°/s. Os resultados obtidos para todas as temperaturas de tratamento térmico estão na tabela 13.

Tabela 14. Resultados mostrando as fases cristalinas formadas em função da temperatura de tratamento

| ensaios | w ₁ | w ₂ | w ₃ | 900°C | 1.100°C | 1.200°C | 750°C |
|---------|----------------|----------------|----------------|-----------|---------|---------|---------|
| F1 | 0,8001 | -0,9554 | -0,9777 | Q,Mi,Al | Q,An | Q,Mu,Cr | Q,Mu,Cr |
| F2 | -0,9452 | -0,9604 | -0,9826 | Q,Mi,Al | Q,An | Q,Mu | Q,Mu |
| F3 | 0,8956 | 0,9636 | -0,9822 | Q,Mi,Al | Q,An,Mu | Q,Mu,Cr | Q,Mu,Cr |
| F4 | -0,8585 | 0,9604 | -0,986 | Q,Mi,Al | Q,An | Q,Mu,Cr | Q,Mu,Cr |
| F5 | 0,8585 | -0,9604 | 0,986 | Q,Mi,Al,T | Q,An | Q,Mu | Q,Mu |
| F6 | -0,8909 | -0,9602 | 0,9843 | Q,Mi,Al | Q,An | Q,Mu | Q,Mu |
| F7 | 0,9452 | 0,9604 | 0,9826 | Q,Mi,Al,T | Q,An | Q | Q |
| F8 | -0,7954 | 0,9588 | 0,9798 | Q,Al | Q,Mu,Co | Q,Mu,Co | Q,Co |
| F9 | 0 | 0 | 0 | Q,Mi,Al | Q,Mu | Q,Mu,Co | Q,Mu,Co |

onde: Q=quartzo; Mi=microclínio; Al=albita; T=talco; An=anortoclásio; Mu=mulita; Co=cordierita; Cr=cristobalita

A 900°C, figura 36, não houve formação de fase líquida, como pode ser observado nos espectros para as formulações analisadas. Nesta temperatura de tratamento a estrutura cristalina do caulim é destruída, permanecendo as

estruturas da albita e talco. O ortoclásio converteu-se a microclínio. Nos espectros estão representadas apenas as fases majoritárias (apenas os picos principais foram identificados).

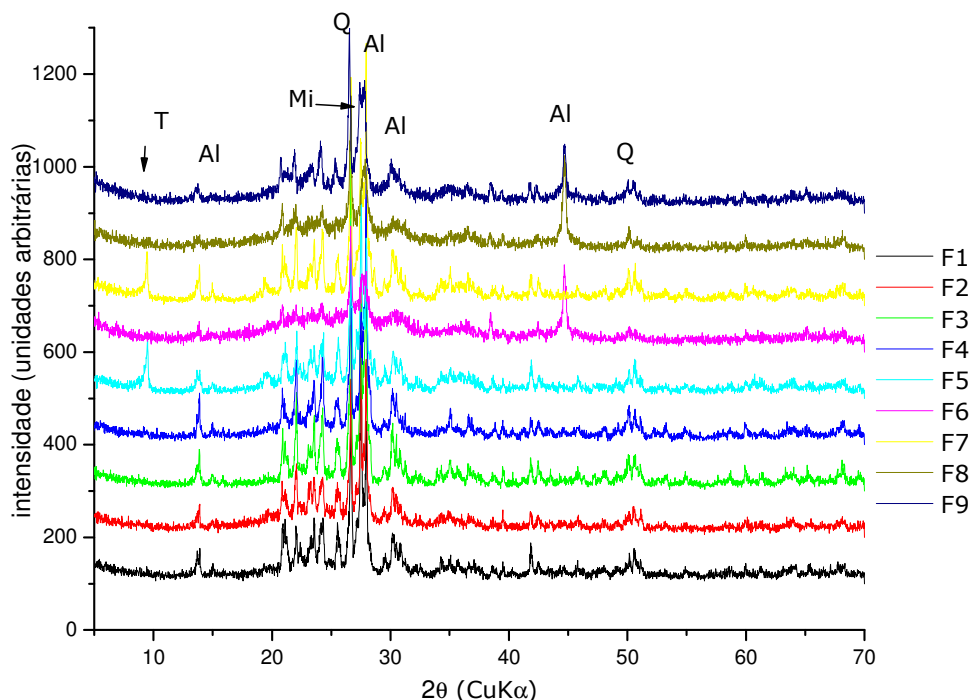


Figura 36. Espectros de difração de raios X a 900°C (aquecimento)

A análise estatística da formação de fases é mais delicada. Como as fases formadas não foram quantificadas, a análise limita-se à tendência de formação de determinada fase em função do percentual presente de cada matéria-prima. Neste caso, cada fase foi designada com um valor numérico (como 1,0 para o quartzo e 2,0 para a mulita, por exemplo) e as superfícies de resposta mostram a tendência à formação de cada fase em função das matérias-primas utilizadas.

A análise de variância para a formação de fases cristalinas a 900°C no aquecimento é mostrada na tabela 14, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 15. Análise de variância para as fases formadas a 900°C (aquecimento)

| Modelo | SQ | v | MQ | F | p | R ² |
|--------|----|---|----|---|---|----------------|
|--------|----|---|----|---|---|----------------|

| | | | | | | |
|---------|------|---|------|------|------|------|
| Modelo | 2,50 | 3 | 0,83 | 2,42 | 0,18 | 0,59 |
| Resíduo | 1,72 | 5 | 0,34 | | | |
| Total | 4,22 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla é adequado. O nível de significância dos resultados (valor de p) é adequado aos objetivos desta tese (82%), mas o ajuste do modelo ($R^2=0,59$) não é muito grande. A figura 37 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores codificados, e não observados.

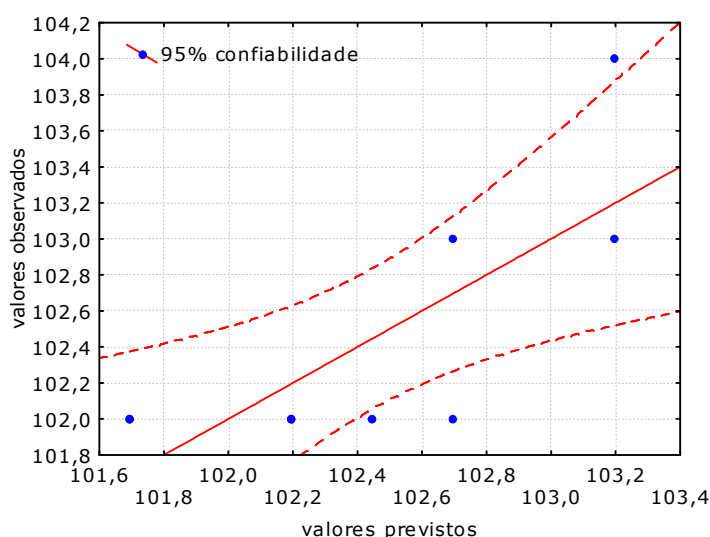


Figura 37. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: fases formadas a 900°C no aquecimento

Como os valores para as fases foram codificados, pois os resultados referem-se a variáveis subjetivas, não foram determinadas as equações dos modelos de regressão, quer para as variáveis independentes w 's quer para as variáveis originais x 's.

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a formação de fases a 900°C no aquecimento foi utilizada a transformação inversa das

variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 38).

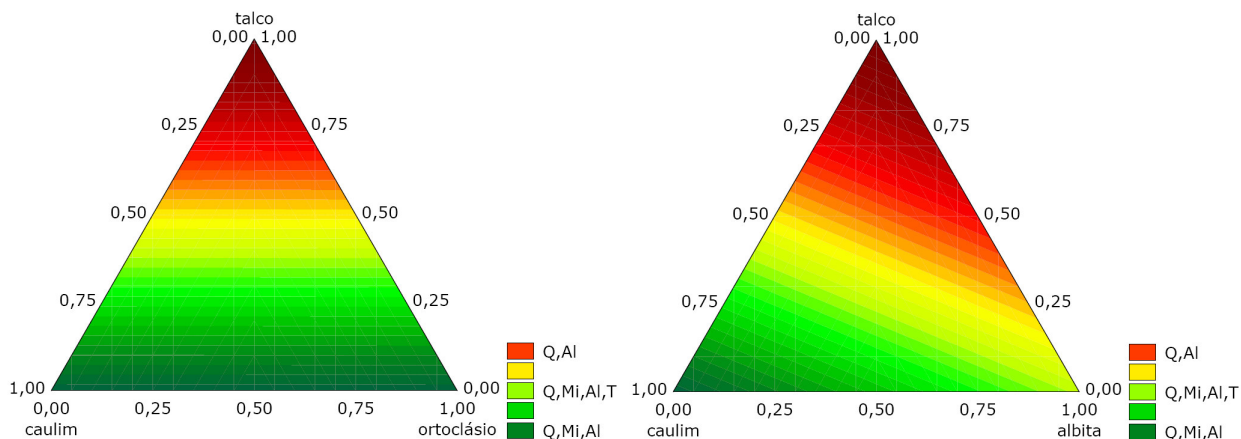


Figura 38. Superfícies de resposta para a formação de fases a 900°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)

Observando as superfícies de resposta para o tratamento a 900°C, pode-se perceber que nesta temperatura as únicas alterações são a conversão do ortoclásio para microclínio, polimorfo de baixa temperatura dos feldspatos sódicos, e a destruição da estrutura da caulinita. As outras fases presentes – quartzo, albita e talco – são remanescentes das matérias-primas utilizadas.

A 1.100°C inicia-se a formação de novas fases (figura 39). Há precipitação de quartzo e anortoclásio. Também há formação de mulita e cordierita. Pode-se observar que as fases são mal formadas, muito pouco definidas devido ao pouco tempo de maturação, apenas 10min.

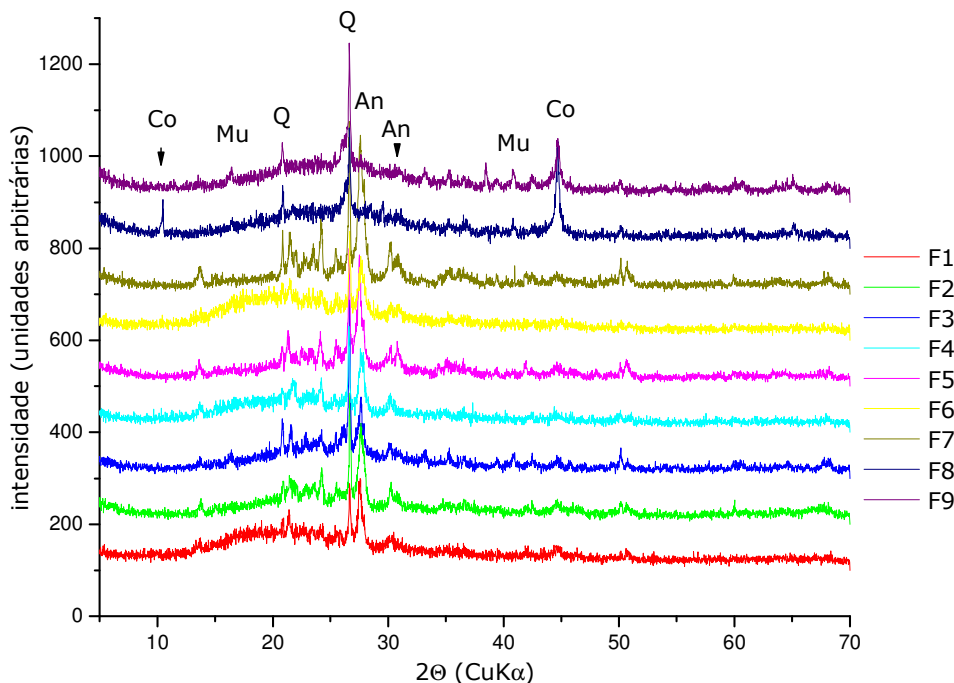


Figura 39. Espectros de difração de raios X a 1.100°C (aquecimento)

Deve-se ressaltar que a interpretação da formação de fases é apenas qualitativa, pois o processo ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. A análise de variância para a formação de fases cristalinas a 1.100°C no aquecimento é mostrada na tabela 15, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 16. Análise de variância para as fases formadas a 1.100°C (aquecimento)

| Modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| Modelo | 1,37 | 3 | 0,46 | 0,27 | 0,85 | 0,14 |
| Resíduo | 8,63 | 5 | 1,73 | | | |
| Total | 10,00 | | | | | |

Como o valor de p , obtido pela análise de variância para a regressão linear múltipla é maior que 0,30, não há relação significativamente estatística entre as variáveis a um nível de confiabilidade 70% ou maior provavelmente devido à

grande variabilidade das observações (resultados obtidos), não sendo possível obter significância estatística para a formação de fases a 1.100°C no aquecimento: a confiabilidade dos resultados (fator p) é muito pequena, apenas 15%, não tendo significância estatística. Desta forma, não foi efetuada a análise para as fases formadas a 1.100°C no aquecimento.

A 1.200°C há melhor formação das fases mulita, cordierita e cristobalita (figura 40). Em algumas formulações (F8, F9) estas fases apresentam-se bem formadas. A literatura indica uma boa cristalização das porcelanas duras (IQBAL e LEE, 2000; CARTY e SENAPATI, 1998), principalmente a formação de mulita, primária ou secundária, e cristobalita.

Porém, estas porcelanas são tratadas entre 1.350°C e 1.450°C com maturação de até 2h. A porcelana estudada foi sinterizada a uma temperatura máxima de 1.200°C e maturação de 10min, ciclo térmico análogo ao industrial, principalmente para o grês porcelânico para revestimento, conhecido como porcelanato.

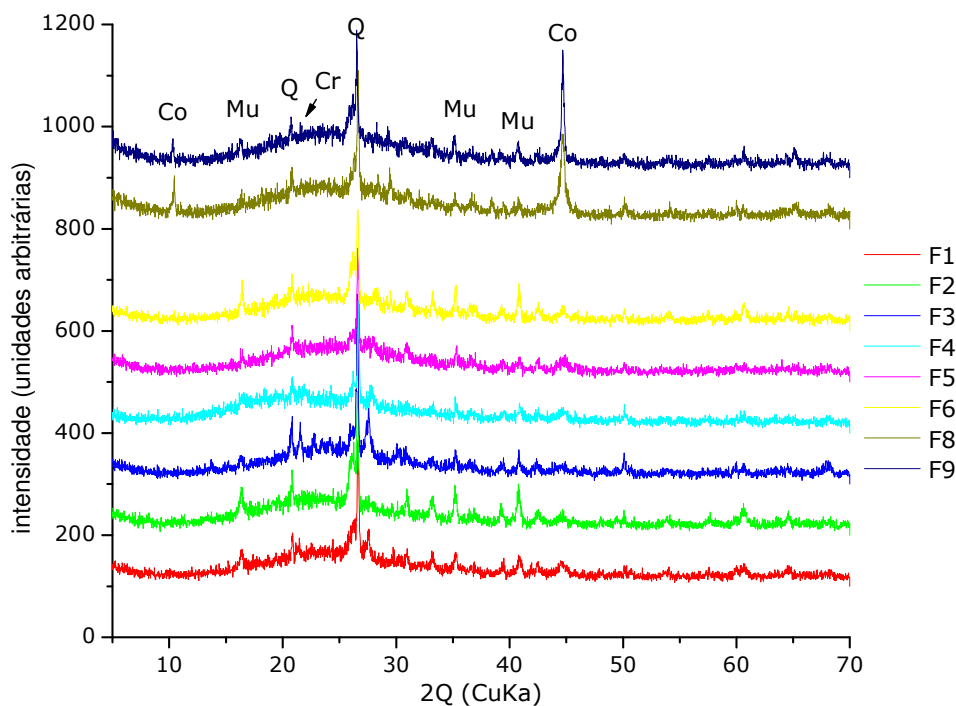


Figura 40. Espectros de difração de raios X a 1.200°C (aquecimento)

Com relação à formação de cordierita a baixas temperaturas (1.200°C), He et al. (2005) descrevem a formação de cordierita em materiais vítreos (vitrocerâmicos) a partir de quartzo e mulita, e Dyatlova et al. (2000) descrevem a formação de cordierita com uso de alguns agentes mineralizantes.

A análise de variância para a formação de fases cristalinas a 1.200°C no aquecimento é mostrada na tabela 16, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 17. Análise de variância para as fases formadas a 1.200°C (aquecimento)

| Modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| Modelo | 5,50 | 3 | 1,83 | 1,51 | 0,32 | 0,48 |
| Resíduo | 6,06 | 5 | 1,21 | | | |
| Total | 11,56 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla está um pouco abaixo do limite estabelecido nesta tese (70%), porém será analisado. O nível de significância dos resultados (valor de p) é um pouco inferior aos objetivos desta tese (68%), e o ajuste do modelo ($R^2=0,48$) é ruim.

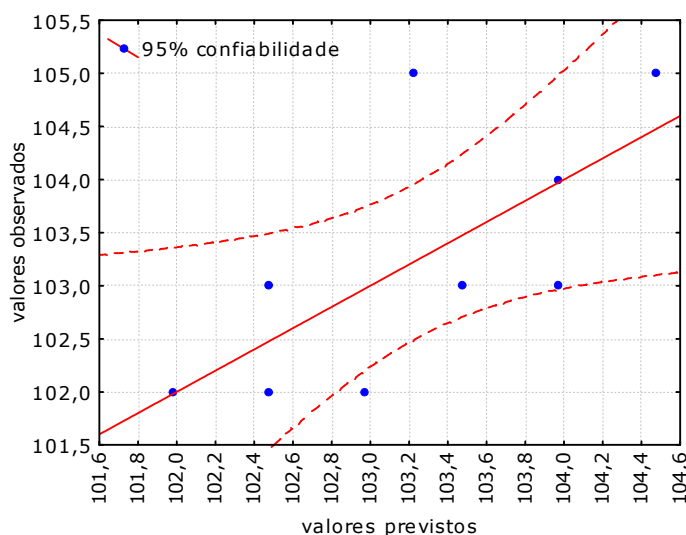


Figura 41. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: fases formadas a 1.200°C no aquecimento

A figura 41 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados. Como os valores para as fases foram codificados, pois os resultados referem-se a variáveis subjetivas, não foram determinadas as equações dos modelos de regressão, quer para as variáveis independentes w 's quer para as variáveis originais x 's.

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a formação de fases a 1.200°C no aquecimento foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 42).

Analisando-se as superfícies de resposta para o tratamento térmico a 1.200°C percebe-se a influência do caulim na formação de quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e cristobalita (SiO_2), o que é coerente com a composição química do caulim utilizado (composto por quartzo e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) e das fases formadas. Quanto à formação de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), é necessária a presença de talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), o mineral que aporta MgO na composição. Há presença isolada de quartzo para composições intermediárias, sem formação de qualquer outra fase, o que é um indício de existência de fase vítrea no sistema, onde os demais óxidos estão dissolvidos.

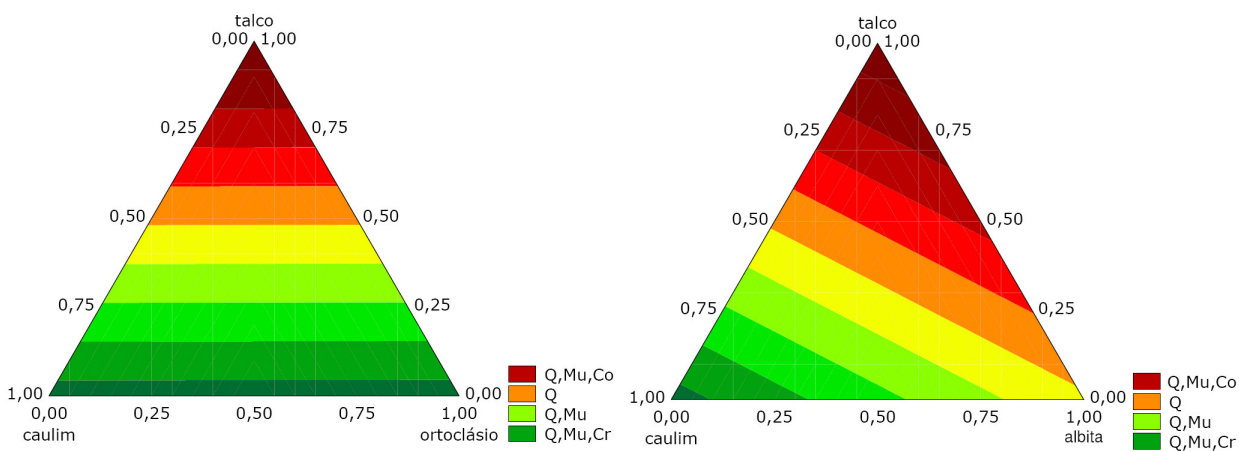


Figura 42. Superfícies de resposta para a formação de fases a 1.200°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)

Finalmente, a 750°C no resfriamento observa-se as mesmas fases formadas a 1.200°C, sem grandes alterações, figura 43.

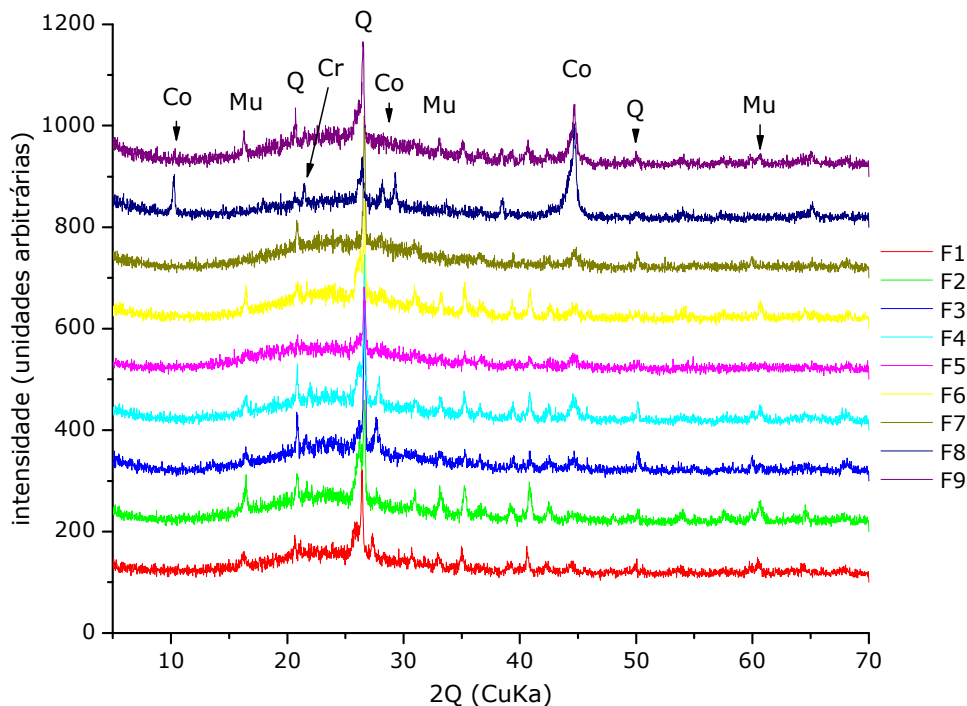


Figura 43. Espectros de difração de raios X a 750°C (resfriamento)

Há continuidade de formação de fase líquida mesmo no início do resfriamento, devido inércia térmica do sistema, com dissolução de boa parte do quartzo formado presente. Com exceção de algumas formulações (F8 e F9), a altura e forma dos picos demonstram que as fases formadas são débeis, ou seja, com pouca cristalinidade. A análise de variância para a formação de fases cristalinas a 750°C no resfriamento é mostrada na tabela 17, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 18. Análise de variância para as fases formadas a 750°C (resfriamento)

| Modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| Modelo | 5,49 | 3 | 1,83 | 0,87 | 0,51 | 0,34 |
| Resíduo | 10,51 | 5 | 2,10 | | | |

| | |
|-------|-------|
| Total | 16,00 |
|-------|-------|

Como o valor de p , obtido pela análise de variância para a regressão linear múltipla é maior que 0,30, não há relação significativamente estatística entre as variáveis a um nível de confiabilidade 70% ou maior provavelmente devido à grande variabilidade das observações (resultados obtidos), não sendo possível obter significância estatística para a formação de fases a 750°C no resfriamento: a confiabilidade dos resultados (fator p) é muito pequena, apenas 49%, não tendo significância estatística. Desta forma, não foi efetuada a análise para as fases formadas a 1.100°C.

Não há diagramas de fases para o sistema estudado, ou seja, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-MgO}$. Além disso, este sistema foi tratado termicamente fora do equilíbrio, não havendo tempo suficiente para formação de todas as fases termodinamicamente estáveis nas temperaturas de tratamento. Porém, é possível utilizar alguns diagramas para comparar as fases formadas, pois como o sistema é complexo, com decomposições das fases minerais presentes nas matérias-primas e formação de fase vítrea de baixa viscosidade, é provável a ocorrência de dissolução de fases no vidro formado ou precipitação de fases a partir deste mesmo vidro. Há o diagrama de fases para o sistema $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (capítulo 2.4.3, figura 12); porém, as fases formadas são de alta temperatura, fugindo do escopo desta tese.

Na figura 44 são mostrados os diagramas de fases para os sistemas nefelina-sílica (figura 44a) e albita-ortoclásio (figura 44b). Para o sistema nefelina-sílica ($\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2\text{-SiO}_2$), as fases ocorrentes são nefelina (NaAlSiO_4 ou $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ou $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$), cristobalita (SiO_2) e carnegeita (NaAlSiO_4), polimorfo da nefelina de alta temperatura. A figura 44b mostra o sistema albita-ortoclásio ($\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$).

Magnésia, potassa e o excesso de soda devem compor o vidro formado, pois adições de talco e nefelina sienítica em porcelanas mostraram que pequenos teores de magnésia causam dissolução da mulita e aumento do conteúdo da fase vítrea (MUKHOPADHYAY et al, 2003).

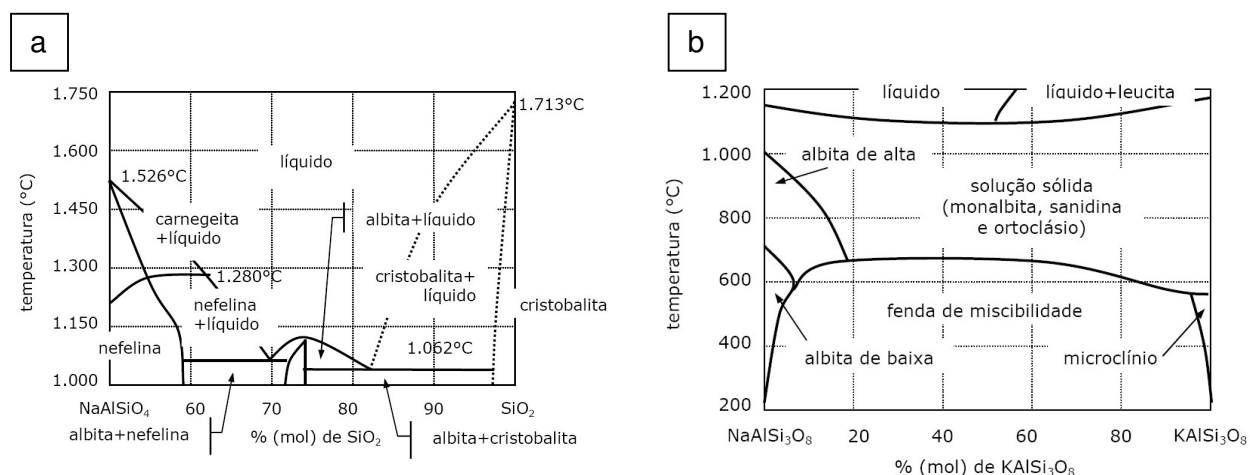


Figura 44. (a) Diagrama de fases para o sistema NaAlSiO₄.SiO₂ (ACS, 1996); (b) diagrama de fases para o sistema NaAlSi₃O₈.KAlSi₃O₈ (KLEIN e HURLBUT, 1989)

A argila caulínica (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), matéria-prima principal em uma composição de porcelana, sofre desidroxilação em torno de 550°C formando metacaulinita (Al₂O₃.2SiO₂) em um processo endotérmico. No intervalo de temperaturas entre 950°C e 1.000°C a metacaulinita decompõe-se em uma fase tipo espinélio de não-equilíbrio com liberação de sílica amorfa. É neste intervalo de temperaturas que os feldspatos reagem com a sílica e formam eutéticos. A temperatura exata do eutético depende do tipo de feldspato, se sódico ou potássico (DAS e DANA, 2003).

Além de 1.000°C inicia-se a densificação por processo de sinterização com fluxo viscoso, seguida pela transformação das fases espinélio em mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). Finalmente, a 1.200°C uma porção de quartzo é transformada em cristobalita, surgem vidros de várias composições e há crescimento da mulita, se o tratamento térmico assim permitir (CHAUDHURI e SARKAR, 1995; DAS e DANA, 2003). A taxa do processo de sinterização com fluxo viscoso em uma porcelana é controlada pela viscosidade e tensão superficial da fase vítrea. O número de ciclos térmicos a que o produto é submetido também influi no processo de sinterização e densificação do sistema (RANOGAJEC et al, 1990).

Também, a formação de fases é regida pela presença de alguns grupos óxidos. Estudos têm sido desenvolvidos na evolução microestrutural e formação de fase mulita em diversos sistemas óxidos (KONG et al, 2003). Óxidos como

antimônio e bismuto aceleram muito o processo de multização, apesar de não formarem fases cristalinas identificáveis por difração de raios X. O efeito dos dopantes na formação e comportamento de densificação de fases cerâmicas, como mulita ou outras fases como quartzo e cristobalita, tem sido atribuído a sua influência na formação de fase líquida de baixa viscosidade nos sistemas, o que aparentemente ocorre neste trabalho pela presença de soda, potassa e magnésia, objeto deste estudo.

A redução da viscosidade da fase líquida formada favorece a formação de mulita, pois há maior dissolução da alumina no vidro rico em sílica, o que controla a taxa de formação de mulita (KONG et al, 2003). Vidros ricos em sílica têm maior viscosidade, o que prejudica a formação de fases cristalinas, principalmente mulita. Porém, há limites para o uso de agentes de fluxo, como óxidos que formam fases líquidas de baixa viscosidade, pois acima de determinado teor tanto a microestrutura quanto as propriedades mecânicas sofrem efeitos deletérios, e o vidro formado pode dissolver as fases cristalinas que estão se desenvolvendo (MUKHOPADHYAY et al, 2003; TUCCI et al, 2004). As fases cristalinas formadas a partir destes fluxos são normalmente fases de alta temperatura ou demandam muito tempo para sua maturação, geralmente algumas horas (MATTEUCCI et al., 2002). Estudos de difusão utilizando rastreadores radiativos demonstram a evidência de processos difusivos em elementos parcialmente solúveis tanto em volume quanto superficiais (MOYA e MOYA, 1986).

Para a magnésia, por exemplo, as fases formam-se a temperaturas superiores aos 1.200°C, como a forsterita, um ortossilicato de magnésio, ou mesmo cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Há estudos mostrando também o uso de talco como matéria-prima para obtenção de fases cristalinas de alta temperatura contendo magnésio (MUSTAFA et al, 2002; MAITY e SARKAR, 1998) e mesmo de baixa temperatura, em presença de outros elementos, como flúor ou fósforo, formando sistemas vitrocerâmicos (MUSTAFA, 2001; HÖCHE et al, 1999). Estudos mostram a obtenção de cordierita a baixas temperaturas, a partir de pastas cerâmicas formadas por óxidos alcalinos (PAVLOV et al., 1976; PAVLOV et al., 1978; DYATLOVA et al., 2000), corroborando os resultados obtidos neste trabalho. Segundo Dyatlova et al. (2000), na devitrificação de vidros de

aluminossilicatos ricos em magnésia (MgO) e soda (Na₂O), sua cristalização produz fases similares ao processo de sinterização de cerâmicos à base de mulita e cordierita. A presença no líquido fundido de grupos estruturais similares à fase sinterizada (cordierita) ativa o processo de sinterização. Ao mesmo tempo, a fase líquida pode formar outras fases cristalinas (mulita secundária) no curso das reações químicas. O processo de sinterização ocorrerá principalmente com presença de fase líquida. Quando as composições iniciais são próximas ao ponto de fusão no diagrama de fases do sistema, os grupos estruturais indicados aparecem no líquido. No estágio do resfriamento o vidro é então devitrificado formando novas fases cristalinas, diminuindo o conteúdo da fase vítrea. Dyatlova et al. (2000) destacam que a formação de cordierita pode se iniciar a temperaturas tão baixas quanto 1.050°C a 1.060°C.

Com relação ao óxido de potássio, agregado ao sistema estudado pela adição de feldspato potássico, uma fase comum que poderia se formar é a leucita, aluminossilicato de potássio, K₂O.Al₂O₃.4SiO₂, formada a partir da fusão incongruente do ortoclásio, K₂O.Al₂O₃.4SiO₂ (ONG et al, 2000). Porém, a formação de leucita requer um teor superior a 11% molar no sistema para que a cristalização ocorra e um maior tempo de maturação, o que não é o caso deste estudo. Há também estudos do uso de potassa como catalisador de cristalização (KHATER, 2001).

Finalmente, o óxido de sódio em presença de sílica forma fases cristalinas em temperaturas tão baixas quanto 1.000°C, figura 44a. As fases que podem se formar são nefelina, albita, carnegeita e cristobalita. Para formação de cristobalita o tempo de maturação é fundamental, pois este é uma forma alotrópica do quartzo.

Com relação às fases formadas neste estudo, há coerência com a literatura, conforme descrito anteriormente. A 900°C ocorre decomposição da caulinita (presente no caulim) e transformação do ortoclásio (presente no feldspato potássico) em microclínio, um polimorfo com sistema triclínico; albita (presente no feldspato sódico) e talco permanecem como fases estáveis, como demonstram os diagramas de raios X para as composições nesta temperatura, figura 35. Há presença de quartzo em todas as matérias-primas, e o mesmo também foi detectado em todas amostras a 900°C.

A 1.100°C foram identificadas algumas fases cristalinas incipientes, como mulita, cordierita e anortoclásio, uma solução sólida entre albita e ortoclásio, figura 38. Estas fases aparentemente surgiram a partir do eutético que se forma como uma fase líquida a partir de 1.000°C segundo a literatura (KHATER, 2001; DAS e DANA, 2003; TUCCI, 2004). A mulita que se forma pode ser primária (se formada a partir da caulinita original) ou secundária (se obtida a partir do eutético formado pela fusão dos feldspatos) (LEE e IQBAL, 2001; KONG et al., 2003). A cordierita, aluminossilicato de magnésio, normalmente é uma fase de alta temperatura (1.350°C), mas pode ser formada também a baixa temperatura a partir de sistemas vítreos alcalinos, como comprovado neste trabalho (DYATLOVA et al., 2000). O anortoclásio é uma mistura isomórfica de albita e ortoclásio, com maior teor do aluminossilicato sódico, que se forma a partir de líquidos alcalinos. A sua presença é mais um indício da formação de fase líquida de baixa viscosidade em algumas das composições estudadas.

Em 1.200°C aparentemente há grande quantidade de líquido formado de baixa viscosidade, devido à forma mais desenvolvida das fases cristalinas e à formação de mulita, cordierita e principalmente cristobalita, figura 40. Mulita secundária forma-se a partir de vidros básicos, o mesmo ocorrendo para cordierita de baixa temperatura. A cristobalita pode ser formada como um produto de devitrificação (cristalização) de vidros básicos quando o líquido torna-se saturado de sílica (CARTY e SENAPATI, 1998; IQBAL e LEE, 1999; IQBAL e LEE, 2000; ONG et al., 2000; DAS e DANA, 2003; TUCCI et al., 2004).

No resfriamento a 750°C permanecem as fases cristalizadas no líquido (cordierita, cristobalita e mulita), havendo crescimento principalmente da cristobalita.

4.5 Microdureza

A análise de microdureza também foi realizada nos mesmos corpos-de-prova utilizados para análise de porosidade e de fases, após execução destes ensaios. Foram feitas cinco leituras em cada amostra, para as temperaturas de

tratamento específicas (900°C, 1.100°C, 1.200°C e 750°C no resfriamento), utilizando-se um microdurômetro Vickers digital. As mesmas observações feitas com relação à preparação dos corpos-de-prova e tratamento térmico para a análise de porosidade aplicam-se para a análise de microdureza. Os resultados de microdureza, média e desvio padrão, são mostrados na tabela 18. Esta tabela mostra as variáveis independentes w 's, com objetivo de verificar a influência de cada uma nas propriedades da porcelana.

Tabela 19. Resultados de microdureza Vickers (kgf/mm²) mostrados na matriz experimental expressa em variáveis independentes w 's em função da temperatura de tratamento

| | w_1 | w_2 | w_3 | HV ₉₀₀ | σ | HV ₁₁₀₀ | σ | HV ₁₂₀₀ | σ | HV ₇₅₀ | σ |
|----|---------|---------|---------|-------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|-------------------|----------|
| F1 | 0,8001 | -0,9554 | -0,9777 | 80 | 24 | 108 | 29 | 628 | 31 | 703 | 23 |
| F2 | -0,9452 | -0,9604 | -0,9826 | 89 | 17 | 103 | 23 | 523 | 58 | 555 | 33 |
| F3 | 0,8956 | 0,9636 | -0,9822 | • | • | 658 | 72 | 646 | 72 | 651 | 44 |
| F4 | -0,8585 | 0,9604 | -0,986 | 97 | 12 | • | • | 649 | 27 | 604 | 75 |
| F5 | 0,8585 | -0,9604 | 0,986 | 61 | 12 | 155 | 34 | 727 | 37 | 691 | 36 |
| F6 | -0,8909 | -0,9602 | 0,9843 | 66 | 16 | 105 | 7 | 761 | 96 | 853 | 44 |
| F7 | 0,9452 | 0,9604 | 0,9826 | 90 | 17 | 107 | 56 | 734 | 53 | 793 | 54 |
| F8 | -0,7954 | 0,9588 | 0,9798 | • | • | • | • | 742 | 14 | 641 | 45 |
| F9 | 0 | 0 | 0 | • | • | • | • | 761 | 48 | 683 | 38 |

onde • indica que a medição não foi possível

Há uma grande variação dos valores de dureza medidos para as menores temperaturas de tratamento, o que pode ser visto pelos valores dos desvios padrão nestas condições. A partir de 1.200°C, os valores de desvio padrão diminuem provavelmente devido à formação de uma fase vítrea mais estável. A técnica de determinação de dureza por indentação Vickers não é uma prática comum para os cerâmicos, mas foi utilizada como meio para avaliar a variação das propriedades mecânicas com a evolução microestrutural do sistema estudado (QUINN e LLOYD, 2000).

Com relação à análise estatística, a análise dos resultados foi realizada por análise de variância (ANOVA) para regressão linear múltipla. Para a validação da significância estatística da propriedade medida (microdureza) foram utilizados os testes p e F em relação aos valores observados (HV).

A análise de variância para a microdureza Vickers a 900°C no aquecimento é mostrada na tabela 19, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 20. Análise de variância para a microdureza Vickers a 900°C (aquecimento)

| Modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| Modelo | 911,19 | 3 | 303,73 | 5,31 | 0,16 | 0,89 |
| Resíduo | 114,31 | 5 | 57,16 | | | |
| Total | 1025,50 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla é adequado.

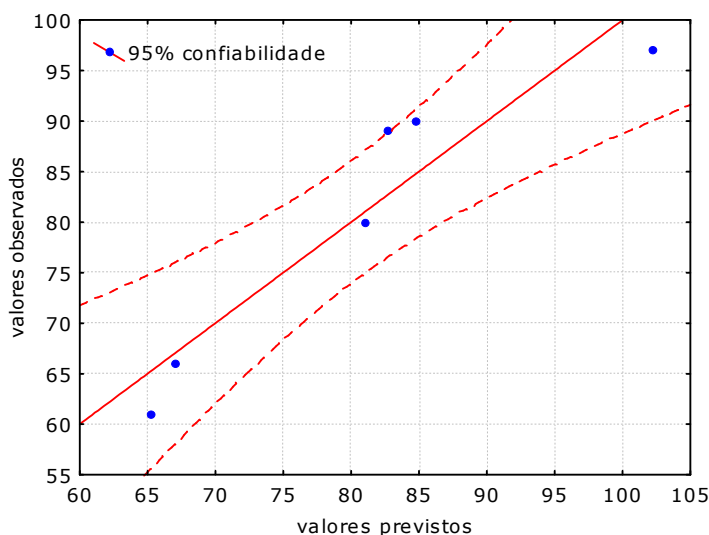


Figura 45. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 900°C no aquecimento

O nível de significância dos resultados (valor de p) é adequado aos objetivos desta tese (84%), e o ajuste do modelo ($R^2=0,89$) é razoável. A figura 45 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados.

O modelo de regressão linear múltipla para a porosidade a 750°C no resfriamento, em função das variáveis independentes w 's, é dado por:

$$HV_{900^{\circ}\text{C}} = 83,75 - 1,00.w_1 + 10,19.w_2 - 7,97.w_3 \quad (68)$$

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a dureza das formulações a 900°C no aquecimento foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 46).

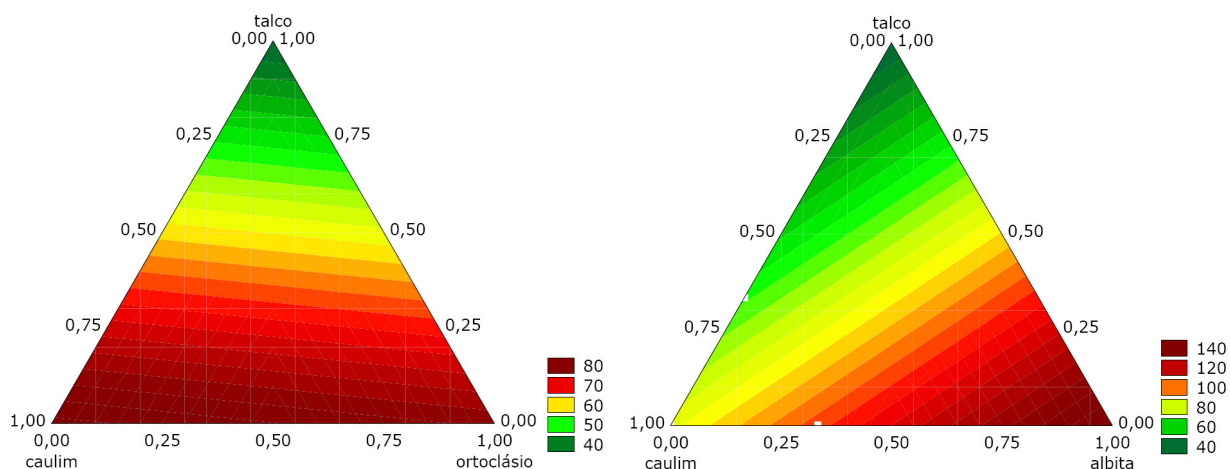


Figura 46. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 900°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)

As superfícies de resposta são mostradas como curvas de contorno bidimensionais, mostrando os percentuais de caulim, feldspato potássico

(ortoclásio), feldspato sódico (albita) e talco. O modelo de regressão linear múltipla para a microdureza a 900°C no aquecimento, em função das variáveis originais x 's, é dado por:

$$\begin{aligned} HV_{900^{\circ}\text{C}} &= 81,32.x_{\text{caulim}} + 110,03.x_{\text{ortoclásio}} - 35,04.x_{\text{talco}} \quad \text{e} \\ HV_{900^{\circ}\text{C}} &= 45,80.x_{\text{caulim}} + 168,06.x_{\text{albita}} - 82,63.x_{\text{talco}} \end{aligned} \quad (69)$$

A 900°C, figura 46, há um aumento na dureza medida quando Na₂O (presente na albita) é adicionada. Este efeito provavelmente deve-se ao início de formação de uma pequena quantidade de fase vítrea, mais intenso em presença de óxido de sódio. A magnésia (presente no talco), ao contrário, diminui a dureza, pois nesta temperatura as fases cristalinas das matérias-primas são destruídas e o corpo permanece apenas como um compacto pré-sinterizado. Deve-se ressaltar que as durezas medidas são muito baixas e que as amostras eram muito porosas, característica que as fragiliza completamente.

Porém, estatisticamente é nítido no modelo de regressão obtido (equação 70 e figura 46) o efeito do talco na diminuição da dureza Vickers a 900°C no aquecimento.

A análise de variância para a microdureza Vickers a 1.100°C no aquecimento é mostrada na tabela 20, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 21. Análise de variância para a microdureza Vickers a 1.100°C (aquecimento)

| modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 136270,8 | 3 | 45423,6 | 0,82 | 0,59 | 0,55 |
| resíduo | 110849,2 | 5 | 55424,6 | | | |
| total | 247120,0 | | | | | |

Como o valor de p , obtido pela análise de variância para a regressão linear múltipla é maior que 0,30, não há relação significativamente estatística entre as

variáveis a um nível de confiabilidade 70% ou maior provavelmente devido à grande variabilidade das observações (resultados obtidos), não sendo possível obter significância estatística para a microdureza Vickers a 1.100°C: a confiabilidade dos resultados (fator p) é muito pequena, apenas 41%, não tendo significância estatística.

A análise de variância para a microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento é mostrada na tabela 21, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 22. Análise de variância para a microdureza Vickers a 1.200°C (aquecimento)

| modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 36178,5 | 3 | 12059,5 | 3,99 | 0,09 | 0,71 |
| resíduo | 15093,5 | 5 | 3018,7 | | | |
| total | 51272,0 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla é adequado. O nível de significância dos resultados (valor de p) é adequado aos objetivos desta tese (91%), e o ajuste do modelo ($R^2=0,71$) é razoável.

A figura 47 mostra a curva de ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados. O modelo de regressão linear múltipla para a microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento, em função das variáveis independentes w 's, é dado por:

$$HV_{1200^{\circ}\text{C}} = 685,6 + 8,4.w_1 + 16,9.w_2 + 65,7.w_3 \quad (70)$$

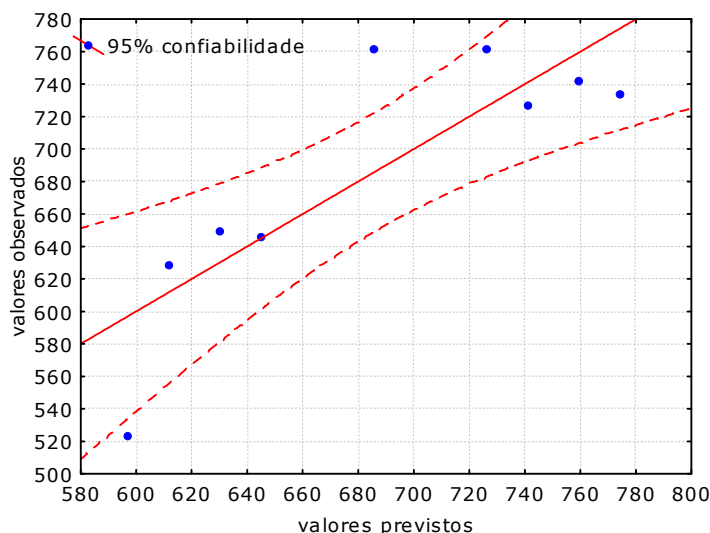


Figura 47. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a dureza das formulações a 1.200°C no aquecimento foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas).

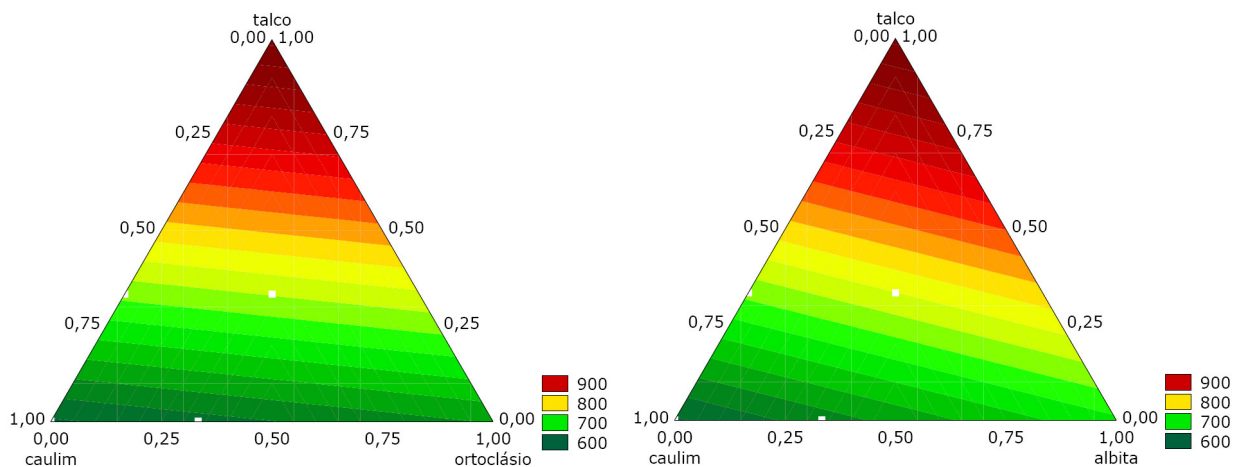


Figura 48. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 1.200°C no aquecimento (modelo de regressão linear múltipla)

Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 48). O modelo de regressão linear múltipla para a microdureza a 900°C no aquecimento, em função das variáveis originais x 's, é dado por:

$$\begin{aligned} HV_{1200^{\circ}\text{C}} &= 519,7 \cdot x_{\text{caulim}} + 628,3 \cdot x_{\text{ortoclásio}} + 1562,4 \cdot x_{\text{talco}} \text{ e} \\ HV_{1200^{\circ}\text{C}} &= 484,2 \cdot x_{\text{caulim}} + 677,0 \cdot x_{\text{albita}} + 1521,1 \cdot x_{\text{talco}} \end{aligned} \quad (71)$$

Para 1.200°C, figura 48, é nítida a influência da magnésia (talco) na dureza medida das amostras. Analisando-se as fases formadas nesta temperatura, há presença de quartzo, mulita e cordierita, todas fases com elevada resistência mecânica. Nada se pode afirmar acerca da porosidade associada devido à baixa significância estatística para esta propriedade nesta temperatura. A análise do modelo de regressão utilizado (figura 48 e equação 72) mostra o forte efeito do talco no aumento da dureza das amostras.

A análise de variância para a microdureza Vickers a 750°C no resfriamento é mostrada na tabela 22, utilizando-se regressão linear múltipla.

Tabela 23. Análise de variância para a microdureza Vickers a 750°C (resfriamento)

| modelo | SQ | v | MQ | F | p | R² |
|---------------|-----------|----------|-----------|----------|----------|----------------------|
| modelo | 32881,7 | 3 | 10960,6 | 1,62 | 0,30 | 0,49 |
| resíduo | 33914,3 | 5 | 6782,9 | | | |
| total | 66796,0 | | | | | |

Pelo teste F percebe-se que o modelo de regressão linear múltipla está no limite de significância considerado (70%). O nível de significância dos resultados (valor de p (70%)) é adequado aos objetivos desta tese, mas o ajuste do modelo ($R^2=0,49$) não é bom, pois a curva de ajuste explica apenas 49% da variabilidade da dureza a 750°C no resfriamento. A figura 49 mostra a curva de

ajuste para o modelo de regressão múltipla utilizado, em relação aos valores observados.

O modelo de regressão linear múltipla para a microdureza Vickers a 750°C no resfriamento, em função das variáveis independentes w 's, é dado por:

$$HV_{750^{\circ}\text{C}} = 686,0 + 26,3.w_1 - 15,8.w_2 + 58,4.w_3 \quad (72)$$

Para verificação do efeito de cada matéria-prima original sobre a microdureza Vickers das formulações a 750°C no resfriamento foi utilizada a transformação inversa das variáveis independentes w 's para originais x 's (percentuais das matérias-primas). Após transformação inversa das variáveis w 's em variáveis x 's, os resultados são mostrados como superfícies de resposta para o sistema estudado (figura 50).

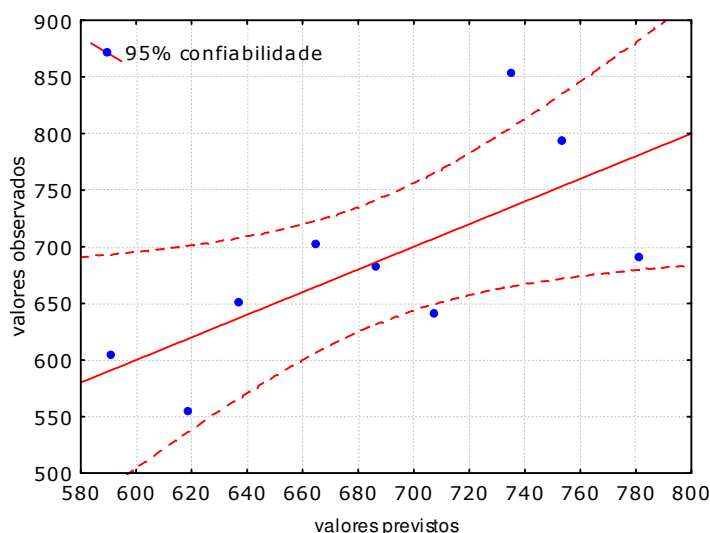


Figura 49. Curva de ajuste (estimativa R^2) para o modelo de regressão linear múltipla: microdureza Vickers a 750°C no resfriamento

O modelo de regressão linear múltipla para a microdureza a 750°C no resfriamento, em função das variáveis originais x 's, é dado por:

$$\begin{aligned}
 HV_{750^{\circ}\text{C}} &= 482,2 \cdot x_{\text{caulim}} + 716,5 \cdot x_{\text{ortoclásio}} + 1383,2 \cdot x_{\text{talco}} \quad \text{e} \\
 HV_{750^{\circ}\text{C}} &= 596,7 \cdot x_{\text{caulim}} + 558,0 \cdot x_{\text{albita}} + 1523,4 \cdot x_{\text{talco}} \quad (73)
 \end{aligned}$$

Finalmente, há a consolidação das fases. A dureza obtida é a maior possível nas regiões de formação de fases, principalmente o vértice do talco, o que pode ser comprovado pela figura 50 e pelo modelo de regressão linear da equação 74. O aumento da dureza provavelmente deve-se ao crescimento dos cristais de quartzo, mulita e cordierita formados durante o tratamento térmico nos estágios iniciais de resfriamento, onde a temperatura ainda seria suficiente para crescimento, apesar da maior quantidade de porosidade apresentada nesta etapa.

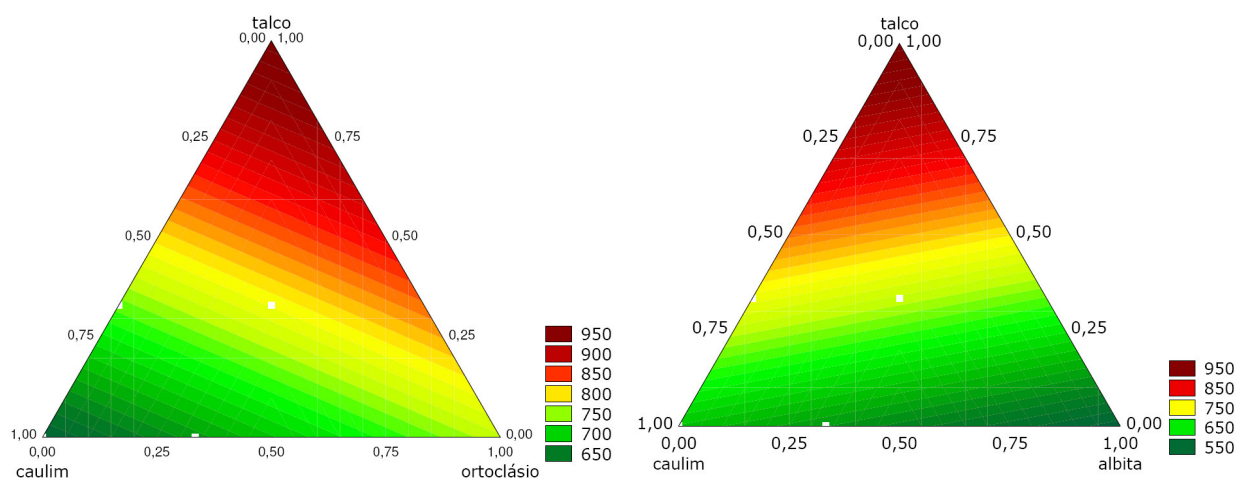


Figura 50. Superfícies de resposta para a microdureza Vickers a 750°C no resfriamento (modelo de regressão linear múltipla)

Para cerâmicas completamente frágeis, a sua principal característica em sua forma monocristalina é que se deformam elasticamente até determinada tensão e então se rompem instantaneamente (FULRATH e PASK, 1976). Quando as partes fraturadas são unidas novamente, a forma original é obtida e verifica-se que não houve qualquer deformação plástica. A resistência à fratura é extremamente sensível à condição superficial das cerâmicas monocristalinas, e é determinada

pelo tamanho das falhas superficiais ou por falhas internas introduzidas durante crescimento do cristal. Quando uma superfície é totalmente livre de falhas, a resistência à fratura de um monocristal aproxima-se da teórica ($E/10$), mas em condições normais é tipicamente $1/100$ deste valor.

A presença de contornos de grão e porosidade em cerâmicas totalmente frágeis tem efeitos deletérios que diminuem a máxima resistência obtível. Inicialmente, os contornos de grão e poros constituem-se em falhas interiores difíceis de serem eliminadas. Seu tamanho e distribuição são determinados durante a fabricação. Também, possíveis danos superficiais introduzidos por ação mecânica tendem a se propagar intergranularmente, propagando-se bem abaixo da superfície quando em comparação com monocristais. Finalmente, cerâmicas frágeis são, com frequência, de baixa simetria cristalina e muito anisotrópicas. Uma contração térmica anisotrópica no resfriamento a partir da temperatura de fabricação induz ao desenvolvimento de tensões residuais internas (FULRATH e PASK, 1976).

Experimentalmente (FULRATH e PASK, 1976), a resistência à fratura de cerâmicas frágeis policristalinas aumenta com a diminuição do tamanho de grão e da porosidade. Como não há movimento de discordâncias, a fratura frágil parece ocorrer pelo crescimento de falhas superficiais sob tensão até dimensões limitadas apenas pelo tamanho do grão. Um crescimento da falha além desta barreira microestrutural ocorre catastróficamente na tensão crítica de fratura.

Outra possibilidade surge do fato que, como a maioria das trincas propaga-se intergranularmente nos cerâmicos, e como não há possibilidade de movimentação de discordâncias para que as trincas incipientes possam crescer, então a relaxação de tensões internas devido à contração térmica anisotrópica constitui a força motriz para a fratura frágil. Independente da origem da fratura, é claro que pode ser obtida uma maior resistência em cerâmicas policristalinas para materiais de alta densidade, com pequeno tamanho de grão e pouca porosidade, e com perfeita condição superficial (isentos de defeitos superficiais).

A dureza dos materiais cerâmicos, além da resistência mecânica local, está associada também à deformação do material, sendo esta dependente da microestrutura (MAITY e SARKAR, 1998; RHEE et al, 2001; ŠTUBŇA et al, 1992). As variáveis estruturais que afetam a dureza dos cerâmicos são suas

cristalografias, tamanho de grão e porosidade, bem como a subestrutura e segregação de impurezas. Variações de composição tais como desvios da estequiometria e solução sólida, além de constituintes multifásicos, também a afetam. Há muitos dados disponíveis na literatura sobre dureza e deformação dos cerâmicos, mas seus valores são muito variáveis devido aos diversos materiais e procedimentos de teste adotados, além da própria variação dos resultados devido à inerente variação da microestrutura dos cerâmicos (ESCARDINO et al, 2000; QUINN e LLOYD, 2000; ECE e NAKAGAWA, 2002; MATTEUCCI et al, 2002; BRAGANÇA e BERGMANN, 2003; MUKHOPADHYAY, 2003; AMIGÓ et al., 2004).

O efeito do tamanho de grão na dureza é afetado por impurezas e variações na porosidade, as quais são significativas. Diferenças nas estruturas cristalográficas somente são significativas se outras variáveis (tamanho de grão, porosidade, pureza, tensão, deformação e temperatura) são mantidas constantes. Porém, a porosidade tem grande efeito na dureza, principalmente a forma dos poros. Poros assimétricos afetam negativamente as propriedades mecânicas dos cerâmicos, devido ao efeito de concentração de tensões.

A combinação de dois ou mais mecanismos é muito deletéria para a dureza. Grandes cristais de quartzo normalmente situam-se junto a poros dentro da matriz de porcelana, sendo que o tamanho destes poros é proporcional ao tamanho das partículas de quartzo. Trincas ocorrem na vizinhança de todas as partículas grandes de quartzo, havendo diminuição do processo de fratura na vizinhança das partículas pequenas (BRAGANÇA et al., 2006).

As partículas de quartzo têm função estrutural em um corpo cerâmico sinterizado; uma apropriada quantidade de quartzo com tamanho de partícula adequado (15 μ m a 30 μ m) aumenta a resistência dos corpos cerâmicos (BRAGANÇA e BERGMANN, 2003; BRAGANÇA et al., 2006). Também, uma menor quantidade de feldspato, isto é, maior quantidade de quartzo, faz com que a estrutura de quartzo aumente na matriz vítrea (TAI et al, 2002).

Deve ser observado que uma grande quantidade de quartzo presente na fase vítrea resulta em um forte efeito de tensão residual no corpo cerâmico durante resfriamento, tendo efeito deletério no comportamento mecânico devido a uma maior diferença na retração térmica entre a fase vítrea e os grãos de quartzo. Porém, quando as partículas de quartzo estão imersas na matriz vítrea

formando um livre caminho médio adequado, então estas melhoram as propriedades mecânicas devido a que o quartzo é submetido a tensões trativas; conseqüentemente, a fase vítrea será submetida à compressão, resultado em um sistema de pré-tensão que aumenta a resistência mecânica das amostras (BRAGANÇA et al., 2006).

O efeito de pré-tensão é proporcional à quantidade e tamanho de quartzo residual presente; porém, o efeito do tamanho de partícula do quartzo é antagônico: partículas de quartzo grandes induzem à formação de trincas em torno destas, diminuindo a resistência mecânica e dureza das amostras estudadas. Em contrapartida, partículas pequenas, que poderiam aumentar a resistência e dureza, dissolvem-se com mais facilidade na matriz vítrea fundida, diminuindo estas propriedades (ECE e NAKAGAWA, 2002; TAI et al, 2002).

Por outro lado, uma grande quantidade de feldspato diminui a dureza do material pela formação de grandes poros, que podem atuar como origens de trincas internas, principalmente quando são irregulares. A porosidade fechada aumenta a heterogeneidade e diminui a dureza da porcelana. A dureza é dependente da homogeneidade da matriz vítrea. Deste modo, trincas pré-existentes associadas à porosidade irregular presente nos materiais porcelânicos são o principal fator de diminuição da dureza e resistência mecânica destes corpos (ECE e NAKAGAWA, 2002). O tipo de fluxo usado para queima rápida de porcelana influi nas suas propriedades devido à viscosidade da fase vítrea formada, dependente da natureza dos óxidos alcalinos utilizados.

Com relação à cristobalita, a presença desta fase aumenta a resistência mecânica da porcelana devido a que os grãos desta são muito menores que os de quartzo (TAI et al, 2002). A cristobalita também produz menor deformação durante o processo de resfriamento, pois sua temperatura de inversão (225°C a 250°C) é menor que a do quartzo (573°C). Conclui-se que a microestrutura é o principal fator no comportamento mecânico dos cerâmicos (RANOGAJEC et al., 1990; BRAGANÇA e BERGMANN, 2003). As falhas intrínsecas dos cerâmicos podem ser um simples poro imerso em uma fase vítrea ou uma trinca pré-existente em amostras que não contenham fase vítrea.

Neste estudo foi identificada formação da fase cristobalita, de maior resistência mecânica e dureza, além de cordierita. Porém, apesar da maior

porosidade observada principalmente no resfriamento, a forma dos poros é muito regular, esférica, resultando em menor efeito de concentração de tensões, figura 35. Com relação às fases formadas, aparentemente a cristobalita, a mulita e a cordierita formadas resultam de precipitação a partir do líquido formado. A combinação das fases cristalinas formadas e a forma, tamanho e distribuição da porosidade formada aparentemente contribuíram para os valores de dureza obtidos, principalmente a partir de 1.200°C, correspondendo a resultados similares obtidos na literatura (TAI et al, 2000). É claro que quanto maior a porosidade, menor a dureza do material cerâmico, não importando sua forma cristalina.

4.6 Evolução microestrutural de porcelanas

Um corpo cerâmico complexo é tipicamente formado por matérias-primas em abundância e fabricado e queimado de forma econômica, resultando em uma série de produtos úteis. O corpo consiste em duas ou mais fases em uma estrutura composta, onde cristais e porosidade estão embebidos em um material matriz, como um vidro. Corpos cerâmicos tradicionais, compostos por argila, feldspato e quartzo, podem resultar em uma estrutura tipo porcelana, se adequadamente tratados.

No processamento dos cerâmicos convencionais os argilominerais fornecem a plasticidade desejada para formação dos corpos; os feldspatos agem como fluxo à alta temperatura para união e vitrificação dos corpos; o quartzo, como carga, fornece rigidez e baixa retração, além de controlar o coeficiente de expansão do produto final. Na queima de um corpo cerâmico convencional, os argilominerais decompõem-se e transformam-se em mulita ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) após aquecimento. Há um ponto eutético entre caulim, feldspato potássico e quartzo a 985°C, onde o feldspato amolece lentamente a 1.140°C. A uma maior temperatura o líquido tende a formar mais mulita na solidificação, como mostram os diagramas de fases destes sistemas, figura 12. Entretanto, as reações à alta temperatura dos constituintes de louças, refratários e revestimentos e cerâmicos

convencionais em geral são incompletas e nunca atingem o equilíbrio durante a queima. Grande parte das partículas de quartzo no corpo queimado permanece não dissolvida ou parcialmente dissolvida, enquanto o feldspato geralmente permanece como um relictos, uma fase amorfa contendo os óxidos formadores.

As fases essenciais em um corpo porcelânico queimado são quartzo e cristobalita, relictos de feldspato, agulhas de mulita (primária e secundária), fase vítrea, poros (irregulares ou arredondados) e trincas (nos grãos, nos contornos ou na matriz). Cada uma ou todas estas fases podem alterar as propriedades dos produtos. Porém, o modo de processamento dos corpos cerâmicos, muitas vezes com grande variabilidade, afeta grandemente as características finais dos produtos. Os detalhes gerais do inter-relacionamento em corpos multifásicos são muito complexos. A principal fase de um corpo porcelânico é feita de uma matriz vítrea heterogênea contendo uma porosidade fechada irregular devido bolhas de gás e resíduos fundidos de grão de quartzo, além de numerosos cristais aciculares de mulita (ECE e NAKAGAWA, 2002).

A micrografia a seguir mostra uma microestrutura típica de uma porcelana branda obtida por microscopia eletrônica de varredura (figura 51, aumento de 100×). A micrografia corresponde à formulação F9 queimada a 1.200°C, máxima temperatura de tratamento conduzida neste estudo.

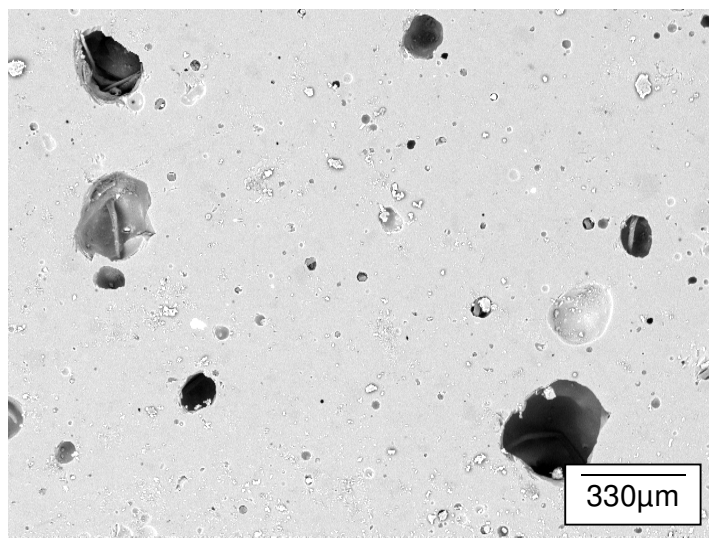


Figura 51. Micrografia da formulação F9 sinterizada a 1.200°C (MEV, aumento de 100×)

A microestrutura corresponde àquela indicada na literatura, como descrito anteriormente. Há presença de uma fase vítrea como fase matriz, onde estão presentes poros irregulares de tamanhos diversos. Há presença também de diversas partículas, não identificadas neste estudo. Mesmo com maiores aumentos não foi possível identificar os cristais formados, pois os mesmos são incipientes e em pequena quantidade, o que pode ser visto pelas difrações de raios X das várias formulações, onde a altura dos picos é pequena, demonstrando baixa cristalinidade.

Para o sistema estudado, porcelana branda composta por SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e MgO , a evolução microestrutural pode ser melhor compreendida observando-se novamente a curva de DSC completa para uma das formulações estudadas, a F9, figura 52, composta por 32% de caulim, 30% de feldspato sódico, 30% de feldspato sódico-potássico e 8% de talco, que representa uma média entre todas as formulações.

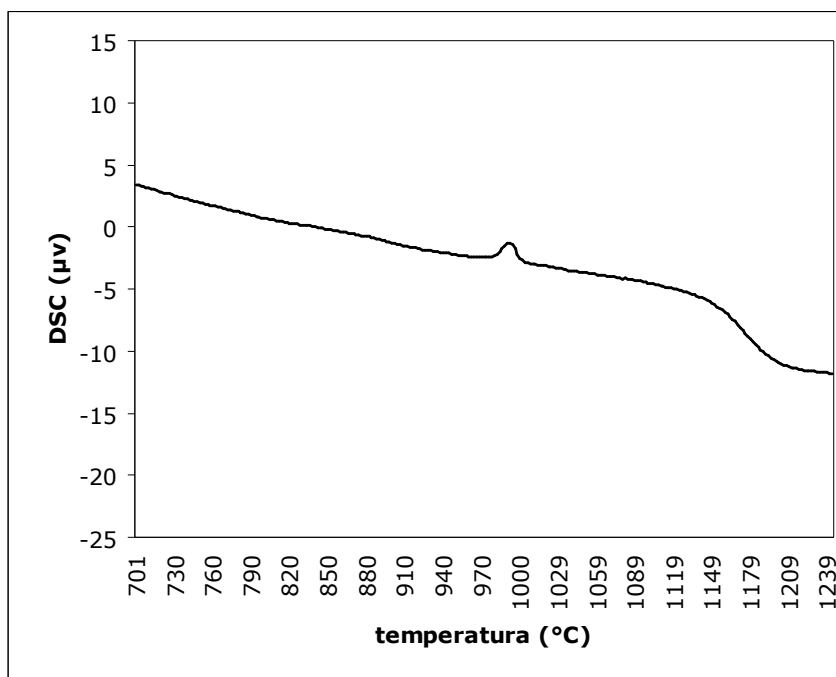


Figura 52. Calorimetria exploratória diferencial para a formulação F9, aquecimento

O largo pico endotérmico entre 450°C e 550°C que ocorre no aquecimento da formulação é atribuído a grande quantidade de energia necessária para liberação de água para ruptura dos grupos estruturais OH do caulim, representado pela caulinita. Este efeito endotérmico é acompanhado por grande retração volumétrica (não mostrada). Aquecimento posterior forma metacaulim $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, que por sua vez transforma-se em mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formando cristais a aproximadamente 1.000°C. O forte pico exotérmico próximo a 1.000°C tem sido atribuído à cristalização de alumina γ a partir da alumina amorfa presente no caulim, mas o mecanismo exato de formação de mulita é ainda hoje controverso (FULRATH e PASK, 1976; LEE e IQBAL, 2001). Entretanto, este pico pode ser geralmente interpretado como a temperatura abaixo da qual não é possível a formação da fase mulita.

Os cristais de mulita derivados de aglomerados de caulim puro são poliedrais e são chamadas de mulita primária, pois se formam à baixa temperatura (ECE e NAKAGAWA, 2002). A mulita acicular alongada que se cristaliza a partir do líquido fundido rico em feldspato é denominada mulita secundária, pois se forma mais tarde no processo de queima. Há um terceiro tipo de mulita é detectada em porcelanas contendo alumina como carga, denominada mulita terciária. Esta se precipita a partir do líquido formado rico em alumina a partir da dissolução da carga de alumina, ocorrendo apenas em pequena quantidade. Aglomerados de pequenas partículas de caulim formam predominantemente mulita primária, enquanto aquelas regiões na quais as partículas de fluxo foram bem misturadas com o caulim ou onde o fluxo penetrou os aglomerados de caulim formam mulita secundária (LEE e IQBAL, 2001). A cinética de formação da mulita é bem descrita por Romero et al. (2006).

Fulrath e Pask (1976), citando outros autores, explicam as reações de formação de mulita postulando que há formação de uma fase intermediária conhecida como espinélio de sílica, não consistindo de alumina γ . As reações que formariam a mulita são: formação de metacaulinita a 500°C; decomposição da metacaulinita em espinélio de sílica e água a 925°C; formação de mulita tipo 1 (razão 1:1 entre sílica e alumina) e cristobalita a 1.100°C; formação de mulita tipo 2 (razão 2:3 entre sílica e alumina) e cristobalita acima de 1.200°C. Os cristalitos de mulita formados a partir do caulim podem apresentar orientações

preferenciais, dependendo da cristalinidade original e da orientação das placas de argila.

As partículas de quartzo ou sílica remanescentes são suscetíveis à reversão endotérmica e inversão exotérmica que ocorre acentuadamente a 573°C devido a uma transformação volumétrica. Uma pequena quantidade de cristobalita α poderia ser formada por adição de 40% em massa de quartzo a formulações de produtos cerâmicos convencionais. A cristobalita também pode ser cristalizada ou a partir da fase vítrea ou por conversão direta do quartzo. Nas formulações estudadas não foi adicionado quartzo ou sílica como matéria-prima; porém, foi identificado quartzo em todas as matérias-primas por difração de raios X destas, mas em pequena proporção; esta pequena quantidade resulta em inexistência de um pico nítido de transformação do quartzo nas curvas de DSC de todas as formulações estudadas (figuras 27 e 28), tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Também foi identificada, por difração de raios X, cristobalita e também cordierita em algumas formulações (figura 40).

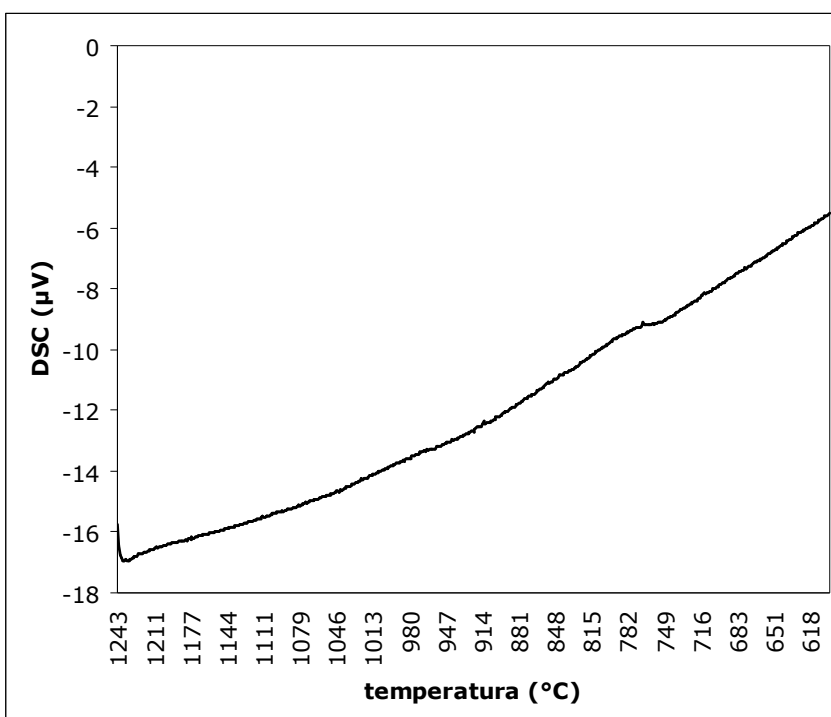


Figura 53. Calorimetria exploratória diferencial para a formulação F9, resfriamento

A partir de 1.120°C ocorre o início de um vale abrupto nos diagramas de análise térmica, em um amplo intervalo de temperaturas, representando o lento amolecimento dos feldspatos. É neste intervalo endotérmico durante aquecimento que ocorre formação de bolhas devida desgaseificação por formação de fase vítrea. A curva de resfriamento dos fluxos amolecidos (feldspatos sódico e potássico, além do talco) mostra uma razoável estabilidade do vidro formado (figura 53).

Os feldspatos, em geral, fundem a aproximadamente 1.100°C e o vidro resultante, que atua como um fluxo, faz com que as pequenas partículas de quartzo fundam com facilidade (TAI et al., 2002). Além disso, quanto maior o conteúdo de óxidos alcalinos menor será a viscosidade da fase vítrea. No sistema alumina-feldspato-caulim, a adição de feldspato diminui a temperatura de vitrificação dos corpos cerâmicos. Entretanto, uma baixa viscosidade devido a uma grande quantidade de feldspato pode induzir porosidade nos cerâmicos devida à evolução de gases durante a queima. A figura 54 mostra que a adição de uma grande quantidade de feldspato também aumenta o tamanho médio dos poros devida à baixa viscosidade da fase vítrea formada.

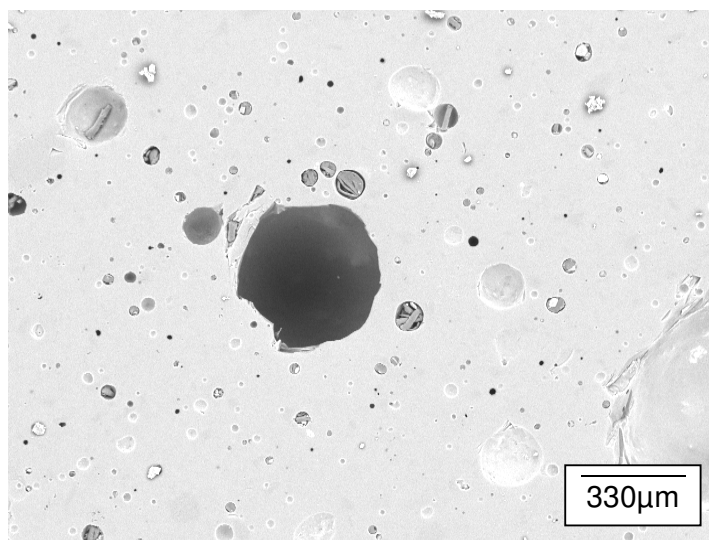


Figura 54. Micrografia da formulação F9 sinterizada a 750°C, resfriamento (MEV, aumento de 100×)

Sendo assim, mulita e vidro constituem a fase principal da porcelana formada, a qual também contém quartzo, cristobalita, tridimita e raramente coríndon (CHAUDHURI e SARKAR, 1995). A presença de óxidos alcalinos, como Na_2O e K_2O tornam possível a cristalização volumétrica da fase vítrea (KHATER, 2001). Alguns óxidos como o TiO_2 podem formar grandes cristais de mulita aciculares (CHAUDHURI e SARKAR, 1996; KAMSEU et al., 2006).

A alumina age com caráter anfótero para uma grande intervalo de composições em silicatos fundidos de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, isto é, o alumínio pode ocorrer na estrutura como formador ou modificador de rede; sendo assim, os íons Al^{+3} podem estar coordenando com quatro ou seis átomos (KHATER, 2001). O estado de coordenação depende do caráter alcalino do silicato a que pertence. Em vidros com uma grande razão molar RO/SiO_2 os íons Al^{+3} , sendo de coordenação tetraédrica, formam tetraedros do tipo $(\text{AlO}_4)^{-5}$ que penetram a rede vítrea e separam-se, formando uma forte rede tipo alumínio-silício-oxigênio. A formação destes grupos estruturais tão empacotados diminui a propensão à devitrificação. Isto pode explicar porque composições com menor quantidade de alumina e maior razão RO/SiO_2 são de difícil cristalização. Com o aumento na adição de feldspato à fase vítrea ocorre diminuição no conteúdo de alcalinos terrosos (neste caso, MgO) e acréscimo no conteúdo de alcalinos (K_2O e Na_2O). Conseqüentemente, espera-se um aumento na quantidade de Al^{+3} em coordenação tetraédrica. Isto estimula a formação de regiões muito viscosas causando separação de fases que agem como centros de nucleação. Assim, há maior probabilidade de cristalização com o aumento no conteúdo de feldspato (KHATER, 2001).

Uma surpresa neste trabalho foi a obtenção de cordierita, normalmente associada à cerâmicas formadas em elevadas temperaturas, acima de 1.350°C . Porém, a literatura reporta a obtenção de cordierita de baixa temperatura a partir de sistemas vítreos e vitrocerâmicos (PAVLOV et al., 1976; PAVLOV et al., 1978; VILA et al., 1998; DYATLOVA et al., 2000; TORRES e ALARCÓN, 2003). A cordierita é outra fase cristalina que contribui para o aumento da resistência – e no caso deste trabalho, a dureza – dos materiais cerâmicos.

5. CONCLUSÕES

Com relação ao desenvolvimento desta tese as seguintes conclusões podem ser observadas:

- O planejamento utilizado, com uso de variáveis independentes para transformação do espaço experimental não permitiu a análise dos modelos quadrático e cúbico, sendo utilizada a regressão linear múltipla. Também, devido à grande variação nos resultados algumas propriedades não puderam ser avaliadas estatisticamente, como a porosidade a 1.200°C, análise de fases a 1.100°C no aquecimento e a 750°C no resfriamento, e microdureza a 1.100°C.
- Com relação à temperatura de máxima densificação a presença de talco nas composições teve forte influência na redução da temperatura de sinterização das amostras devido à presença de magnésia. O óxido de magnésio atua, em conjunto com os elementos fundentes (soda e potassa), formando eutéticos que diminuindo a viscosidade do líquido formado e assim acelerando a sinterização por formação de fase líquida viscosa, reduzindo as temperaturas necessária para densificação do sistema.
- Há uma grande variação na porosidade das amostras de todas as composições, o que não permitiu a análise estatística desta propriedade a 1.200°C; no resfriamento, a 750°C, o talco causa grande aumento da porosidade pela efeito do óxido de magnésio. O tipo de fluxo utilizado, neste caso talco, causa desgaseificação durante seu aquecimento saturando o líquido formado com gases, principalmente grupos OH, que geram bolhas, processo facilitado pela baixa viscosidade do líquido formado devido justamente à presença do próprio fluxo (óxido de magnésio). Apesar de a 1.200°C a análise estatística não ter sido realizada devido à grande variação dos resultados obtidos, é nesta máxima temperatura que ocorre a saturação do líquido com gases provenientes da decomposição do talco. A 750°C, resfriamento, as bolhas formadas são solidificadas, formando os poros observados. O aumento de porosidade observado de 1.200°C no aquecimento

a 750°C no resfriamento não foi estatisticamente determinado, podendo estar relacionado ou à grande variabilidade dos resultados obtidos, o que pode ser verificado pelos desvios padrão, ou por coalescência dos poros entre estas temperaturas, hipótese menos provável.

- Quanto às fases cristalinas formadas, a 900°C quartzo, talco e albita permanecem inalterados; o ortoclásio presente é transformado em microclínio, e a estrutura da caulinita é totalmente destruída; nesta temperatura, o caulim apresenta grande efeito na formação de microclínio. A 1.100°C há ainda presença de quartzo; a albita e o microclínio convertem-se para anortoclásio, há início de formação de mulita em algumas composições e também de cordierita; não foi possível realizar a análise estatística nesta temperatura devido à grande variação dos resultados. A 1.200°C a mulita e a cordierita consolidam-se como fases cristalinas, o quartzo permanece e começa a precipitação de cristobalita a partir da fase vítrea presente; há forte influência do caulim na formação de mulita e cristobalita e do talco na formação de cordierita; para composições intermediárias entre caulim, feldspatos e talco a fase majoritária é quartzo, provavelmente dissolvido no vidro formada, mas a análise estatística está comprometida pela baixa significância dos resultados. No resfriamento a 750°C há pouca alteração; provavelmente há maior crescimento da cristobalita a partir do vidro que resfria, mas não foi realizada a quantificação das fases formadas; nesta temperatura a análise estatística não é significativa.
- Quanto ao comportamento das amostras, determinado pela microdureza Vickers, percebe-se que a 900°C há um aumento da dureza em função da presença de albita, provavelmente devido ao início de formação de fase vítrea que este mineral promove em temperatura tão baixa, aumentando a resistência da porcelana obtida. A 1.100°C não houve significância estatística para os resultados obtidos. A 1.200°C há forte influência do talco na dureza medida das amostras; o talco promove a cristalização de mulita e cordierita, todas fases de elevada resistência mecânica, o que justifica a elevada dureza encontrada para as formulações com maior quantidade deste mineral. Finalmente, o resfriamento a 750°C há a consolidação das fases cristalinas formadas anteriormente, e o aumento da dureza provavelmente deve-se ao

crescimento dos cristais de mulita e quartzo a partir do vidro formado. Deve-se salientar que a resistência mecânica dos cerâmicos é muito influenciada pela porosidade presente.

- A evolução microestrutural das porcelanas é função da sua composição inicial em termos dos óxidos presentes nos minerais de partida. O caulim decompõem-se para formar mulita primária. O quartzo presente nas matérias-primas permanece como fase isolada, mas também é dissolvido no vidro que se forma em função do amolecimento e fusão dos materiais fundentes presentes. O ortoclásio transforma-se em microclínio, e em temperaturas mais elevadas, próximas a 1.100°C , em conjunto com a albita forma anortoclásio, uma fase transitória. Ambos os feldspatos formam vidro, que é de baixa viscosidade quando o talco está presente. Este mineral apresenta várias características quando em proporções mais elevadas: tem forte influência na sinterização das porcelanas, forma fases cristalinas de elevada resistência como cordierita, mas também promove um aumento da porosidade devido justamente à baixa viscosidade do líquido formado. As principais fases cristalizam-se justamente a partir do líquido que se forma em função da presença dos feldspatos e do talco: mulita secundária, cristobalita, cordierita, sendo que o quartzo também é dissolvido neste líquido.

5.1 Sugestões para futuros trabalhos

A quantificação das fases cristalinas e não cristalinas seria uma ferramenta poderosa na avaliação da evolução microestrutural do sistema. Outra análise que poderia ser conduzida seria a avaliação do efeito do tempo, não só da temperatura, na cinética de evolução das fases formadas. Também o estudo das fases formadas *in loco*, com a técnica de difração de raios X acoplada a um microscópio eletrônico de varredura, permitiria a análise da formação de fases em regiões específicas da amostra. Finalmente, técnicas como XPS, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, permitiria a análise da evolução da microestrutura em função do estado químico das espécies, o que

auxiliaria na compreensão do porquê da formação de estruturas como o microclínio, o anortoclásio e a cordierita, no caso desta tese.

REFERÊNCIAS

Abadir, M.F.; Sallam, E.H.; Bakr, I.M. Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials. *Ceramics International*, n28, p303-310, 2002.

Amigó, J.M.; Clausell, J.V.; Esteve, V.; Delgado, J.M.; Reventós, M.M.; Ochando, L.E.; Debaerdemaeker, T.; Martí, F. X-ray powder diffraction phase analysis and thermo mechanical properties of silica and alumina porcelains. *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, i.1, p.75-81, 2004.

Amorós, J.L.; Barba, A.; Beltrán, V. Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, 1994.

Anthony, J.W. et al. *Handbook of mineralogy*. v.2. Tucson: Mineral Data Publishing, 1997.

Anusavice, K.J.; Shen, C.; Vermost, B.; Chow, B. Strengthening of porcelain by ion exchange subsequent to thermal tempering. *Dental Materials*, n8, p149-152, 1992.

Barak, P. e Nater, E.A. The virtual museum of minerals and molecules. University of Wisconsin-Madison, 2003. Disponível em http://www.soils.wisc.edu/virtual_museum/. Acessado em 25 de julho de 2006.

Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995.

Bonfatti, L.; Fabbri, B.; Landi, C.; Troiani, U. Contribution to a different approach in the characterization of clay materials for tiles. *International Ceramics Journal*, p17-24, 1994.

Bragança, S.R.; Bergmann, C.P. A view of whitewares mechanical strength and microstructure. *Ceramics International*, n29, p801-806, 2003.

Bragança, S.R.; Bergmann, C.P.; Hübner, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, em impressão, 2006.

Bribiesca, S.; Equihua, R.; Villaseñor, L. Photoacoustic thermal characterization of electrical porcelains: effect of alumina additions on thermal diffusivity and elastic constants. *Journal of the European Ceramic Society*, n19, p1979-1985, 1999.

Carty, W.M.; Senapati, U. Porcelain: raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, v81, n1, p3-20, 1998.

Chaudhuri, S.P.; Sarkar, P. Constitution of porcelain before and after heat treatment: mineralogical composition. *Journal of the European Ceramic Society*, n15, p1031-1035, 1995.

Chaudhuri, S.P.; Sarkar, P. Constitution of porcelain before and after heat treatment: aspect ratio and size distribution of mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, n16, p851-855, 1996.

Cheng, H.S.; Zhang, Z.Q.; Xia, H.N.; Jiang, J.C.; Yang, F.J. Non-destructive analysis and appraisal of ancient Chinese porcelain by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n190, p488-491, 2002.

Cheung, K.C.; Darvell, B.W. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. *Dental Materials*, n18, p163-173, 2002.

Chiang, Y.M.; Birnie III, D.P.; Kingery, W.D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering*. New York: John Willey, 1997.

Chinelatto, A.L.; Souza, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura. *Cerâmica*, v.50, n.313, p.62-68, 2004.

Cornell, J.A. Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data. New York: John Willey and Sons, 1981.

Das, S.K.; Dana, K. Differences in densification behavior of K and Na feldspar containing porcelain bodies. *Thermochimica Acta*, v406, n1-2, p199-206, 2003.

Davidge, R.W. Mechanical behavior of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.

Doherty, J. Porcelain. University of Pennsylvania Press, 2002. 112p.

Dondi, M.; Fabbri, B.; Manfredini, T.; Pellacani, G.C. Microstructure and mechanical properties of porcelainized stoneware tiles. *Fourth Euro-Ceramics*, v11, p319-326, 1995.

Dyatlova, E.M.; Minenkova, G.Ya.; Kolontaeva, T.V. Intensification of sintering of mullite-cordierite ceramics using mineralizers. *Glass and Ceramics*, v.57, n.11-12, p.427-430, 2000.

Ece, O.I.; Nakagawa, Z. Bending Strength of porcelains. *Ceramics International*, n28, p131-140, 2002.

Emiliani, T.; Emiliani, E. Tecnologia dei processi ceramici. Faenza: Ceramurgica s.r.l., 1982.

Escardino, A. Kinetic model for crystallization in white ceramic glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, v84, n1, p23-28, 2001.

Escardino, A.; Amoros, J.L.; Gozalbo, A.; Orts, M.J.; Moreno A. Gahnite devitrification in ceramic frits: mechanism and process kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, v83, n12, p2938-2944, 2000.

Falk, L.K.L. Electron spectroscopic imaging and fine probe EDX analysis of liquid phase sintered ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, n18, p2263-2279, 1998.

Fiori, C.; Fabbri, B.; Ravaglioli, A. *Materie prime ceramiche*. Faenza: Faenza Editrice S.p.A., v1., 1989.

Fulrath, R.M.; Pask, J.A. *Ceramic microstructures: their analysis, significance and production*. 2nd edition. Huntington: Robert E. Krieger Publishing Company, 1976.

Gavrilov, K.L.; Bennison, S.J.; Mikeska, K.R.; Levi-Setti, R. Grain boundary chemistry of alumina by high resolution imaging SIMS. *Acta Materialia*, v47, n15, p4031-4039, 1999.

Gennaro, R.; Cappelletti, P.; Cerri, G.; Gennaro, M.; Dondi et al., M.; Guarini, G.; Langella, A.; Naimo, D. Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, n23, p2237-2245, 2003.

Göksu, H.Y.; Wieser, A.; Stoneham, D.; Bailiff, I.K.; Figel, M. EPR, OSL, TL and spectral studies of porcelain. *Appl. Radiat. Isot.*, v47, n11/12, p1369-1374, 1996.

Hench, L.L.; Gould, R.W. *Characterization of ceramics*. New York: Marcel Dekker, 1971.

Höche, T.; Habelitz, S.; Avramov, I. Crystal morphology engineering in SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-Na₂O-F⁻ mica glass-ceramics. *Acta Materialia*, v47, n3, p735-744, 1999.

Iler, R.K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: John Wiley and Sons, 1979.

Iqbal, Y.; Lee, W.E. Fired porcelain microstructures revisited. *Journal of the American Ceramic Society*, v82, n12, p3584-3674, 1999.

Iqbal, Y.; Lee, W.E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, v83, n12, p3121-3127, 2000.

Kamseu, E.; Leonelli, C.; Boccaccini, D.N.; Veronesi, P.; Miselli, P.; Pellacani, G.; Chinje Melo, U. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. *Ceramics International*, em impressão, 2006.

Karasu, B.; Çaki, M.; Turan, S. The development and characterization of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains. *Journal of the European Ceramic Society*, n20, p2225-2231, 2000.

Karasu, B.; Çaki, M.; Yeşilbaş, Y.G. The effect of albite wastes on glaze properties and microstructure of soft porcelain zinc crystal glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, n21, p1131-1138, 2001.

Kelun, C. *Chinese Porcelain: Art, Elegance, and Appreciation*. San Francisco: Long River Press, 2003. 86p.

Khater, G.A. Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . *Ceramics International*, n27, p661-668, 2001.

Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. *Introduction to ceramics*. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1976.

Kleebe, H.J.; Braue, w.; Schmidt, H.; Pezzotti, G.; Ziegler, G. Transmission electron microscopy of microstructures in ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, n16, p339-351, 1996.

Klein, C.; Hurlbut Jr., C.S. *Manual of mineral science*. 22nd edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

Klingsberg, C. *The physics and chemistry of ceramics*. New York: Gordon and Breach, 1963.

Knott, J.F. Fundamentals of fracture mechanics. London: Butterworths, 1979.

Kong, L.B.; Zhang, T.S.; Ma, J.; Boey, F. Some main group oxides on mullite phase formation and microstructure evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, n359, p292-299, 2003.

Lee, W.E.; Iqbal, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, n21, p2583-2586, 2001.

Leung, P.L.; Yang, B. Thermoluminescence and X-ray diffraction studies on sliced ancient porcelain samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n155, p452-458, 1999.

Levin, E.M.; Robbins, C.R.; Macmurdie, H.F. Phase diagrams for ceramists. 3rd edition. Columbus: The American Ceramic Society, 1974.

Lim, L.C.; Wong, P.M.; Jan, M. Microstructural evolution during sintering of near-monosized agglomerate-free submicron alumina powder compacts. *Acta Materialia*, n48, p2263-2275, 2000.

Lin, E.K.; Yu, Y.C.; Wang, C.W.; Liu, T.Y.; Wu, C.M.; Chen, K.M.; Lin, S.S. PIXE analysis of ancient Chinese Changsha porcelain. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n150, p581-585, 1999.

Maity, S.; Sarkar, B.K. Phase analysis and role of microstructure in the development of high strength porcelains. *Ceramics International*, n24, p259-264, 1998.

Marfunin, A.S. (editor). *Advanced mineralogy*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

Matteucci, F.; Dondi et al., M.; Gaurini, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, n28, p873-880, 2002.

Mizuno, M. Microstructure, microchemistry and flexural strength of mullite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v74, n12, p3017-3022, 1991.

Mizuno, M.; Saito, H. Preparation of highly pure fine mullite powder. *Journal of the American Ceramic Society*, v72, n3, p377-382, 1989.

Montgomery, D.C.; Peck, E.A. Introduction to linear regression analysis. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 1992.

Moore, D.M.; Reynolds Jr., R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York: Oxford University Press Inc., 1989.

Moya, E.G.; Moya, F. Contribution to the analysis of penetration curves for slightly soluble elements: Bulk and grain boundary diffusion. *Acta Metallurgica*, v.34, n.1, p.73-78, 1986.

Mukhopadhyay, T.K.; Das, M.; Ghosh, S.; Chakrabarti, S.; Ghatak, S. Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay. *Ceramics International*, n29, p587-597, 2003.

Mustafa, E.; Khalil, N.; Gamal, A. Sintering and microstructure of spinel-forsterite bodies. *Ceramics International*, n28, p663-667, 2002.

Mustafa, E.A.A. Fluorophlogopite porcelain based on talc-feldspar mixture. *Ceramics International*, n27, p9-14, 2001.

Nosbusch, H; Mitchell, I.V. Clay-based materials for the ceramics industry. London: Elsevier Applied Science, 1988.

Nunes, D.B. Rotina para otimização experimental de misturas. Porto Alegre: dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

Ong, J.L.; Farley, D.W.; Norling, B.K. Quantification of leucite concentration using X ray diffraction. *Dental Materials*, n16, p20-25, 2000.

Owen, J.V.; Barkla, R. Compositional characteristics of 18th century Derby porcelains: recipe changes, phase transformations and melt fertility. *Journal of Archaeological Science*, n24, p127-140, 1997.

Pasa, G.S. Método de otimização de formulações. Porto Alegre: dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.

Pavlov, V.F.; Alekseeva, L.L.; Mitrokhin, V.S. Study of the process of formation of cordierite from low-temperature masses under high-speed firing. *Glass and Ceramics*, v.33, n.9, p.570-573, 1976.

Pavlov, V.F.; Alekseeva, L.L.; Mitrokhin, V.S. Study of the process of formation of cordierite from low-temperature masses under high-speed firing. *Glass and Ceramics*, v.33, n.9, p.570-573, 1976.

Pavlov, V.F.; Nemchenok, Z.O.; Mitrokhin, V.S. Synthesis of cordierite from low-temperature masses based on magnesium-containing materials. *Glass and Ceramics*, v.35, n.1, p.31-36, 1978.

Post, E.; Winkler, S. Thermal analysis for ceramic materials. *Netzsch Industrial Applications*, v6, 1993.

Potter, A.R.; Austin, J.C.; Ormerod, R.M.; Haycock, P.W.; Heywood, B.R.; George, S.D. X-ray images of defect formation in porcelain ceramics during drying. *NDT&E International*, n36, p77-83, 2003.

Prado, M.O.; Ferreira, E.B.; Zanotto, E.D. Sintering kinetics of crystallizing glass particles. A review. USA: Proceedings of 106th Annual Meeting of the ACerS, 2004.

Quinn, J.B.; Lloyd, I.K. Comparison of methods to determine the fracture toughness of three glass-ceramics at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, v83, n12, p3070-3076, 2000.

Ranogajec, J.; Živanović, B.; Aleksić, M. Activation of the sintering process of a quartz electrical porcelain body. *Ceramics International*, n16, p259-262, 1990.

Rasmussen, S.T.; Ngaji-Okumu, W.; Boenke, K.; O'Brien, W.J. Optimum particle size distribution for reduced sintering shrinkage of a dental porcelain. *Dental Materials*, n13, p43-50, 1997.

Reed, J. Introduction to the principles of ceramic processing. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1995.

Rhee, Y.W.; Kim, H.W.; Deng, Y.; Lawn, B.R. Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: a simple predictive index. *Journal of the American Ceramic Society*, v84, n3, p561-565, 2001.

Richerson, D.W. Modern ceramic engineering. 2nd edition. New York: Marcel Dekker Inc., 1992.

Romero, M.; Martín-Márquez, J.; Rincón, J.Ma. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, n.26, p.1647-1652, 2006.

Sánchez, E.; García, J.; Sanz, V.; Ochandio, E. Raw material selection criteria for the production of floor and wall tiles. *T.B.I.*, v6, n4, p15-21, 1990.

Schabbach, L.C. Formulação de fritas cerâmicas utilizando projeto de misturas. Florianópolis: dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

Souza Santos, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, v1, 1992.

Štubňa, I.; Kozík, T.; Hanic, F. Young's modulus and mechanical strength of porcelain at the firing in the cooling stage. *Ceramics International*, n18, p353-354, 1992.

Tai, W.P.; Kimura, K.; Jinnai, K. A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, n22, p463-470, 2002.

Tai, W.P.; Kimura, K.; Jinnai, K. Processing of lightweight, high-strength porcelains using an alumina cement to replace feldspars and clays. *Journal of the American Ceramic Society*, v83, n7, p1658-1662, 2000.

Thümmeler, F.; Oberacker, R. *Introduction to powder metallurgy*. Cambridge: The Institute of Materials, 1993.

Torres, F. J. and Alarcón, J., Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. *J. Eur.Ceram. Soc.*, n.23, v.6, p.817-823, 2003.

Tucci, A.; Esposito, L.; Rastelli, E.; Palmonari, C.; Rambaldi, E. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society*, v24, n1, p83-92, 2004.

Uda, M; Kanno, H; Mukoyama, T. Preliminary report on porcelain in Meissen and Arita. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n150, p597-600, 1999.

Van Noort, R. *Introduction to dental materials*. 2nd ed. Mosby, 2002. 312p.

Vila, J.; Valentín, C.; Muñoz, M.C.; Sales, M.; Alarcón, J. Cristalización de cordierita en vidrios derivados del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: influencia de la composición del vidrio. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* V, n.38, p.390-396, 1998.

Wachtman, J.B. Mechanical properties of ceramics. New York: John Wiley and Sons, 1996.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)