UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Caracterização de Matérias-Primas Regionais e Desenvolvimento de Formulações de Massas Cerâmicas para Porcelanato

PEDRO ALIGHIERY SILVA DE ARAÚJO

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Co-orientador: Prof. D.Sc. Eng. Carlos Alberto Paskocimas

Natal/RN
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

PEDRO ALIGHIERY SILVA DE ARAÚJO

CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REGIONAIS E DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

como parte dos requisitos para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento
Co-orientador: Prof. D.Sc. Eng. Carlos Alberto Paskocimas

Natal/RN
2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Araújo, Pedro Alighiery Silva de.
Caracterização de matérias-primas regionais e desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas para porcelanato / Pedro Alighiery Silva de Araújo. – Natal, RN, 2009.
105 f.

Orientador: Rubens Maribondo do Nascimento.
Co-orientador: Carlos Alberto Paskocimas.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Porcelanato – Dissertação. 2. Porcelanato – Caracterização – Dissertação. 3. Formulação de massa – Dissertação. 4. Matérias-primas – Dissertação. I. Nascimento, Rubens Maribondo do. II. Paskocimas, Carlos Alberto. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM CDU 666.5(043.3)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS REGIONAIS E DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE MASSAS CERÂMICAS PARA PORCELANATO

PEDRO ALIGHIERY SILVA DE ARAÚJO

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada sua forma final.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento – UFRN
Orientador

_____

Prof. D.Sc. Eng. Carlos Alberto Paskocimas – UFRN
Co-orientador

_____

Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra – UFRN
Examinador Interno

_____

Prof. Ph.D. Antonio Eduardo Martinelli – UFRN
Examinador Interno

_____

Prof. Dr. Jair Silveira – UFPB
Examinador Externo

Dedico este trabalho principalmente à Deus, minha base e fonte de inspiração; meus pais, Deberth e Ilná, que sempre lutaram para que seus filhos pudessem ter uma das maiores heranças que se pode deixar, o estudo; meus irmãos, Deberth Filho e Déborah, pelo apoio e confiança em mim depositados e a minha querida Lucemir que durante muitos anos vem participando da minha vida compartilhando alegria, amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS, pois é a ele que devo todas as conquistas, vitórias, alegria e satisfação de chegar onde cheguei e de me permitir seguir adiante;

À MINHA MÃE, MEU PAI E MEUS IRMÃOS, que mesmo diante dos obstáculos impostos pela vida continuaram firmes, como sempre, sendo exemplo de força, paz, fé, alegria e amor, mesmo a eterna gratidão não conseguiria expressar todo meu amor que sinto por vocês;

À LUCEMIR ROCHA que constantemente esteve ao meu lado, e assim merece todo meu agradecimento neste dia que também é dela, por ter contribuído, com seu sorriso, para a felicidade que hoje contemplo;

AOS FAMILIARES, avós e avôs (em memória), tios e tias, primas e primos, que participaram do meu desenvolvimento e me apoiaram no caminho trilhado;

AOS COLEGAS DO LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, Beatriz Cela, Graziele Lopes, Janiara Ferreira, Jaquelígia Brito, João Moreno, José Carlos, Kim Medeiros, Laurênia Martins, Marcio Thompson, Rannier Marques, Rosanne de Lima, Wagner Araújo e aos demais. Em especial aos colegas de moradia, “irmãos”, Daniel Araújo, Eudes Araújo, Felipe Formiga e Jean Carlos, com os quais tive o privilégio de trabalhar e conviver por alguns anos;

AO PROFESSOR DR. RUBENS MARIBONDO DO NASCIMENTO pelo incentivo e apoio neste novo desafio e, principalmente, pela orientação, habilidade e paciência em transmitir seus conhecimentos que muito me beneficiaram neste presente trabalho e em tantos outros desenvolvidos ao longo dos anos;

AO PROFESSOR CARLOS ALBERTO PASKOCIMAS pela co-orientação, com valiosas informações técnicas e estímulo para a realização deste trabalho;

À RICARDO DUTRA, pessoa extremamente importante na realização deste e de outros estudos, agradeço-lhe pelas idéias e paciência oferecidas, pois sem ele o número de barreiras teria crescido exponencialmente;

AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA – PPgEM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelas condições oferecidas durante o Mestrado, como também pelo apoio nas participações nos congressos.

Por fim, gostaria de agradecer À COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR – CAPES pelo auxílio financeiro durante toda a realização deste trabalho.

"Feliz aquele que transfere o que sabe, e aprende o que ensina"

(Cora Coralina)

RESUMO

Inicialmente concentrada em alguns pólos de produção nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, a indústria de cerâmica para revestimento ampliou-se na década de 80, com um processo de desconcentração industrial e pulverização regional. A competitividade nos mercados consumidores interno e externo de revestimento cerâmico tem obrigado as indústrias a investir em produtos cada vez mais sofisticados, seja no "*design*" ou na tecnologia, mas, principalmente, nas suas propriedades finais. Dentre os diversos tipos de revestimento cerâmico, o porcelanato tem se destacado devido ao seu processo de produção tecnológico e excelentes características técnicas. O porcelanato é atualmente o material para revestimentos que apresenta as melhores características técnicas e estéticas quando comparado com os demais materiais cerâmicos encontradas no mercado. A composição química e demais características das matérias-primas assume uma importância fundamental que deve ser aliada às características inerentes ao processo de fabricação, essencialmente aqueles relacionados com o ciclo de queima. Este trabalho teve como finalidade desenvolver formulações de massa cerâmica para produção de porcelanato sem vidrado, pertencente ao grupo BIa (teor de absorção de água ≤ 0,5%) e com resistência mecânica superior a 35 MPa a partir das matérias-primas caracterizadas. As matérias-primas cerâmicas selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho (argila A1, argila A2, caulim, feldspato, talco e quartzo) foram submetidas aos seguintes ensaios: fluorescência de raios X – determinação da análise química; difração de raios X – análise das fases mineralógicas; granulometria a laser – distribuição do tamanho de partículas; e análise térmica diferencial – comportamento térmico. Foram realizados ensaios de absorção de água, retração linear de queima, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Os resultados obtidos evidenciaram que as formulações que contêm a argila A1 e o talco em sua composição foram eficazes para a produção de porcelanato mantendo suas características tecnológicas dentro dos intervalos de variação desejadas pelas Normas da ABNT.

Palavras-chave: porcelanato, caracterização, formulação de massa, matérias-primas.

ABSTRACT

Initially concentrated in some poles at the South and Southeast regions of Brazil, the ceramic tiles industry became wide during the 80's decade, with a disconcentration industrial and regional pulverization. The competitiveness in the ceramic tiles' internal and external consumers markets, it has debtor the industries to invest in sophisticated products each time more, either in "design" or the technology, but, mainly, in its final properties. Amongst the diverse types of ceramic coating, the porcelanato if has detached had to its process of technological production and excellent characteristics techniques. The Porcelanato is currently the material for coatings that presents the best technical and aesthetic features when compared with others ceramics found on the market. The chemical composition and the others raw materials characteristics have an importance that must to be ally to the inherent characteristics of fabrication process, essentially those related to the cycle of burning. This work had as purpose to develop formularizations of ceramic mass for production of porcelanato without glass coating, pertaining to the group BIa (text of absorption of water ≤ 0.5%) and with resistance superior mechanics 35MPa from raw materials characterized. The ceramic raw materials selected to the development of this study (A1 and A2 clays, feldspate, talc and quartz) were submitted to the following tests: X-ray fluorescence - chemical analysis determination; X-ray diffraction - Analysis of the stages mineralogics; Laser granulometry - size distribution of particles; and Differential thermal analysis - thermal behavior. Were performed tests of absorption of water, lineal retraction of it burns, apparent specific mass and rupture tension the flexing. The results had evidenced that the formularizations that had the A1 clay and talc on its composition were efficient for the porcelanato production remaining their technological characteristics inside of the intervals of variation desired by the Norms of the ABNT.

Keywords: porcelaintile, characterization, formulation of mass, raw materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Produção brasileira de revestimentos cerâmicos	22
Figura 2.2	Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno	22
Figura 2.3	Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado externo	22
Figura 2.4	Tipos de produto produzidos nacionalmente	25
Figura 2.5	Processo de fabricação	26
Figura 2.6	Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico	27
Figura 2.7	Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico	27
Figura 2.8	Maiores exportadores de revestimento cerâmico	28
Figura 2.9	Participação brasileira nas importações norte-americanas	29
Figura 2.10	Distribuição regional da capacidade instalada de cerâmica de revestimentos	30
Figura 2.11	Destino das exportações brasileiras	31
Figura 2.12	Tipos de formatos de porcelanato	31
Figura 2.13	Porcelanato aplicado em pisos e paredes	32
Figura 2.14	Emprego do porcelanato em ambientes comerciais e residencial	33
Figura 2.15	Diagrama ternário dos produtos de cerâmica de revestimento	43
Figura 2.16	Feldspato potássico – Ortoclásio	46
Figura 2.17	Feldspato sódico – Albita	46
Figura 2.18	Quartzo	47
Figura 2.19	Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo	48
Figura 2.20	Moinho de bolas	49
Figura 2.21	Atomizador	51
Figura 2.22	Prensa hidráulica	52
Figura 2.23	Fornos a rolo	54
Figura 2.24	Fluxograma dos processos de monoqueima, via úmida e via seca	55
Figura 2.25	Representação esquemática do processo de fabricação do porcelanato	56
Figura 2.26	Disposição inicial dos poros após preenchimento do molde	58
Figura 2.27	Representação do ciclo de queima para porcelanato	59
Figura 3.1	Fluxograma do procedimento experimental adotada	61
Figura 3.2	Matérias-primas estudadas para produção de porcelanato	63
Figura 3.3	Moinho de bolas utilizado no processo de produção do porcelanato	66

Figura 3.4	Prensa hidráulica utilizada no processo de conformação de amostras	67
Figura 3.5	Forno elétrico e ciclo térmico utilizado na produção do porcelanato	68
Figura 4.1	Análise mineralógica por difração de raios X da argila A1	74
Figura 4.2	Análise mineralógica por difração de raios X da argila A2	74
Figura 4.3	Análise mineralógica por difração de raios X do caulim	75
Figura 4.4	Análise mineralógica por difração de raios X do feldspato	76
Figura 4.5	Análise mineralógica por difração de raios X do talco	77
Figura 4.6	Análise mineralógica por difração de raios X do quartzo	77
Figura 4.7	Granulometria da argila A1	80
Figura 4.8	Granulometria da argila A2	80
Figura 4.9	Granulometria do caulim	81
Figura 4.10	Granulometria do feldspato	81
Figura 4.11	Granulometria do quartzo	82
Figura 4.12	Granulometria do talco	83
Figura 4.13	Análise térmica da argila A1	85
Figura 4.14	Análise térmica da argila A2	85
Figura 4.15	Análise térmica do caulim	86
Figura 4.16	Análise térmica do feldspato, quartzo e talco	86
Figura 4.17	Curva de gresificação para formulação 1	88
Figura 4.18	Curva de gresificação para formulação 3	89
Figura 4.19	Curva de gresificação para formulação 5	89
Figura 4.20	Massa específica aparente para as formulações 1, 3 e 5	91
Figura 4.21	Tensão de ruptura à flexão para as formulações 1, 3 e 5	92
Figura 4.22	Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da mistura 1 sinterizado a 1230°C, atacada com HF	93
Figura 4.23	Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da mistura 3 sinterizado a 1230°C, atacada com HF	93
Figura 4.24	Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da mistura 5 sinterizado a 1230°C, atacada com HF	94
Figura 4.25	Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da mistura 3 sinterizado a 1210°C e 1230°C, atacada com HF	95
Figura 4.26	Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da mistura 5 sinterizado a 1210°C e 1230°C, atacada com HF	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Quantidade de empresas e participação de mercado no Brasil	26
Tabela 2.2	Classificação das placas cerâmicas segundo as denominações tipológicas	34
Tabela 2.3	Classificação das placas cerâmicas segundo a norma UNI EN87	35
Tabela 2.4	Normas Européias UNI EN aplicáveis ao porcelanato	36
Tabela 2.5	Placas cerâmicas do grupo BI –Propriedades físicas (EN 98).	37
Tabela 2.6	A norma ASTM ANSI A 137.1 – 1980, classificação das placas cerâmicas com base na absorção de água.	38
Tabela 2.7	Confronto entre os requisitos tecnológicos previstos pelas normas EN 176 e ISO 13006-BIa.	39
Tabela 2.8	Composição química de matérias-primas empregadas na produção de porcelanato.	43
Tabela 3.1	Matérias-primas utilizadas nas formulações cerâmicas estudadas	62
Tabela 3.2	Formulação de massa cerâmica para produção de porcelanato	63
Tabela 4.1	Análise química semi-quantitativa das matérias-primas	72
Tabela 4.2	Análise racional das matérias-primas (% em peso)	78
Tabela 4.3	Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas	79
Tabela 4.4	Resumo da distribuição granulométrica das matérias-primas estudadas	83
Tabela 4.5	Propriedades tecnológicas pós queima das 6 formulações estudadas	87

ABREVIATURAS

AA	Absorção de água
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Análise granulométrica
AR	Análise Racional
ATD	Análise térmica diferencial
CP	Corpos-de-prova
CTGÁS	Centro de Tecnologias do Gás
DRX	Difração de raios X
EDX	Espectroscopia de florescência de raios X
ENDO	Endotérmico
EXO	Exotérmico
FRX	Fluorescência de raios X
ICDD	Internacional Centre for Difraction Data
ISO	International Standard Organization
LIMEV	Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira Registrada
NEPGN	Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural
NNLS	Nonnegative Least Squares
PF	Perda de massa ao fogo
RL	Retração linear
TRF	Tensão de Ruptura à Flexão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
2.1 Panorama da cerâmica de revestimento no Brasil e no mundo 21
2.2 Aspectos e características mercadológicas 25
2.2.1 Formatos 31
2.3 Porcelanato 32
2.3.1 Características técnicas do porcelanato 35
2.3.1.1 As normas européias CEN EM 35
2.3.1.2 As normas internacionais 37
2.3.1.3 Principais requisitos e comportamentos do porcelanato 39
2.3.2 Matérias-primas básicas para produção do porcelanato 42
2.3.2.1 Argila 43
2.3.2.2 Caulim 45
2.3.2.3 Feldspato 45
2.3.2.4 Quartzo 46
2.3.2.5 Talco 48
2.3.3 Processo de fabricação 48
2.3.3.1 Etapa de preparação da massa 49
2.3.3.2 Etapa de conformação 51
2.3.3.3 Etapa de queima 53
2.3.4 Parâmetros tecnológicos fundamentais 57
2.3.4.1 Grau de moagem 57
2.3.4.2 Granulometria da massa cerâmica prensada 57
2.3.4.3 Ciclo de queima 58
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 61
3.1 Massas cerâmicas estudadas 62
3.2 Caracterização das matérias-primas 63
3.2.1 Análise química por fluorescência de raios X 63
3.2.2 Análise mineralógica por difração de raios X 64
3.2.3 Análise Racional 64
3.2.4 Análise Granulométrica 65
3.2.5 Análise Térmica Diferencial 65
3.3 Moagem 66
3.4 Conformação por prensagem 66
3.5 Queima 67
3.6 Caracterização do produto queimado 68
3.6.1 Retração Linear de queima (RLq) 68
3.6.2 Absorção de Água (AA) 69
3.6.3 Massa Específica Aparente (MEA) 69
3.6.4 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) 69
3.6.5 Curva de Gresificação 70
3.6.6 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 70

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 72
4.1 Caracterização das Matérias-Primas 72
4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X 72
4.1.2 Análise mineralógica por difração de raios X 74
4.1.3 Análise Racional 78
4.1.4 Análise granulométrica 78
4.1.5 Análise Térmica Diferencial 84
4.2 Caracterização do produto queimado 86
4.2.1 Curva de Gresificação 88
4.2.2 Massa específica aparente 90
4.2.3 Tensão de ruptura à flexão 91
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura 92
5 CONCLUSÕES 98
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 99
REFERÊNCIAS 100

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Inicialmente concentrada em alguns pólos de produção nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, a indústria de cerâmica para revestimento ampliou-se na década de 80, com um processo de desconcentração industrial e pulverização regional, elevando para 119 o número de empresas produtoras de cerâmica para revestimentos. No entanto, o setor vem sofrendo oscilações de mercado desde o início da década de 80. Com a crise da dívida externa, o Brasil enfrentou fortes problemas na sua produção, em vista da retração do mercado da construção civil, e somente em 1992 atingiu um nível de produção comparável ao de 1989, beneficiando-se dos efeitos positivos do Plano Real (ANFACER, 2006; SILVA, 2005).

Diante desse quadro, o setor iniciou, já nos anos 80, e aprofundou nos anos 90, seu processo de reestruturação, com modernização e adaptação das empresas e com investimentos em equipamentos modernos, novas tecnologias e novos métodos de gestão, bem como em formação e aperfeiçoamento de pessoal, além do desenvolvimento dos chamados "novos produtos cerâmicos" (ANFACER, 2006).

Ademais, as exportações exigiram das empresas níveis de qualidade internacional e um grande esforço do setor na direção da certificação de seus produtos, pois o câmbio já não era mais favorável às exportações. A maior parte das indústrias de cerâmicas para revestimentos buscou a certificação segundo as normas da ISO 9000. Os métodos de produção são modernos, com um parque de máquinas de alto nível tecnológico e um razoável nível de qualificação da mão-de-obra (RINCÓN, 2001).

Com constantes investimentos e grande participação do setor em feiras internacionais, as vendas de revestimentos cerâmicos para o exterior, em 2009, devem ter um incremento de aproximadamente 13 % e o faturamento deve crescer 11 %, atingindo US$ 434,59 milhões segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (ANFACER).

O Brasil, hoje, é um grande produtor de revestimento cerâmico. A cada dia a qualidade e variedade desse material aumentam. Na mesma medida cresce a utilização da cerâmica no Brasil para revestir pisos e paredes de todos os espaços internos da casa, assim como espaços externos. Exemplo disso são as fachadas dos edifícios que não se intimidam em apresentar-se revestidas por cerâmicas de tipos e formatos variados, lisas ou não, coloridas ou não (SEZZI, 2002).

O Estado do RN possui grandes riquezas minerais, como: scheelita, tantalita, columbita, molibdenita, caulim, diatomita, feldspatos, barita, talco, mica, argilas, minério de Ferro, além de outras. Verifica-se que o RN tem possibilidade de produzir cerâmicas com maior valor agregado que as vermelhas, utilizando suas próprias matérias-primas, ou seja, o RN é um estado rico em matérias-primas cerâmicas com potencial para absorver grandes indústrias. Um desses produtos é o porcelanato, que utiliza em sua composição, principalmente, argilas, feldspatos e caulim (SILVA, 2005).

O grande diferencial, em termos de produção de uma massa cerâmica do tipo porcelanato, está basicamente no tipo e na qualidade das matérias-primas. As particularidades de cada matéria-prima de cada país, e no caso do Brasil, de cada região, exigem uma adaptação da formulação, ou até mesmo, da matéria-prima, em termos de beneficiamento, a fim de oportunizar o uso de jazidas próximas às indústrias cerâmicas, minimizando assim, custos de transporte (RIELLA, 2002).

O porcelanato é um produto que pode ser ou não decorado superficialmente, e tem uma absorção de água muito baixa (tipicamente abaixo de 0,5 %). Trata-se de um revestimento cerâmico de excelentes características técnicas, destacando-se sua elevada resistência mecânica, ao risco e ao ataque químico (OLIVEIRA, 1998; SANCHEZ, 2001).

As misturas de matérias-primas utilizadas em sua fabricação caracterizam-se por serem compostas, geralmente, por uma porcentagem variável (30-50%) de caulim e/ou argilas ilítico-cauliníticas, e uma proporção similar à anterior de feldspatos sódico-potássico. As matérias-primas devem apresentar baixo teor de óxido de ferro, já que a eficácia dos pigmentos que são adicionados à composição para colori-la depende diretamente da brancura do produto queimado. Adicionalmente, são empregadas outras matérias-primas, em menor proporção, para a melhora de determinadas propriedades do produto ou para facilitar o processamento da composição, como bentonita, carbonatos alcalino-terrosos, talco, dentre outros (SÁNCHEZ, 1998; SILVA, 2005).

Durante a etapa de queima, as matérias-primas que contém minerais alcalinos (ilita, feldspato, etc.) produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que penetre nos poros existentes, que assim são eliminados progressivamente por forças de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina, a mulita, se forma. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas (SANCHEZ, 2001).

Dependendo das características das matérias-primas, assim como da relação argila/feldspato (ingredientes majoritários da composição), a intensidade das transformações físico-químicas pode variar de forma considerável, o que acarretará em diferenças significativas nas propriedades do produto final (SANCHEZ, 2001).

Os aspectos expostos anteriormente e em particular o interesse que o porcelanato assume na produção de cerâmica, além da pretensão de instalação de uma indústria de revestimento no estado do RN, foram motivadores para o desenvolvimento deste trabalho. O objetivo principal desta dissertação foi caracterizar matérias-primas regionais e desenvolver formulações de massas cerâmicas a partir das matérias-primas caracterizadas, através de um processo qualitativo, seguindo as Normas da ABNT, proporcionando condições para a fabricação de porcelanatos.

Para isso, foram definidas as seguintes metas:

- Analisar matérias-primas para o desenvolvimento de formulação de massa cerâmica para porcelanato;
- Avaliar as propriedades tecnológicas de porcelanato obtidas de diferentes formulações de massas cerâmicas em função da temperatura de queima.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo faz uma revisão dos principais assuntos referentes ao tema do trabalho. Inicialmente apresenta-se o perfil atual da indústria de cerâmica para revestimento no Brasil e no mundo, assim como as suas perspectivas e principais produtos. Também, são descritos os tipos e características gerais da cerâmica para revestimentos e as matérias-primas utilizadas na sua fabricação, assim como os equipamentos que constituem uma linha de produção e os processos utilizados para fabricação de cerâmica.

2.1 - Panorama da cerâmica de revestimento no Brasil e no mundo

O Brasil possui o quinto maior território do mundo, com 8,5 milhões de Km^2 (50 % da América do Sul) e faz fronteira com 10 outros países. Listado dentre às cinco nações mais populosas, possui 180 milhões de habitantes, 81 % em áreas urbanas (ANFACER, 2009).

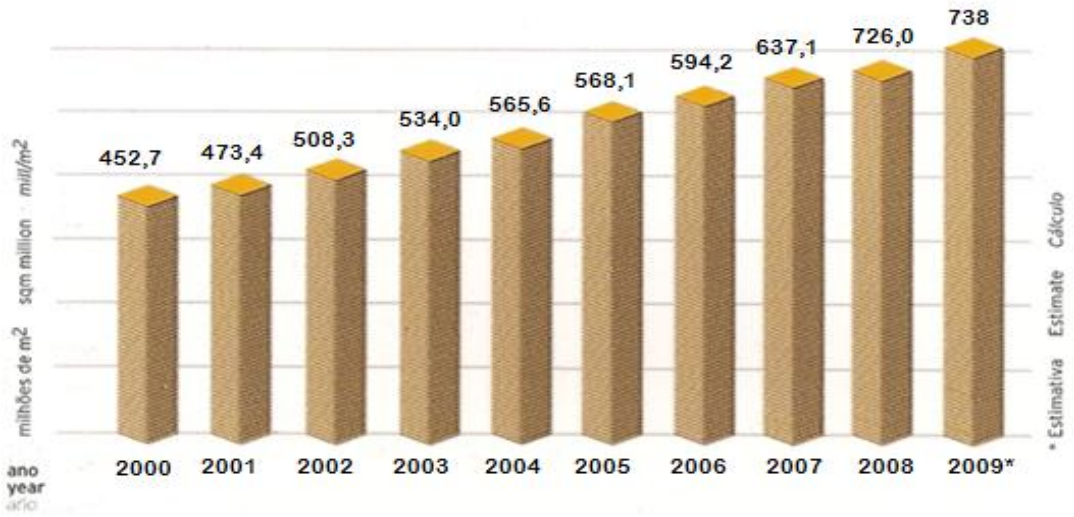
O Brasil possui uma indústria muito competitiva, um setor de agronegócios altamente produtivo, um moderno sistema de serviços e negocia com praticamente todos os países do mundo. Detém, ainda, 20% de toda a biodiversidade do planeta.

O PIB brasileiro é de aproximadamente US$ 1,1 trilhão (2008) posicionando-o entre as dez maiores economias mundiais. O Brasil comercializa regularmente com mais de uma centena de países, sendo 74 % das exportações oriundas de grande variedade de bens manufaturados e semimanufaturados (ANFACER, 2006).

O Brasil é um dos principais protagonistas no mercado mundial do setor de revestimentos cerâmicos. Possui o segundo maior mercado consumidor (609,47 milhões de m2), é o quarto maior exportador (86,67 milhões de m2) e ocupa a segunda posição no ranking mundial de produtores (726,00 milhões de m2) (ANFACER, 2009).

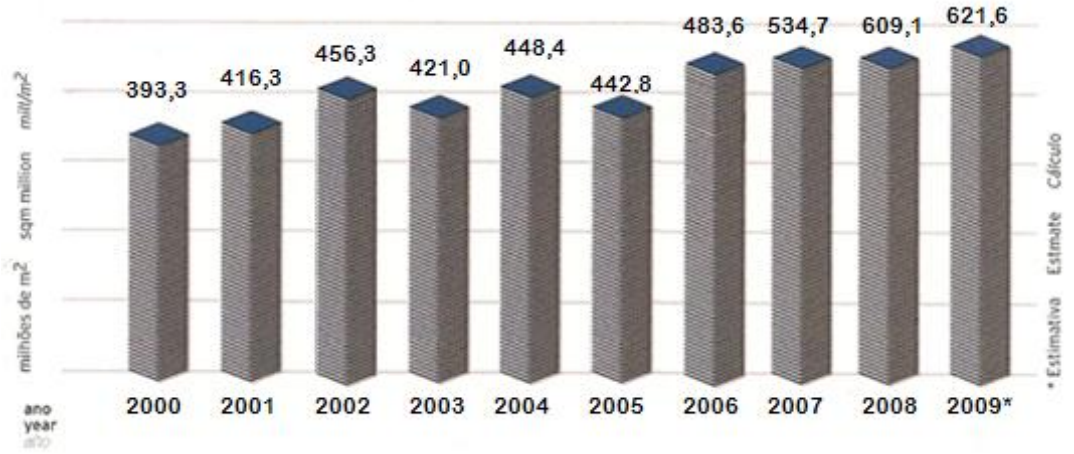
A indústria brasileira possui uma capacidade instalada de 781 milhões de m2, devendo atingir, em 2009, 800 milhões de m2 (ANFACER, 2009).

Em 2008 foram produzidos 726,0 milhões de m2 (Figura 2.1) e vendidos 696,1 milhões de m2 (mercado interno mais exportações). Mesmo com a desaceleração das vendas no mercado externo (Figura 2.3), em função da crise desencadeada pelo declínio da economia norte-americana, as vendas totais brasileiras registraram um crescimento global de 9,3 %, alavancadas especialmente por um crescimento de 14 % no mercado interno (Figura 2.2) (ANFACER, 2009).



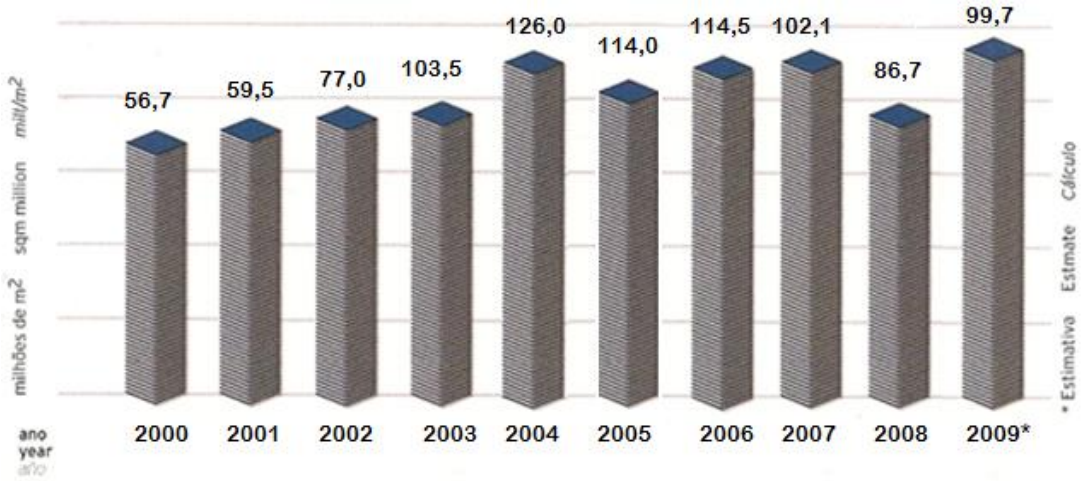
Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.1 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.2 – Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.3 – Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado externo

Após o desenvolvimento da queima rápida (mono-queima e bi-queima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira do século XXI. O porcelanato, embora nascido para ser um produto sem esmalte, se insere comercialmente, como conseqüência lógica de sua extrema versatilidade, entre as categorias dos produtos com superfície esmaltada e não esmaltada. No seu emprego sem esmalte, são ressaltadas as características de extrema resistência da superfície que, inatacável aos ácidos, oferece uma completa impermeabilidade e resistência ao congelamento. Ressalte-se que o porcelanato não esmaltado pode ser levigado e polido apresentando superfícies que se aproximam sempre mais dos mármores e dos granitos, em relação aqueles que apresentam custos mais baixos, mesmo sendo dotado de características técnicas por vezes notavelmente superiores (BITTENCOURT, 2002). A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próxima a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores (BIFFI, 2002). De maior significado foi a transformação do porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados (GORINI, 1999).

O porcelanato originalmente colocado somente nos ambientes industriais encontra atualmente uma ampla colocação no setor comercial intensivo e ocupa cada vez mais uma posição de destaque com os produtos de maior qualidade estética, também no setor comercial leve. O mercado mundial de revestimento cerâmico segue sua tendência de crescimento (RINCÓN, 2001).

Dureza, resistência à compressão e à flexão e absorção de água são as características mais comuns à maior parte dos materiais cerâmicos. Podem ser ainda antialérgicos, possuindo opções que combinam com grande variedade de acabamentos, móveis e acessórios, são de fácil limpeza e colocação, incombustíveis, higiênicos e antiderrapantes. Por exemplo, para revestir um laboratório químico é preciso que a cerâmica tenha um alto nível de resistência à corrosão química, já em ambiente como uma cozinha industrial pede um revestimento cerâmico com altos níveis de resistência a manchas. Fachadas requerem revestimentos capazes de suportar variações climáticas. Para piscinas é imprescindível que a placa cerâmica tenha pouca ou nenhuma porosidade, o que vai definir seu nível de absorção de água.

Ambientes de alto tráfego, como áreas de circulação de shoppings ou supermercados, devem ser revestidos com cerâmica preferencialmente antiderrapante e com alto nível de resistência mecânica e à abrasão. Enfim, a cerâmica é extremamente versátil e pode também ser uma opção decorativa para todos os tipos de ambientes, como áreas comerciais, industriais ou residenciais, áreas secas ou molhadas, internas ou externas, ambientes simples ou sofisticados (CERÂMICA ELIZABETH, 2007; RAIMONDO, 2006).

O porcelanato é atualmente a cerâmica para revestimento que apresenta as melhores características técnicas e estéticas, se comparada com as demais cerâmicas encontradas no mercado. Tal sucesso se deve a um longo processo de desenvolvimento tecnológico, o qual permitiu a elaboração de um material constituído por fases cristalinas de elevada dureza, muito denso e com a possibilidade de ser não-esmaltado (MENEGAZZO, 2000).

Entre as características do porcelanato, a mais importante é a resistência ao desgaste físico, destacando-se em seguida os baixos valores de absorção de água, a alta resistência mecânica à flexão, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento, a resistência à compressão e o isolamento a descargas elétricas estáticas. Além das características técnicas, o porcelanato apresenta beleza estética, o que permitiu conquistar espaço no mercado de pedras naturais (especialmente granito e mármore) com menor custo (OLIVEIRA, 1998).

O porcelanato é um piso nobre feito com massa de porcelana, com absorção de água quase nula, por volta de 0,01 % a 0,5 %. Possui a mais alta das resistências ao impacto entre todos os produtos do universo cerâmico (a mais alta carga). O porcelanato é produzido em temperaturas elevadas, por volta de 1250 ºC, com prensas hidráulicas de altíssima pressão, com massas ricas em feldspato e fundentes nobres, com moagem fina e uma sinterização total: a porcelanização (BORBA, 1996; OLIVEIRA, 1998).

As matérias-primas utilizadas na produção do porcelanato são praticamente as mesmas do revestimento esmaltado, como caulim, argilas plásticas, feldspato, quartzo e talco. Pode ser fabricado pelos processos via úmida ou via seca.

O porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito e pedra São Tomé. Destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos:

- Maior resistência química: adequado ao uso em laboratórios e indústrias;
- É impermeável: maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade;

- Maior resistência a abrasão: recomendável para áreas de altíssimo tráfego;
- Uniformidade de cores na peça e entre peças: efeito estético agradável aos olhos;
- Mais leve, menor espessura e maior resistência;

2.2 - Aspectos e características mercadológicas

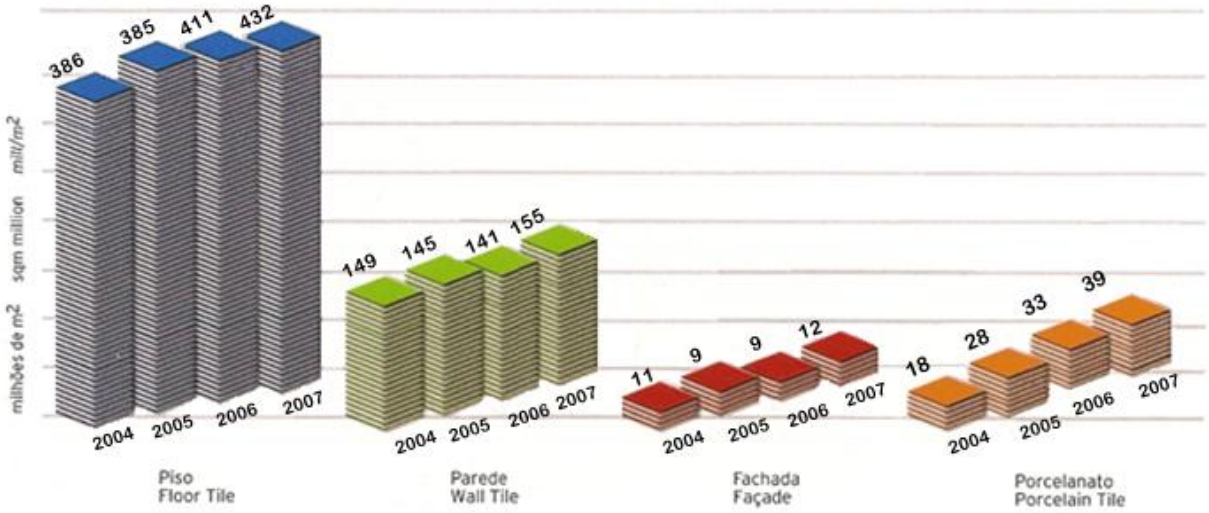
A capacidade produtiva nacional de revestimento cerâmico foi aproximadamente 698 milhões de m²/ano (2007), na qual a produção de porcelanato foi de aproximadamente 39 milhões de m^2/ano (2007), conforme Figura 2.4.

Uma característica típica da produção brasileira e única no cenário mundial do setor é a utilização de dois processos produtivos distintos, em seu parque industrial: Via Seca e Via Úmida, conforme Figura 2.5.

O segmento produtivo de capital essencialmente nacional, é também um grande gerador de empregos, com mais de 25 mil postos de trabalho diretos e em torno de 250 mil indiretos, em sua cadeia produtiva (mineração, colorifícios, máquinas e equipamentos, transportes, cerâmicas e assentadores) (ANFACER, 2009).

Os fabricantes brasileiros estão alinhados com a melhor tecnologia disponível no mundo e a quase totalidade de sua produção está em conformidade com as normas internacionais de qualidade.

O setor é um grande consumidor de energia. Estimula-se um consumo anual da ordem de 720 milhões de m^3 de gás natural e de cerca de 880 milhões de KW, em energia elétrica.



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.4 – Tipos de produto produzidos nacionalmente

Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.5 – Processo de fabricação

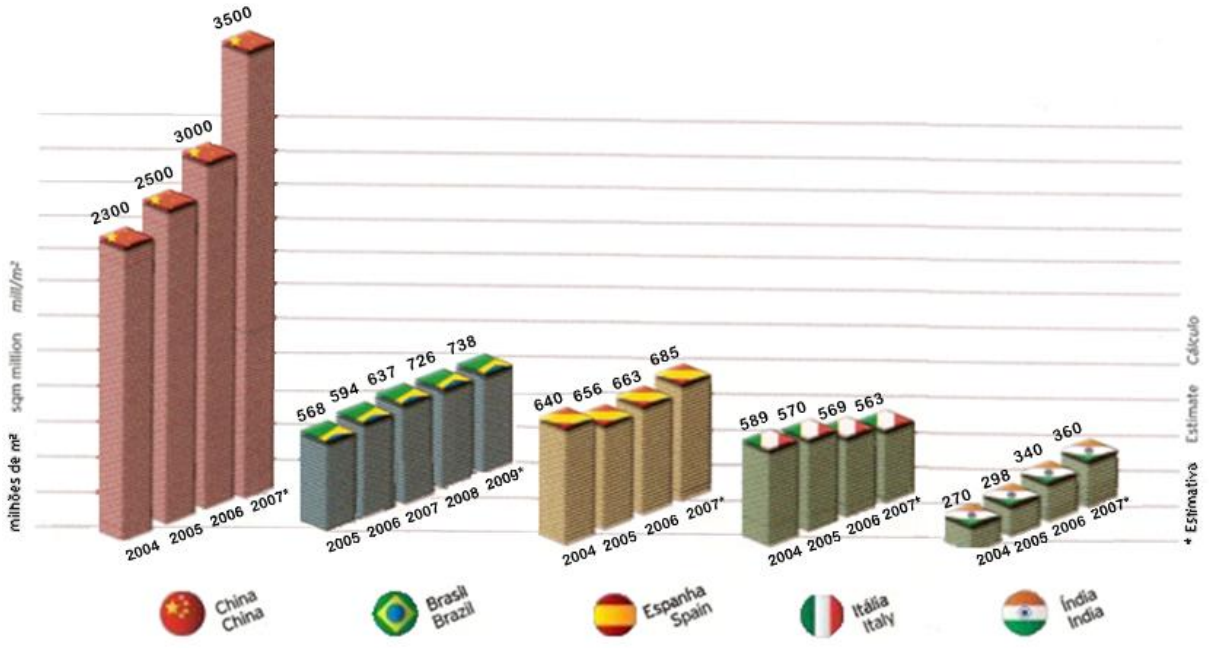
Nesse contexto, o setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 94 empresas, com 117 plantas industriais. Instaladas em 18 estados brasileiros, essas empresas têm sua maior concentração em São Paulo e Santa Catarina e estão em expansão na região Nordeste do país, dispostas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Quantidade de empresas e participação de mercado no Brasil.

Porte das empresas (Capacidade instalada)	Quantidade de Empresas (%)	Participação de Mercado (%)
Grande (Acima de 9.600 Mil m^2/ano)	10	38
Média (Entre 9.600 e 3.600 Mil m^2/ano)	20	15
Pequena (Até 3.600 Mil m^2/ano)	70	47

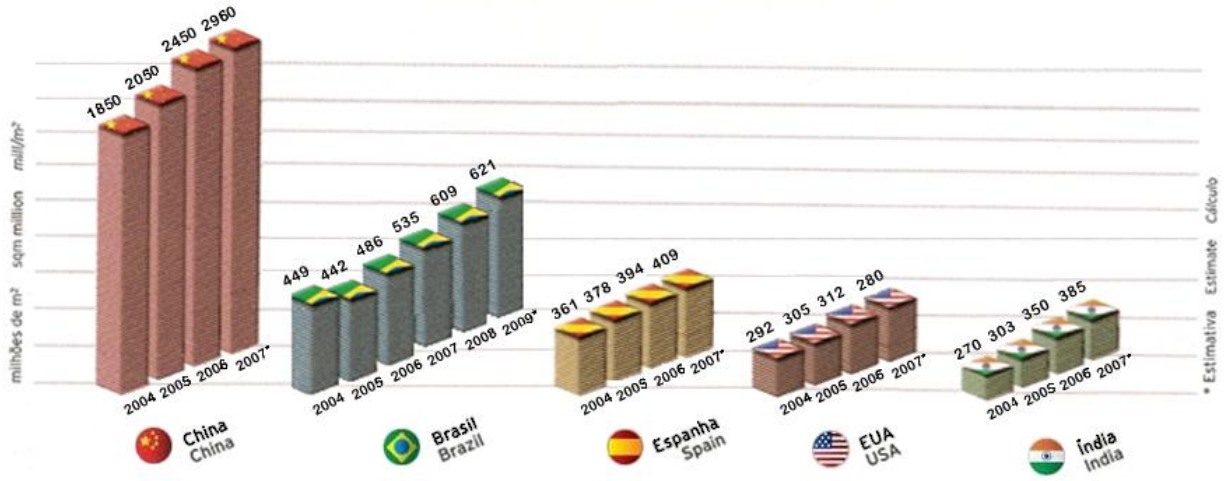
Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

O mercado mundial de revestimento cerâmico segue sua tendência de crescimento, sendo a China a líder em produção e consumo, conforme Figuras 2.5 e 2.6. O Brasil, com sua produção crescente, em 2006 superou a Itália. Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento (ANFACER), atualmente o Brasil já superou a Espanha, tornando-se o segundo produtor mundial, com uma estimativa na sua produção de 738 milhões de m^2 (2009) (ANFACER, 2009).



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.6 – Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico

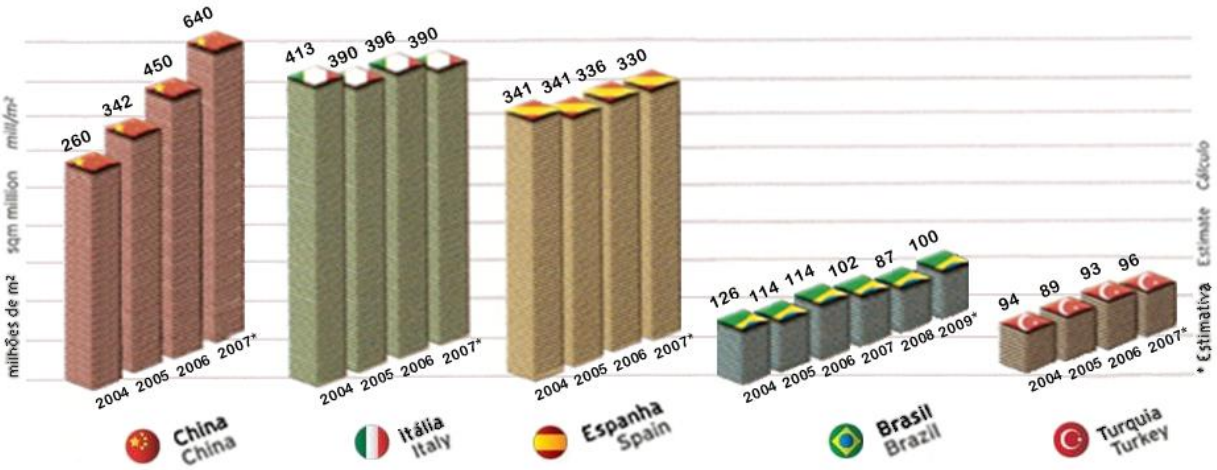


Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenario 2009

Figura 2.7 – Principais consumidores mundiais de revestimento cerâmico

No comércio internacional, observa-se um rápido e acentuado crescimento produtivo das exportações chinesas, que se assiste a uma nítida afirmação de novas tecnologias (monoqueima rápida, moagem a úmido continua, etc) que permitem a obtenção de tipologias particulares de produtos caracterizados por peculiares propriedades estéticas e de desempenho, tornando-se líder em exportação, conforme Figura 2.7.

Em 2008, o Brasil exportou para 130 países de todos os continentes, totalizando US$ 388 milhões. Em volume, as exportações atingiram 87 milhões de m^2. Desde 2000, as vendas externas cresceram 180% (ANFACER, 2009). Para 2009, as projeções continuam positivas, apontando um crescimento de 3,6 %, segundo o superintendente da ANFACER, Antonio Carlos Kieling, "Ao contrário do que aconteceu em 2008, o setor deve crescer cerca de 15 % em exportações, em função do câmbio favorável e de ações de promoção comercial em novos nichos de mercado. No mercado interno, a projeção é que acompanhemos o PIB nacional, que deve crescer 2 %", comenta.



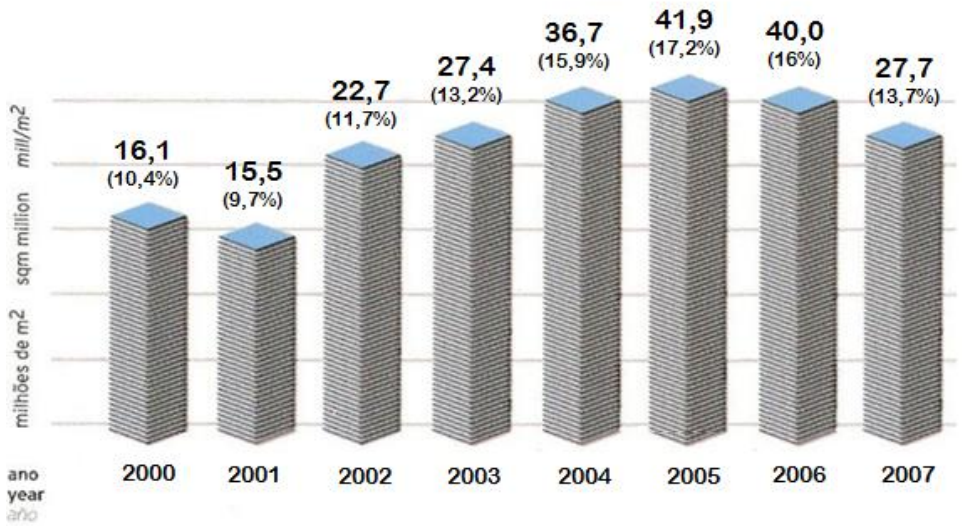
Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.8 – Maiores exportadores de revestimento cerâmico

A indústria cerâmica brasileira se consolida como a quarta exportadora mundial. Os 10 principais destinos das exportações brasileiras são, em sequencia: EUA, Argentina, Paraguai, Chile, República Dominicana, áfrica do Sul, Canadá, Costa Rica, Trinidad e Tobago e Jamaica. Para 2009, as projeções indicam uma expansão da ordem de 4 % em US$ FOB (ANFACER, 2009).

Importante ressaltar que o grande saldo líquido gerado pelas exportações do setor, constitui significativamente para o superávit da Balança Comercial Brasileira.

Os Estados Unidos seguem como maior mercado importador, apesar da crise no mercado imobiliário em 2007. O Brasil é o quarto principal fornecedor, com 13,7% das compras externas norte-americanas, conforme Figura 2.8.



Fonte: Revestimento Cerâmico – Panorama escenário 2009

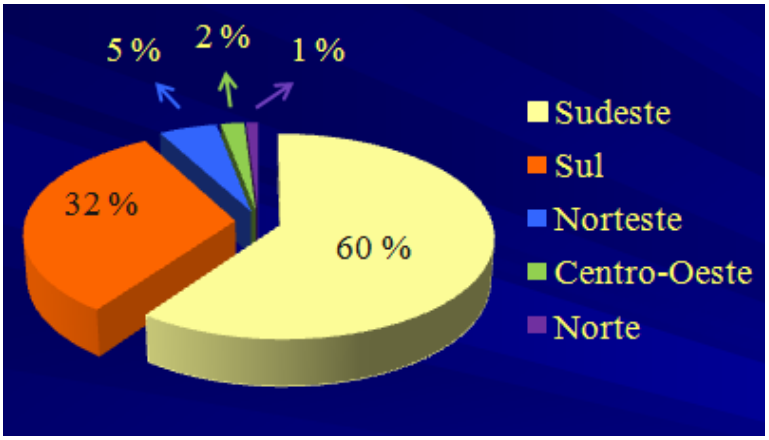
Figura 2.9 – Participação brasileira nas importações norte-americanas

O crescimento anual na produção brasileira de cerâmica para revestimentos, mostrado na Figura 2.1, pode ser um indicativo das mudanças que estão ocorrendo em sua estrutura industrial. Segundo a ANFACER, entidade que agrega 75 % das empresas desse setor, as empresas estão procurando investir em processos de fabricação mais eficazes, com novas tecnologias produtivas, programas de qualidade e formação de trabalhadores especializados, com vistas a aumentar a diversidade de produção, obter certificados de qualidade produtiva e ampliar a competitividade da indústria no exterior.

A concentração geográfica de empresas é característica da indústria de placas cerâmicas de revestimento. Dois dos países líderes, Espanha e Itália, têm produção concentrada nas regiões de Castellón e Sassuollo, respectivamente. A estratégia competitiva dessas regiões baseia-se em design, qualidade e marca.

A produção brasileira de cerâmica para revestimentos se encontra distribuída nas cinco regiões, conforme mostra a Figura 2.9, porém está concentrada em apenas duas regiões (Sul e Sudeste), através de quatro pólos que reúnem as empresas responsáveis pela maior parcela da produção:

- A região de Criciúma, no Estado de Santa Catarina, abrangendo também as localidades de Tubarão, Urussanga, Imbituba e Tijucas;
- A região da Grande São Paulo, abrangendo Diadema, São Caetano do Sul e Suzano, com extensão até Jundiaí;
- A região de Mogi-Guaçu e Estiva Gerbi, no Estado de São Paulo; e
- A região de Cordeirópolis e Santa Gertrudes, também no Estado de São Paulo.



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

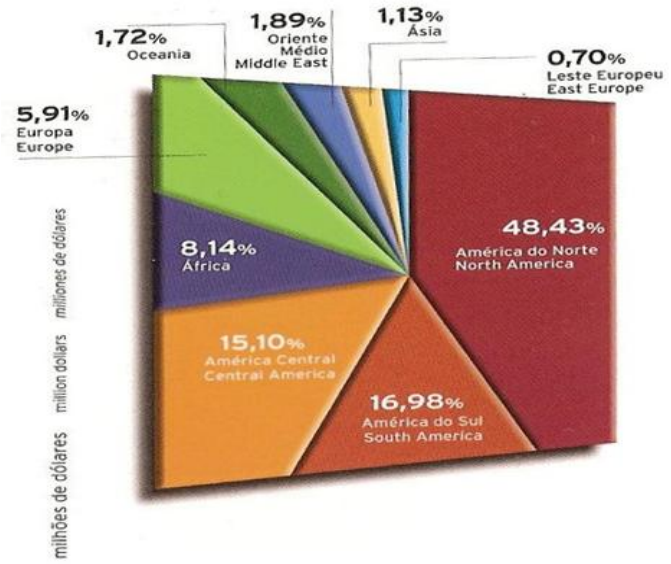
Figura 2.10 – Distribuição Regional da capacidade instalada de cerâmica de revestimentos

Na região de Criciúma, em Santa Catarina, as empresas produzem com tecnologia via úmida e competem por design e marca, em faixas de preços mais altas. Na região sudeste, as empresas da Grande São Paulo e Mogi-Guaçu produzem com tecnologia via úmida, enquanto em Santa Gertrudes a tecnologia utilizada pela maioria das empresas é via seca.

O nordeste brasileiro pode se tornar um pólo em futuro próximo, devido às condições favoráveis de existência de matéria-prima, energia viável e um mercado consumidor em desenvolvimento, além de boa localização geográfica para exportação.

Apesar do Brasil ter uma posição consolidada como o maior consumidor ocidental de cerâmica para revestimentos em 2008 (foram comercializados internamente 609 milhões de m^2 – 84 % da produção nacional), o consumo per capita, nesse ano, é de apenas 2,2 m^2/ano/habitante, fortemente concentrado no Sul e no Sudeste, identificando-se, portanto, um grande potencial de crescimento. Em contraste, a Espanha teve um consumo per capita de 5,5 m^2/ano/habitante, o que pode ser atribuído à renda per capita mais elevada, à política habitacional e aos financiamentos mais abrangentes.

Em 2008, segundo a ANFACER, o Brasil exportou um total de 87 milhões de m^2, correspondente a US$ 388,9 milhões. Desse total, 48,43 % para a América do Norte, 16,98 % para a América do Sul, 15,10 % para a América Central, 8,14 % para a África, 5,91 % para a Europa, 1,89 % para o Oriente Médio, 1,72 % papa a Oceania, 1,13% para a Ásia e 0,70 % para o Leste Europeu.



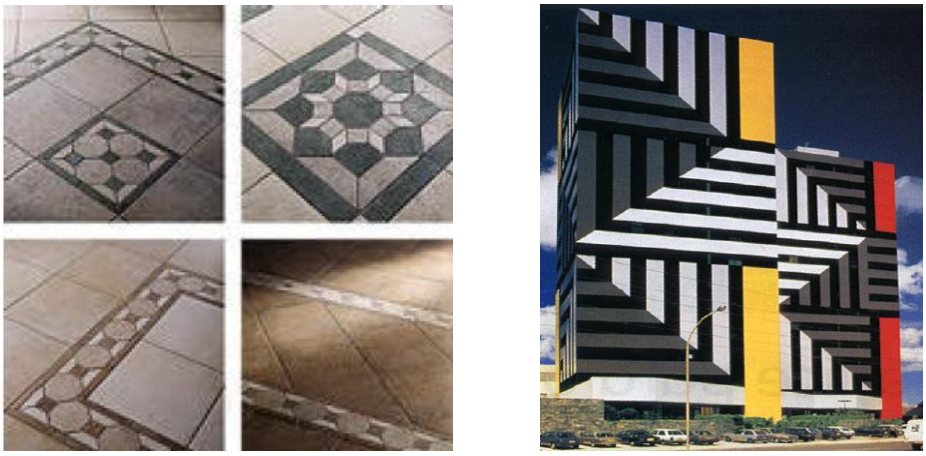
Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.11 – Destino das exportações brasileiras

2.2.1 - Formatos

O revestimento cerâmico pode ter formatos e dimensões variáveis (com extensões que vão de poucos centímetros a mais de um metro e espessuras de 5 mm a mais de 25 mm).

A produção italiana dos últimos 10 anos estabeleceu-se decisivamente na produção de formatos quadrados de média dimensão (90 %); em particular os formatos 30x30cm e 33x33cm, os quais correspondem a 60 % e o 40x40cm que contribui com 10 %. Além dos formatos mais difusamente produzidos, são presentes ainda uma série de produtos que vão desde aqueles de grandes dimensões (60x120cm) até os pequenos formatos e os formatos especiais como pode-se observar na Figura 2.11 (ABCeram, 2008).

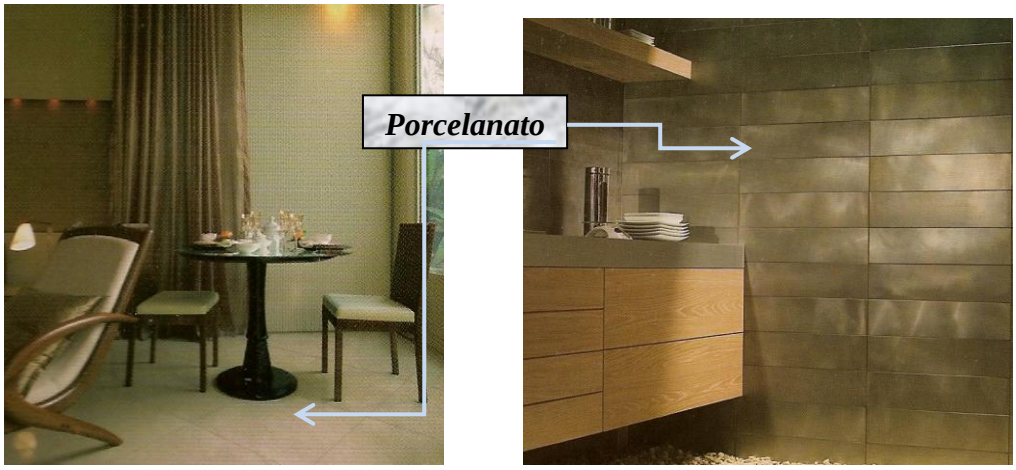


Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.12 – Tipos de formatos de porcelanato

2.3 - Porcelanato

A indústria Brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa uma posição de destaque no mercado mundial de revestimentos. O porcelanato, Figura 2.12, é seguramente o produto de revestimento cerâmico mais avançado no mercado de pisos de alta qualidade, no Brasil e no exterior. Isto se deve a alta qualidade de matérias-primas utilizadas e processamento cerâmico rigoroso (ARAÚJO, 2008).



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

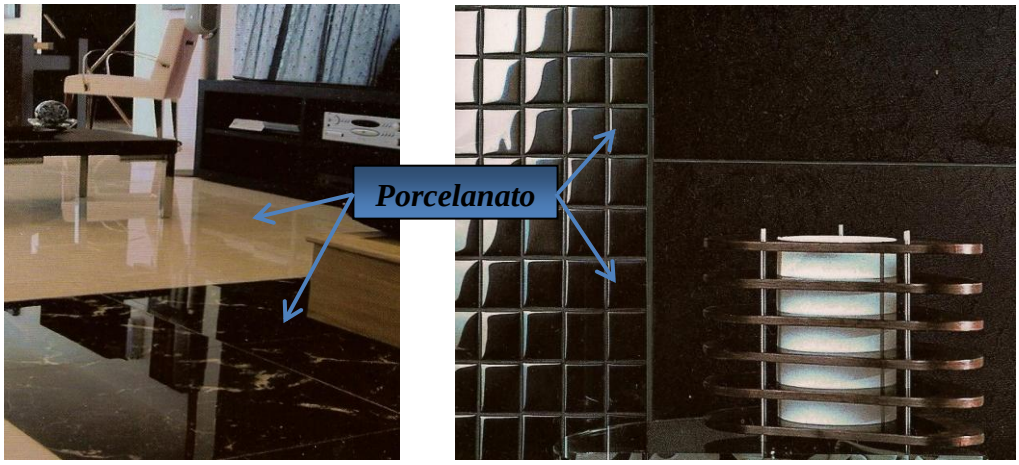
Figura 2.13 – Porcelanato aplicado em pisos e paredes

Grandes somas são investidas seja em pesquisas para a inovação do produto seja nas inovações de processo para as placas cerâmicas de porcelanato (RINCÓN, 2001).

Assiste-se continuamente um produto que muda e que se transforma mediante novos processos produtivos e novas técnicas de decoração, assumindo aspectos sempre diversos, dotados de fortes características técnicas e estéticas, orientadas para a reprodução das pedras naturais muito coloridas, granitos e mármores, com efeitos especiais particulares como transparências por efeito tridimensional, dificilmente imitável.

É importante sublinhar que o consumidor final perceba o porcelanato como um produto que se coloca em um alto nível, tornando-se indispensável, então, que seja dada uma correta informação do produto de modo a ressaltar as elevadas características intrínsecas.

Concebido para emprego em ambientes industriais, o porcelanato gradualmente se impôs em ambientes comerciais até insinuar-se no doméstico residencial, conforme mostra a Figura 2.13.



Fonte: Revestimento cerâmico – Panorama escenário 2009

Figura 2.14 – Emprego do porcelanato em ambientes comerciais e residencial

Do ponto de vista industrial, a concepção do porcelanato se deu nos anos 70 e é associado de uma parte a uma revolução conceitual e tecnológica de todas as fases do processo produtivo, a partir da reformulação das massas até a redefinição dos ciclos de queima.

O porcelanato é um produto que na Alemanha encontra parente distante no “steingut”, na Inglaterra no “fine stoneware”. Todos os produtos que possuem como elemento comum à característica de impermeabilidade e resistência ao congelamento.

Na Tabela 2.2 é mostrada uma classificação de acordo com as denominações tipológicas das placas cerâmicas produzidas na Itália. Os diversos tipos são classificados em função do estado da superfície, do método de conformação, da absorção de água e do uso preponderante.

Tabela 2.2 – Classificação das placas cerâmicas segundo as denominações tipológicas.

Tipo		Absorção D'água (%)	Método de Conformação	Uso Predominante
Superfície esmaltada	Maiolica	15-25	Prensagem	Rev. Int.
	Cottoforte	4-15	Prensagem	Piso int.
	Monoqueima clara	0-6	Prensagem	Piso int./ext.
	Monoqueima vermelha	0-12	Prensagem	Piso int./ext.
Superfície não esmaltada	Terraglia massa branca	6-25	Prensagem	Ver. Int.
	Clinker	3-15	Extrusão	Piso ext./int./Rev. Ext.
	Cotto	3-15	Extrusão	Piso int.
	Grês vermelho	0-4	Prensagem	Piso ext./int.
	Porcelanato	0-0,5	Prensagem	Piso ext./int./Rev. Ext.
	Clinker	0-7	Extrusão	Piso ext./int./Rev. Ext.

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

Relativamente à absorção de água, o porcelanato se distingue pelos valores nitidamente mais baixos comparando-se aos outros tipos de placas cerâmicas. Muitos dos porcelanato que estão no mercado, possuem absorção de água inferior a 0,5 % e em muitos casos inferior a 0,1 %. Este é o dado fundamental, uma vez que a porosidade influencia de modo marcante as características técnicas das placas cerâmicas. De fato, compreende-se mesmo intuitivamente como um material compacto, tenha, por exemplo, características mecânicas superiores, seja maciças (resistência à flexão, carga de ruptura) seja superficiais (dureza, resistência à abrasão) (ARAÚJO, 2008; BIFFI, 2002).

Em 2007, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), em conjunto com a indústria brasileira, institutos especializados, universidades e representantes dos consumidores, publicou a Norma Brasileira para Porcelanato – ABNT NBR 15463, primeira iniciativa mundial do gênero que afirma o compromisso da cerâmica brasileira com a qualidade.

2.3.1 - Características técnicas do porcelanato

2.3.1.1 - As normas européias CEN EN

Pela importância da absorção de água na previsão e na determinação das características técnicas das placas cerâmicas, também as normas atualmente vigentes a consideram, isto é, as Normas Européias EN, nas quais a absorção de água assume diretamente o papel de parâmetro de classificação. Tal classificação é feita com base somente em dois parâmetros: a absorção de água e o método de conformação. Como mostrado na Tabela 2.3 baseada nos dois parâmetros citados, as placas cerâmicas são classificadas em oito grupos: os grupos A são aqueles das placas cerâmicas extrudadas, enquanto os grupos B são aqueles das placas cerâmicas prensadas. Os grupos I são aqueles de mais baixa porosidade e os grupos III aqueles de maior porosidade. Vê-se que as placas cerâmicas de porcelanato, como placas cerâmicas prensadas com baixa absorção de água, pertencem ao grupo BI. Em particular, o porcelanato se coloca na extremidade inferior do grupo BI, na subclassificação do grupo BI correspondente às "placas cerâmicas completamente vitrificadas" para as quais o valor máximo de absorção de água é 0,5 %.

Tabela 2.3 – Classificação das placas cerâmicas segundo a norma UNI EN87.

Método de Formação	**Absorção de Água (%) – E**			
	I (E≤3)	**IIa (3<E≤6)**	**IIb (6<E≤10)**	**III (E>10)**
A – Extrudada	AI	AIIa	AIIb	AIII
B – Prensada	**BIa**	**BIIa**	**BIIb**	**BIII**

Na Tabela 2.4 são mostradas as normas UNI EN relativas às placas cerâmicas. Estão compreendidas: 2 normas gerais; 8 normas de produto; e 13 normas sobre métodos de ensaios.

Destas 23 normas, 16 são aplicáveis ao porcelanato. Quanto às normas gerais, a UNI EN 87 é a norma base, aquela que relaciona as definições, a classificação das placas cerâmicas, o elenco das características que as normas levam em consideração e critérios aos quais é necessário obedecer-se para os símbolos e inscrições sobre as embalagens. A norma UNI EN 163 ao contrário, é a norma que estabelece os critérios de amostragem e controle bem como os critérios de aceitação e de descarte. Em particular, ela fixa as regras para a composição do lote de amostragem, as propriedades a serem controladas e o lugar da amostragem.

As normas sobre os métodos de ensaio são 13 e determinam os procedimentos, a instrumentação necessária, as modalidades de expressão dos resultados para as medidas das diversas características e todas são aplicáveis ao porcelanato. As normas de produtos são 8, uma para cada um dos oito grupos da classificação base. São as normas que traduzem os requisitos dos produtos: as dimensões, as tolerâncias dimensionais, as características mecânicas, químicas e físicas, o aspecto e a denominação das placas cerâmicas. São essas normas que fornecem os critérios de qualidade, segundo as quais, as placas cerâmicas de qualquer grupo são avaliadas (BIFFI, 2002).

Tabela 2.4 – Normas Européias UNI EN aplicáveis ao porcelanato.

Gerais	UNI EN 87 – Definições, classificação
	UNI EN 163 – Amostragem
Método de Ensaios	UNI EN 98 – Dimensões e aspecto
	UNI EN 99 – Absorção de água
	UNI EN 100 – Método de ruptura
	UNI EN 101 – Dureza Mohs
	UNI EN 102 – Abrasão, nas esmaltadas
	UNI EN 103 – Dilatação Térmica
	UNI EN 104 – Resistência ao choque térmico
	UNI EN 105 – Resistência a gretagem
	UNI EN 106 – Resistência química, UGI
	UNI EN 122 – Resistência química, GI
	UNI EN 154 – Abrasão, esmaltados
	UNI EN 155 – Expansão sob vapor
	UNI EN 202 – Resistência ao gelo
Requisitos do Produto	UNI EN 121 – Grupo AI
	UNI EN 159 – Grupo BIII
	UNI EN 176 – Grupo BI
	UNI EN 177 – Grupo BIIa
	UNI EN 178 – Grupo BIIb
	UNI EN 186 – Grupo AIIa
	UNI EN 187 – Grupo AIIb
	UNI EN 188 – Grupo AIII

Na Tabela 2.5 são apresentados os critérios de aceitação para as placas cerâmicas do grupo BI quanto às propriedades físicas (BIFFI, 2002).

Tabela 2.5 – Placas cerâmicas do grupo BI –Propriedades físicas (EN 98).

	Propriedades Físicas	Grupo BI EN 176
EN 99	**Abosorção de água (% em peso)**	
	Valor médio	**≤3**
	Valor simples	**≤3,3**
EN 100	**Resistência a flexão (N/mm^2)**	
	Valor médio	**≥27**
	Valor simples	**-**
EN 101	**Dureza superficial (escala Mohs)**	
	A) Placa cerâmica esmaltada	**≥5**
	B) Placa cerâmica não esmaltada	**≥6**
EN 101	**Resistência a abrasão**	
	A) Resistência a abrasão profunda placa cerâmica não esmaltada volume removido em mm^3	**≤205**
	B) Resistência a abrasão placa cerâmica esmaltada classe de abrasão de I a IV	*****
EN 103	**Coeficiente de expansão térmica linear a temperatura ambiente a 100°C (x10^{-6} K^{-1})**	**≤9**
EN 104	**Resistência a variações térmicas**	**Exigida**
EN 105	**Resistência ao gretamento**	
	Placas cerâmicas esmaltadas	**Exigida**
EN 155	**Dilatação por umidade**	
	Placas cerâmicas não esmaltadas (mm/m)	**-**
EN 202	**Resistência ao gelo**	**Exigida**

*classe de abrasão indicada pelo produtor

2.3.1.2 - As normas internacionais

Entre as normas internacionais é importante recordar as normas americanas ASTM e ISO.

ASTM ANSI A 137.1 1980 – A norma americana que regulamenta as placas cerâmicas de baixa absorção de água é a ASTM ANSI A 137.1 datada de 1980, que é mostrada na Tabela 2.6, no que tange a classificação com base na absorção de água.

Tabela 2.6 - A norma ASTM ANSI A 137.1 – 1980, classificação das placas cerâmicas com base na absorção de água.

Placas Prensadas	**Absorção de Água E (%)**			
	E≤0,5	**0,5<E≤3**	**3<E≤7**	**7<E≤18**
Piso	Muito Vitrificado	Vitrificado	Semi-Vitrificado	Não Vitrificado
Revestimento	**-**	**-**	**Semi-Vitrificado**	**Não Vitrificado**

Como se pode ver, a categoria das placas cerâmicas prensadas, com baixa absorção de água, é denominada "muito vitrificada" (inpervius tile) às quais corresponde uma absorção de água menor que 0,5 %.

ISO – INTERNATIONAL Standard ORGANIZATION - Mais detalhadas são as normas internacionais ISO, que foram projetadas pela rede dos Laboratórios Europeus CERLAB, da qual faz parte, para a Itália, o Centro Cerâmico de Bolonha. Na Tabela 2.7 é mostrada uma comparação entre os requisitos tecnológicos previstos pelas normas EN 176 e ISO 13006 – BIa. A norma ISO 13006 Anexo BIa define os critérios para as placas cerâmicas, que podem ser esmaltadas (GL) ou não esmaltadas (UGL). Cabe observar que para as placas cerâmicas pertencentes ao Grupo BIa é prevista uma resistência à flexão mais elevada do que aquela prescrita pela norma EN 176, isto é, $\geq$ 35 N/mm^2 ao invés de $\geq$ 25 N/mm^2. É interessante observar que todas as normas examinadas contemplam tanto os produtos não esmaltados quanto aqueles cobertos de esmalte. Conforme o que está acontecendo nas produções indústrias, nos parece que esta é a subdivisão correta (BIFFI, 2002).

Tabela 2.7 - Confronto entre os requisitos tecnológicos previstos pelas normas EN 176 e ISO 13006-BIa.

Requisitos técnicos	EN 176	ISO 13006-BIa
Absorção d'água, média (%)	< 3	< 0,5
Absorção d'água, máximo (%)	3,3	0,6
Carga Ruptura (N), esp. >7,5mm	nd	min. 1300
Carga Ruptura (N), esp. <7,5mm	nd	min. 700
Módulo Ruptura (N/mm^2)	min. 27	min. 35 (ind. 32)
Resistência abrasão prof. (mm^3)	max. 205	max. 175
Resistência abrasão sup. (PEI)	dest. uso	Citada
Coef. Exp. Térm. Linear	max. 9	tes. dispon.
Resistência choque térmico	necessária	tes. dispon.
Resistência ciclos gelo-degelo	necessária	Necessária
Resistência a gretagem	necessária	Necessária
Escorregamento	nd	dest. Uso
Expansão por umidade	nd	tes. dispon.
Resistência ao impacto	nd	tes. dispon.
Resistência mancha: esmaltado	min. classe 2	min. 3
Resistência mancha: não esmaltado	nd	tes. dispon.
Resistência ataque químico: esmaltado	necessária	min. GB

2.3.1.3 - Principais requisitos e comportamentos do porcelanato

A seguir, veremos quais os requisitos e os comportamentos do porcelanato em relação aos ensaios físico-químicos.

Absorção de água (método de medida EN 99)

Conforme já vimos, o porcelanato, dentre as placas cerâmicas, é o produto caracterizado pelos valores mais baixos de absorção d'água. Então, é o produto cerâmico que existe e como tal, dotado de características físico-químicas nitidamente superiores àquelas dos outros materiais mais porosos. A extrema compacidade é conseqüência do alto grau de

gresificação face ao notável desenvolvimento de fase vítrea no decorrer da queima a alta temperatura, durante a qual o material sofre uma retração dimensional bastante elevada.

As placas cerâmicas de porcelanato quanto ao seu enquadramento na classe "placas cerâmicas completamente gresificadas", devem apresentar um valor máximo individual de absorção d'água na ordem de 0,5 % (BIFFI, 2002).

Dimensões e aspecto - Retração linear (método de medida EN 98)

No que tange ao controle das dimensões, convém lembrar que todos os produtos gresificados, como o porcelanato, durante a queima sofrem sensíveis retrações dimensionais que aumentam com o aumento da temperatura.

Pode-se, portanto, verificar o caso de que uma mesma partida de produção apresente dimensões não semelhantes que, todavia, serão selecionadas, subdivididas nas várias medidas e comercializadas em embalagens devidamente identificadas.

A mesma coisa pode se verificar para a tonalidade, em particular com decorações a base de sais solúveis, em placas cerâmicas esmaltadas, ou também sobre produtos levigados podem produzir-se condições de diferenças de tonalidade que serão devidamente assinaladas e subdivididas em função do tom (BIFFI, 2002).

Resistência à flexão (método de medida EN 100)

A extrema compactação do porcelanato faz com que, entre os materiais cerâmicos para piso e revestimento, seja dotado dos maiores níveis de resistência à flexão. Isto está relacionado com a estrutura extremamente compacta que o caracteriza. Os valores absolutos de carga de ruptura, em torno de 200 – 250 Kg, asseguram requisitos mecânicos mais que adequados mesmo em casos com solicitações mecânicas particulares, por exemplo: pisos de almoxarifados, oficinas mecânicas, laboratórios, etc.

Quanto à resistência mecânica a flexão, as placas cerâmicas de porcelanato devem apresentar valores médios maiores do que 27 N/mm2 (BIFFI, 2002).

Resistência à abrasão (método de ensaio EN 102)

A resistência a abrasão, como para todas as outras características mecânicas, depende essencialmente da compactação estrutural, sendo maior quanto menor for à porosidade. No

caso do produto não esmaltado o porcelanato se apresenta homogêneo estruturalmente em toda a espessura, por isto, uma eventual remoção de material da superfície, não tem nenhuma conseqüência relevante. Para placas cerâmicas de porcelanato não esmaltado, o volume removido por abrasão durante um certo período de tempo não deve ser superior a 205 mm^3 (BIFFI, 2002; CAVALCANTE, 2003).

Dureza (método de ensaio EN 101)

Como sabemos, a dureza, assim como todas as características mecânicas, aumentam com o aumento da compactação estrutural. Por isto, o porcelanato, dentre as placas cerâmicas não esmaltadas, é aquela que geralmente apresenta os valores mais elevados de dureza superficial. O método de ensaio não difere para placas esmaltadas e não esmaltadas, em ambos o método de ensaio baseia-se na raspagem da superfície de ensaio com materiais de diferentes durezas e avaliação segundo a escala de dureza Mohs. Para ambas tipologias de placas cerâmicas a dureza superficial, segundo a escala de dureza Mohs, não pode ser inferior a 6 (BIFFI, 2002, BITTENCOURT, 2002).

Dilatação térmica (método de ensaio EN 103)

Para a medida da dilatação térmica, é empregado um dilatômetro que registra as variações dimensionais de uma amostra da placa cerâmica a analisar, quando submetida a um aumento de temperatura. A presença de uma elevada fase vítrea no porcelanato, incrementa o valor intrínseco do coeficiente de dilatação que, para este produto, é de aproximadamente 7,5x10-6°C-1.

Tal valor não se afasta significativamente do 6-7x10-6°C-1 dos produtos mais porosos, de tal modo a não apresentar riscos particulares na utilização do porcelanato que, ao contrário, devido à compactação estrutural, está em condições de não acusar eventuais aumentos dimensionais, contrariamente aos produtos mais porosos, que podem apresentá-los. Para o porcelanato, o coeficiente de dilatação térmica linear não pode ser superior a 9x10-6°C-1 (BIFFI, 2002).

Resistência ao ataque químico (método de ensaio EN 106)

Trata-se de um ensaio que submete a placa cerâmica de porcelanato a uma prova de resistência maciça a agentes químicos, executada mediante imersão em uma série de soluções agressivas e avaliando eventuais corrosões no bordo e na superfície das amostras. Prescindindo do método de ensaio que é muito mais gravoso do que se encontra nas condições normais de uso, é de ressaltar que o porcelanato apresenta, por suas características de alta compactação, os melhores requisitos aos ataques de ácidos e bases, dentre todas as placas cerâmicas.

O porcelanato, como todos os materiais cerâmicos, apresenta por efeito do processo de queima, uma elevada inércia química, a qual não apresentam, as pedras naturais como o mármore, as quais, por exemplo, reagem sob ação de substâncias ácidas, provocando danos visíveis.

Entre os requisitos de aceitação para placas cerâmicas de porcelanato é necessária a resistência ao ataque químico (BIFFI, 2002).

2.3.2 - Matérias-primas básicas para produção do porcelanato

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. Com funções diferentes ao longo do processo produtivo, as plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico; logo, a cerâmica é composta fundamentalmente por uma mistura de óxidos e principalmente, matérias-primas plásticas como argilas plásticas, caulins e fundentes utilizadas no preparo das massas de revestimentos. A partir da correta definição das proporções e características físicas e químicas de cada uma das matérias-primas utilizadas para a produção do porcelanato é que surge a massa cerâmica capaz de gerar produtos compatíveis com as exigências requeridas. Geralmente, as matérias-primas empregadas são de grupos de minerais distintos, onde estes exercem cada um uma influência específica sobre as características finais do produto (ARAÚJO, 2008; BIFFI, 2002).

Uma breve citação das principais matérias-primas empregadas na produção de cerâmica de revestimento se faz necessária e pode ser vista abaixo, conforme Figura 2.14.

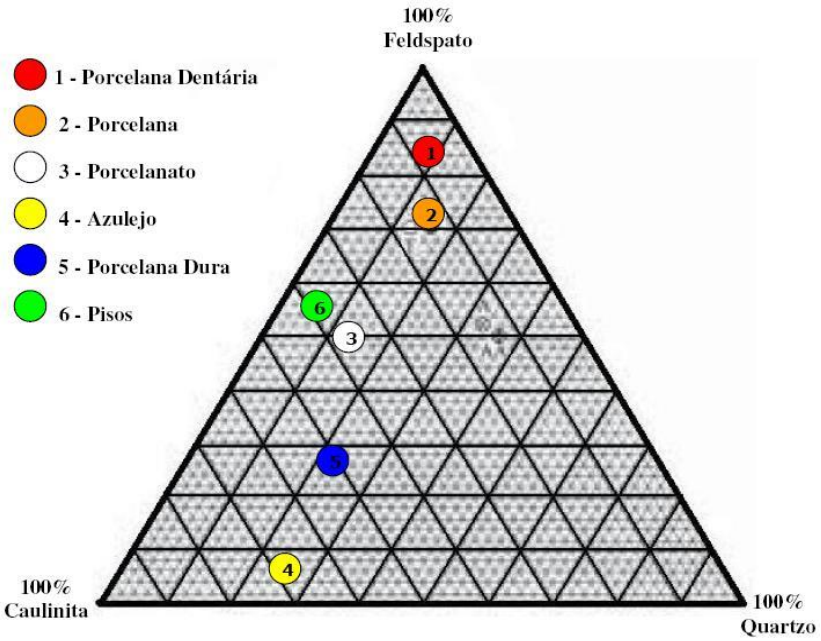


Figura 2.15 – Diagrama ternário dos produtos de cerâmica de revestimento

A Tabela 2.8 corresponde ao quadro típico das características químicas das matérias-primas utilizadas na formulação de massas de porcelanato (OLIVEIRA, 1998).

Tabela 2.8 – Composição química de matérias-primas empregadas na produção de porcelanato.

Matérias-Primas	**Composição Química (%)**								
	SiO_2	**Al_2O_3**	**K_2O**	**Na_2O**	**TiO_2**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**P.F.***
Caulim	49	36	0,5	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2	12
Argila Plástica	64	25	1,5	0,6	0,3	0,4	0,6	0,5	7
Feldspato	70	19	1,2	7	0,3	0,3	0,2	0,2	0,5
Quartzo	98	0,8	-	0,2	-	0,3	0,1	0,2	0,2
Talco	51	8	0,2	-	0,3	0,6	0,3	30	7

* Perda ao fogo.

2.3.2.1 - Argila

As argilas se caracterizam por se constituírem em grande parte de argilominerais, ocorrendo, normalmente, outros materiais e minerais acessórios, tais como quartzo,

feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, etc (ABREU, 1973).

As argilas quando em presença de água apresentam uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a verde, retração linear de secagem, compactação, tixotropia etc, devido à presença dos argilominerais o que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, ilita e esmectitas ou montmorilonita. A diferença entre esses argilominerais está no tipo de estrutura e nas substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, por exemplo, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro. Como conseqüência dessas substituições tem-se a neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions, por isso, observa-se que, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na ilita assim como na montmorilonita ocorre substituição e o cátion neutralizante é respectivamente o potássio e o sódio, cálcio, potássio entre outros. Essa substituição provoca diferentes características das argilas, tornando-as apropriadas para diversas aplicações tecnológicas (CALLISTER, 2002). Argilas com maior presença de argilomineral específico apresentam características específicas como é o caso das argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita, estas, são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que outras argilas devido à presença de potássio e ferro em maior concentração tem sua refratariedade reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação, assim, surge então à necessidade de se eliminar essas impurezas, seja por processos físicos ou químicos. A esse processo dá-se o nome de beneficiamento (ABCeram, 2008).

As argilas para a produção de porcelanato são, geralmente, plásticas e são compostas de caulinita e outros argilominerais subordinados (illita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. Na composição da massa, as argilas, têm a função de dar coloração clara na queima, fornecer plasticidade e características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, conferir com as próprias características fundentes uma boa densidade na queima e dar ótima resistência mecânica nos produtos finais. A cor de queima clara deve-se aos baixos teores de ferro e outros elementos corantes, além de teores consideráveis de caulinita característica esta que tornam essas argilas escassas (MALISKA, 2000). Devido a essa escassez, para a produção do porcelanato são utilizadas misturas de vários tipos de argilas, plástica, não plásticas, com alto teor de caulinita, ou mais ricas em materiais argilosos como ilita e montmorilonita, de forma

que, a massa conseguida confira as características físicas necessárias para um produto final de qualidade.

2.3.2.2 - Caulim

Caulim é uma argila de granulometria fina, geralmente de cor branca, e de boa inércia química. O mineral do caulim mais comum e mais importante industrialmente é a caulinita, $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, formada do intemperismo residual, por alteração hidrotérmica. Os tipos de caulim variam de acordo com suas características físicas: alvura, grau de cristalização, opacidade, viscosidade, forma das partículas etc. Os minerais que mais comumente constituem o caulim, caulinita, haloisita, diquita e nacrita, têm composições químicas essencialmente similares, porém cada um deles tem diferenças estruturais. O caulim pode apresentar impurezas coloridas, como, por exemplo, hematita, que deprecia seu valor comercial, se destinado à produção de papel (MODESTO, 2003).

A caulinita na massa cerâmica de porcelanato tem seu emprego em teores que variam de 10 % a 15 %, por atribuir a massa cerâmica características próprias desse material, ou seja, dar cor branca a massa. Além disso, por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3) funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica. A alumina também pode tomar parte na formação vítrea do tipo silico-aluminosa quando se associa a com elementos alcalinos fundentes, porém sua constituição predominante ao final da queima é como mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), que devido a sua estrutura funciona como “esqueleto” dos materiais cerâmicos obtidos, contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica.

O caulim cerâmico deve possuir um teor de caulinita entre 75 % e 85 % e não ter minerais que afetem a cor de queima, como o Fe_2O_3, cujo teor deve ser menor que 0,9 %, de modo que a cor da alvura, após a queima, esteja na faixa de 85 % - 92 % (BIFFI, 2002).

2.3.2.3 - Feldspato

Os Feldspatos (Figuras 2.15 e 2.16) são os minerais que predominantemente dão origem a caulinita e haloisita, em qualquer das formas, quer por intemperismo, quer por ação hidrotermal. Um feldspato para se transformar pela ação do intemperismo em caulinita, deve passar pela forma de mica moscovita como fase intermediária. Até o presente, não se tem

evidência experimental da transformação direta de feldspato em caulinita, sem uma fase intermediária (SANTOS, 1989).

Durante a sinterização, o feldspato que contem minerais alcalinos altamente fundentes a elevadas temperaturas produzem grande quantidade de fase líquida, cuja viscosidade diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que, por forças de capilaridade, penetre nos poros existentes reduzindo-os gradativamente (ORTS, 1991). Os álcalis encontrados nas argilas são quase totalmente devido aos feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para a vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Os feldspatos, por serem materiais com elevado teor de álcalis (K_2O e Na_2O), feldspatos potássico ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ - ortoclásio) e o sódico ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ - albita), respectivamente, quando presentes na massa cerâmica, reduzem a temperatura de queima - por terem temperatura de fusão relativamente baixa e sendo assim empregados como fundente ou geradores de "massa vítrea" nas massas cerâmicas e nos vidrados - e a porosidade do produto. Para a indústria cerâmica estas duas condições são importantes para os produtos uma vez que além de baixar o custo, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (ABCeram, 2008).

Figura 2.16 - Feldspato potássico – Ortoclásio;

Figura 2.17 - Feldspato sódico – Albita

2.3.2.4 - Quartzo

O óxido de silício (Figura 2.17) é encontrado na natureza sob as formas polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se no quartzo beta a 573°C e em tridimita a 870°C. À

temperatura de 1470°C ocorre à transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713°C, conforme Figura 2.18 **(**DEER, 1975).

Figura 2.18 – Quartzo

A presença de quartzo nas massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento é fundamental já que este é um dos componentes responsáveis para controle da dilatação/retração e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a queima, além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima e por ser um importante regulador da correta relação entre SiO_2 e Al_2O_3 para a formação de mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) [SANCHEZ, 2001]. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina, a mulita, se forma. O produto queimado é constituído de uma matriz vítrea, na qual partículas de mulita e as partículas de quartzo que não se dissolveram totalmente estão dispersas [RADO, 1988; SANCHES, 1998]. O quartzo finamente moído pode ser muito útil quando misturado nas argilas que contém calcário, utilizadas na massa cerâmica, pois a 900 ºC reage com CaO formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto (REED, 1995).

Um ponto importante a ser observado na massa cerâmica com presença de quartzo é durante a queima do corpo cerâmico, em torno de 573 ºC, o quartzo altera de tamanho, com um brusco aumento de volume superior a 3 %. Durante essa transformação a taxa de aquecimento deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela brusca variação do volume. Na fase do resfriamento, entre 1250 ºC e 1100 ºC, esse pode ser rápido. Isto evita a cristalização da cristobalita, o resfriamento rápido também favorece o desenvolvimento de vidros transparentes, enquanto que o resfriamento lento favorece a formação de cristais com efeito opaco ou mate. Entre 573 ºC e 300 ºC ou 200 ºC ocorrem

mudanças físicas na sílica o que torna recomendável um resfriamento lento em ambos os pontos (BOSCHI, 2008).

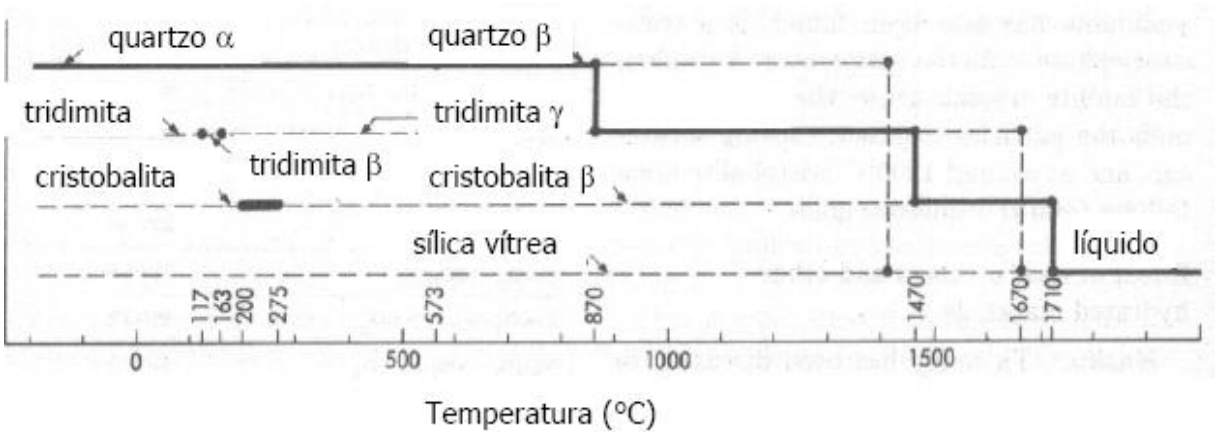


Figura 2.19 – Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo

2.3.2.5 - Talco

Dentro de um conjunto de componentes acessórios, o talco ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) é um dos mais importante desse grupo que é empregado nas massas cerâmicas para diminuir a percentagem de feldspato na composição e/ou a temperatura ótima de queima. O talco atua como gerador de eutéticos de baixa temperatura, sendo mineral baseado em cálcio e magnésia e que, portanto, podem afetar o desenvolvimento da cor, assim como o intervalo de queima da massa. Por esses dois motivos, seu emprego na massa deve ser sempre nos menores percentuais possíveis, sendo aconselhável a sua utilização em percentuais variáveis de até 4 % (LLORENS et al., 2000). Outras funções da introdução de talco nas massas cerâmicas são: aumento na resistência às manchas (a partir de valores acima de 1,6 %); resistência ao choque térmico; melhoria no módulo de ruptura a flexão com melhorias de até 30 %; favorece as operações de polimento quando a microporosidade é mínima; e baixa o coeficiente de dilatação térmica (BIFFI, 2002).

2.3.3 - Processo de fabricação

A fabricação de porcelanato envolve diversas variáveis ao longo de cada etapa do processo produtivo. Somente quando os ajustes de cada etapa estão adequados obtém-se um

produto final de maneira eficiente, econômica e controlada, com poucas perdas (ZAUBERAS, 2003).

As composições das massas para a obtenção do porcelanato sofreram grandes mudanças ao longo dos últimos anos. Tais mudanças têm como justificativa básica o desenvolvimento tecnológico ocorrido na área de maquinarias do setor cerâmico, moinhos, fornos a rolo e prensas hidráulicas de elevada pressão, tudo isso associado ao processo de queima rápida.

2.3.3.1 - Etapa de preparação da massa

O desafio na produção do porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. As demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de poder-se prever as características do produto final. A etapa de preparação da massa é constituída normalmente por uma fase de moagem das matérias-primas em moinho de bolas, como mostra a Figura 2.19, na qual é uma etapa crítica onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós-queima, já que a forma das partículas permite a obtenção de um semi-acabado prensado uniformemente. O processo de moagem realiza-se em presença de água ou não, classificando esta fase em preparação por “via úmida” ou “via seca” (RIBEIRO, 2001).

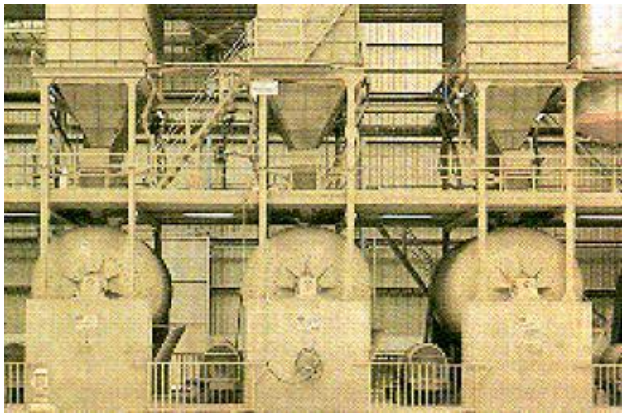


Figura 2.20 – Moinho de bolas

Em casos especiais, de preparação da massa por via úmida, consiste em diluir as matérias-primas argilosas, nas quais adiciona-se posteriormente os não plásticos, previamente moídos.

A operação de redução de tamanho efetua-se para aumentar a reatividade entre os materiais e diminuir a incidência das impurezas presentes nas matérias-primas. A esta operação sempre vem associada de peneiramento posterior para a separação das partículas de maior tamanho (RIBEIRO, 2001; BARBOSA Jr, 1997).

Um primeiro aspecto a considerar na etapa de moagem é a dureza das matérias-primas ou a dificuldade existente para desintegrá-las. Algumas matérias-primas, como talcos, dolomitas e inclusive argilas muito compactadas, são pouco adequadas para uso no processamento via seca, devido a alta abrasão que produzem nos moinhos, a geração de grande quantidade de impurezas e a dificuldade de obter tamanhos de partículas pequenas.

A moagem via úmida, permite a homogeneização de um amplo aspectro de matérias primas, moendo-as finamente, obtenção de pós muito fluidos que asseguram o enchimento ideal da forma e a realização de um melhor peneiramento para a eliminação de impureza. No final da moagem, tem-se uma suspensão aquosa das matérias-primas finamente moídas, a barbotina, com conteúdo de água que varia em função do tipo de material. Esse teor gira em torno de 30 % a 40 %. Para a eliminação dessa água faz-se uso do atomizador (SAINZ et al., 1999).

Outro aspecto a considerar, é a dificuldade para deflocular a massa, seja porque alguma argila das argilas presentes tenha uma plasticidade excessiva, ou pela presença de sais solúveis floculantes, tais como sulfatos. Este fato condiciona que uma argila, a não ser que se utilize em pequenas proporções, possa ser apta ou não para seu processamento por via úmida. O uso de composições de difícil defloculação terá um custo adicional pelo aumento na quantidade de defloculante a ser utilizado, ou pelo baixo conteúdo em sólidos utilizado nas etapas de moagem e atomização (RIBEIRO, 1999).

O processo de moagem via seca e umidificação tradicional tem evoluído até a granulação nos processos via seca, entretanto, a moagem via úmida é usada em maior número, sobretudo, quando se quer qualidades superiores. As vantagens do processo a seco são os seus custos relativamente baixos de implantação e de operação e menor consumo de energia (com relação ao processo via úmido).

A atomização, a qual é utilizada no processo via úmida, tem como função a retirada da água da barbotina proveniente do ciclo de moagem. Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do

atomizado, conforme Figura 2.20. Ao final do processo da atomização é possível obter partículas arredondadas com umidade e distribuição granulométrica adequadas à prensagem (BIFFI, 2002). Variações no tamanho de partículas significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém atomizada não poderá ser inferior às 36h, de forma a garantir a homogeneização da umidade (BIFFI, 2002).

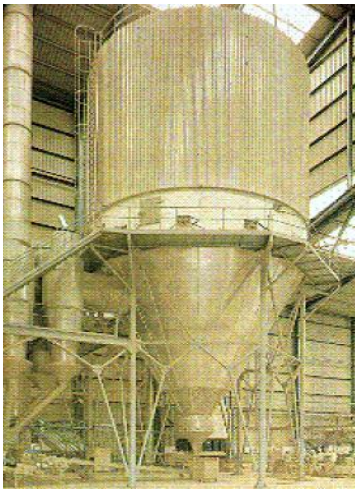


Figura 2.21 – Atomizador

2.3.3.2 - Etapa de conformação

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna, sendo o processo de molde mais usado na indústria cerâmica para a fabricação de placas cerâmicas e revestimento, devido à maior estabilidade dimensional que se consegue no produto final, além da sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBERTO, 2000; ALBERTO, 2001).

A operação de prensagem compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Na prensagem, os pós com umidade geralmente variável entre 4 % e 7 %, são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo), com pressões específicas de compactação de 200 – 400 kg/cm^2 a 500 kg/cm^2 (20 – 40 MPa a 50 MPa) de acordo com os formatos das placas cerâmicas e do tipo de produto, requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas, conforme Figura 2.21, com capacidade de até 5000t. Tal pressão provoca um rearranjo e

parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico (ALBERTO, 2000; ALBERTO, 2001).

Figura 2.22 – Prensa hidráulica

Para que se obtenha um ótimo resultado na etapa da conformação é preciso fornecer aos pós um adequado conteúdo de água, o que favorece certa plasticidade do material. É também necessária uma eficaz expulsão do ar da massa, na qual o processo é realizado em pelo menos dois tempos (cuja presença é tão maior quanto mais fina é a granulometria dos pós) (SANTOS, 1989).

A variação da densidade aparente deverá ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade. O uso de estampos isostáticos é imprescindível. Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada de forma a garantir uma penetração de 1,5 mm a 2,0 mm. Os produtos decorados são críticos, pois o desvio na planaridade das peças deverá ser mínimo, já que no processo de polimento a camada removida deverá ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade (GORINI, 1999; PAULA, 1997).

A esmaltação consiste na aplicação por distintos métodos, de uma ou várias camadas de vidrado com uma espessura compreendida entre 75 – 500 microns no total, que cobrirá a superfície da peça (RAIMONDO, et. al. 2006).

Este tratamento realizar-se-á para conferir ao produto queimado uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como:

- Impermeabilidade;
- Facilidade de limpeza;

- Brilho;
- Cor;
- Textura;
- Resistência química e mecânica.

Os revestimentos cerâmicos esmaltados são cada vez mais utilizados por suas características funcionais e estéticas. Apesar disso, enfrentam a concorrência de diversos produtos, como: madeira, carpete, pedra (mármore, granito e outras), vinil, plástico e papel. Em função da crescente melhoria da qualidade dos revestimentos cerâmicos esmaltados, principalmente no que se refere à resistência ao atrito, observa-se maior utilização em lugares de grande movimento, como aeroportos, hotéis, escolas, hospitais etc (GORINI, 1999).

As características mais favoráveis à cerâmica para revestimentos em relação aos seus concorrentes são: a) limpeza e higiene; b) incombustibilidade; c) durabilidade; d) indeformabilidade; e e) impermeabilidade. Além dessas, pode-se citar ainda o preço mais elevado de outros produtos, principalmente mármores e granitos, o que também favorece a cerâmica para revestimento.

É possível ter sistemas de aplicação de esmaltes a véu (máquinas de fieira, de campana), a spray (cabine de aplicação de copos, em tubo, cabana de discos giratórios, aerógrafo, em ordem decrescente com relação à dimensão média desejada das gotas) ou a rolo (Rotoglaze).

2.3.3.3 - Etapa de queima

O ciclo de queima é a fase do processo na qual se manifestam os resultados dos processos de moagem e de compactação. Temperatura e tempo são parâmetros fundamentais que devem ser avaliados atentamente para se alcançar os objetivos prefixados, ou seja, a obtenção de um material muito vitrificado com baixa porosidade mediante a aplicação de um ciclo de queima rápida, usualmente 60 a 80min, a temperatura da ordem de 1200 °C a 1230 °C (ALEXANDRE, 2006). Os componentes das massas cerâmicas que eram submetidas a queima lenta, devido ao longo tempo de sinterização, tinham tempo de participar das muitas reações que levavam à modificação total da sua composição, com a formação de novos compostos. Na queima rápida, isso não ocorre, visto que os componentes da massa geralmente se comportam, no sinterizado, com suas características próprias (SACMI, 1996). Através da queima, os materiais cerâmicos adquirem características mecânicas adequadas às

diferentes utilizações específicas e correspondentes propriedades de inércia físico-quimica (ALEXANDRE, 2006).

Atualmente a sinterização é feita em fornos a rolo, conforme Figura 2.22, sobre os quais as peças cerâmicas são dispostas diretamente em uma única camada (monoestrado), com ciclos de 60 a 70 min e temperaturas de 1200 a 1250 °C. Tais máquinas já são universalmente empregadas na produção da monoqueima e, lentamente, vão se introduzindo na produção da biqueima, substituindo os velhos e lentos fornos a túnel. Na queima do porcelanato, a sinterização em presença de fase líquida viscosa é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e conferem-lhes as propriedades desejadas (BOSCHI, 2008).

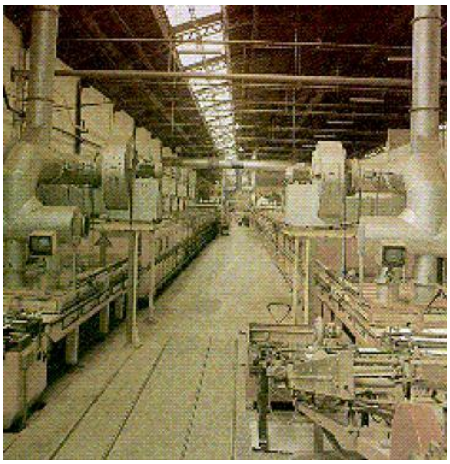


Figura 2.23 – Fornos a rolo

Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é imprescindível que ocorram as seguintes características na queima:

- Desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada.
- No intervalo de queima, a variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade devem ser graduais com a temperatura, para que as alterações de contração linear, absorção de água e deformação piroplástica também o sejam.

Os processos de monoqueima, via úmida e via seca, são apresentados esquematicamente na Figura 2.23.

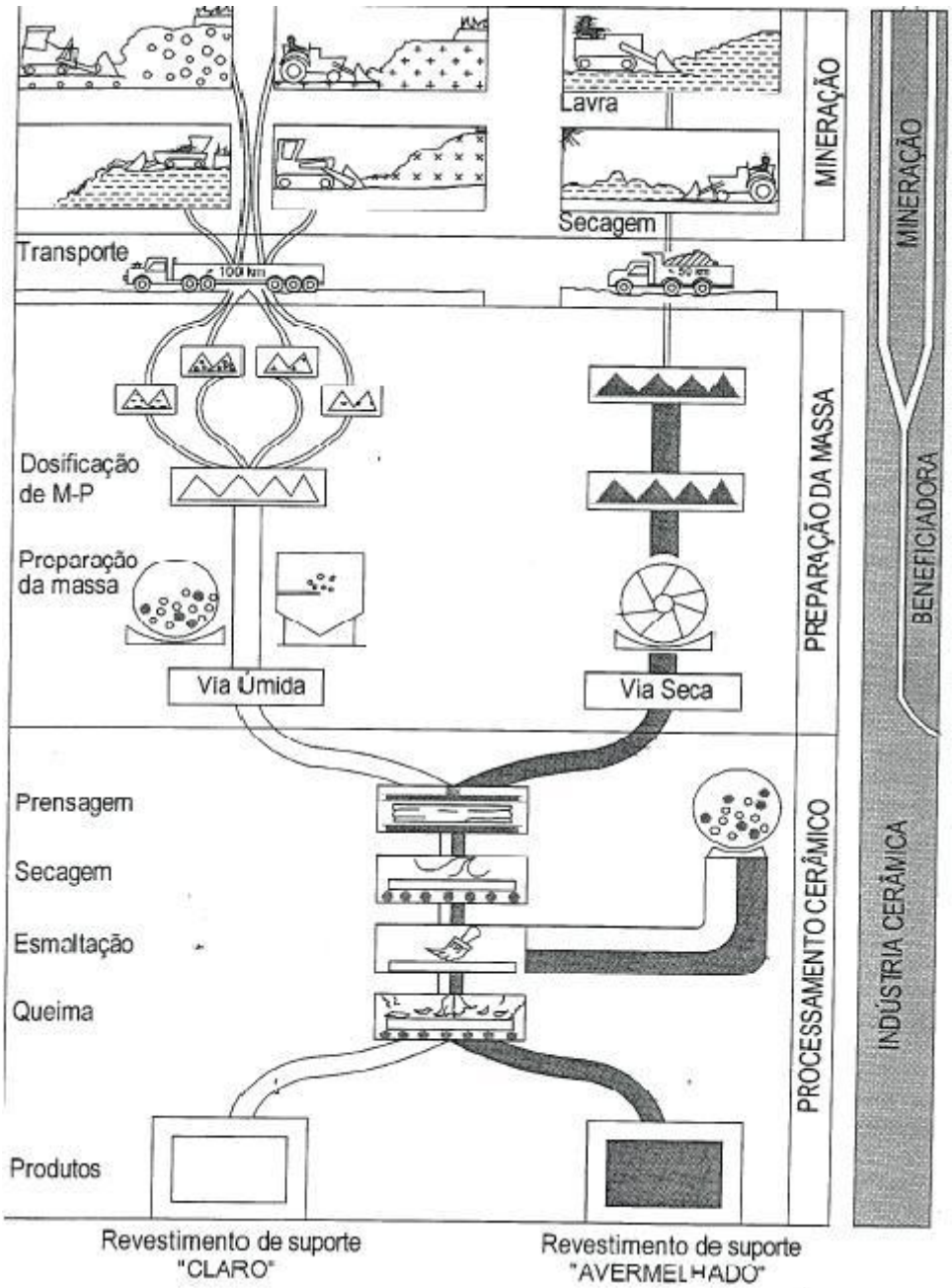


Figura 2.24 – Fluxograma dos processos de monoqueima, via úmida e via seca.

A etapa seguinte é uma inovação na produção de revestimentos cerâmicos: o polimento. O brilho é uma característica bastante procurada pelos consumidores de revestimento, pois além do efeito estético facilita também a limpeza. O equipamento usado para conferir brilho às peças vem acoplado a outro equipamento que são as retificas de forma para que todas possuam exatamente o mesmo tamanho. Esta retificação também está sendo realizada nas peças de porcelanato natural (produto não polido). No polimento, alguns poros fechados que se encontram distribuídos no interior da peça são abertos para a superfície, podendo levar a uma diminuição da resistência a manchas, o que é indesejável, pois com o

uso isso poderia significar a deterioração da superfície (ARANTES, 2001; BITTENCOURT, 2002).

Como já foi mencionado anteriormente, o controle do tamanho, formato e a interligação dos poros é fundamental. O produto ideal é aquele que apresenta uma microestrutura composta de poros isolados e de tamanho inferior a 15 μm. A etapa de classificação é feita em máquinas semi-automáticas onde o operador avalia somente os defeitos estéticos e a tonalidade. Os defeitos relativos à planaridade e dimensão são avaliados por sensores eletrônicos. Após esta etapa, o produto estará pronto para ser embalado e comercializado. A representação esquemática do processo de fabricação do porcelanato é mostrada na Figura 2.24.

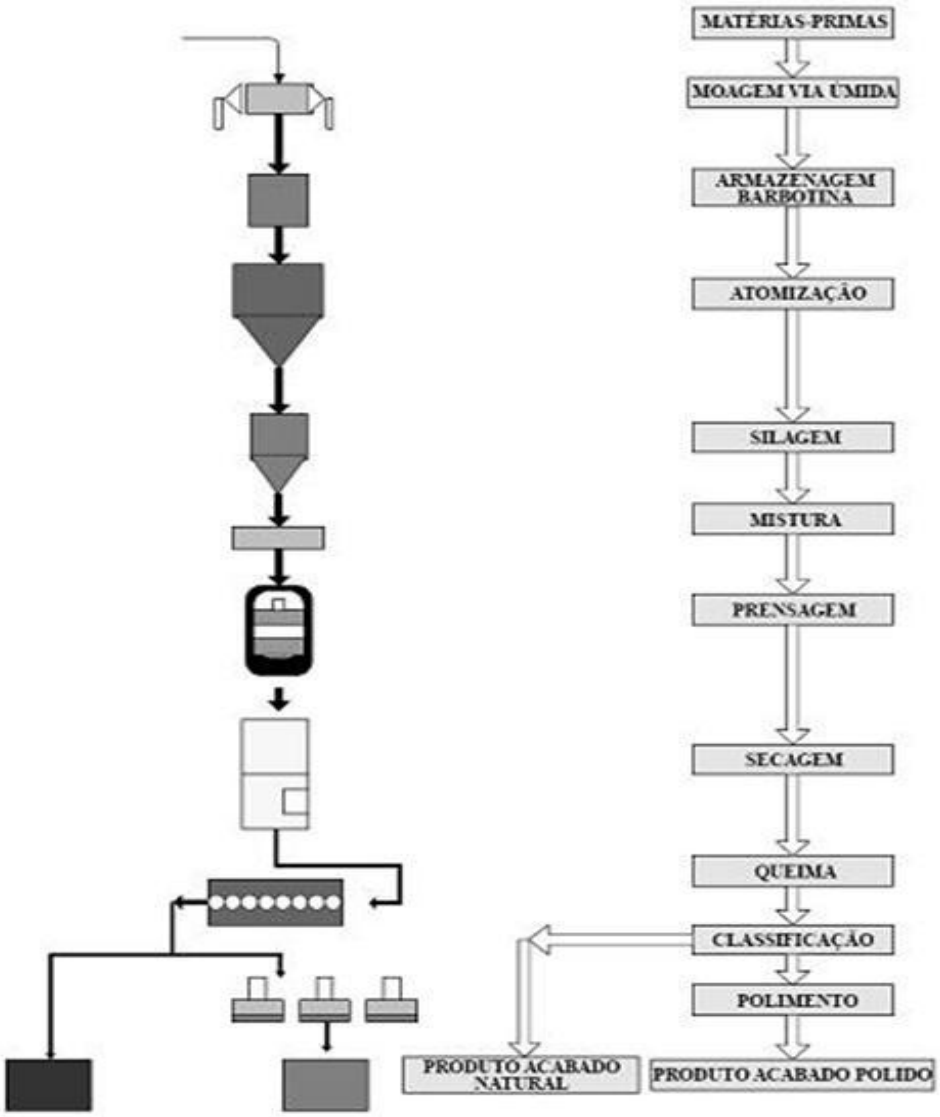


Figura 2.25 - Representação esquemática do processo de fabricação do porcelanato.

2.3.4 - Parâmetros tecnológicos fundamentais

A fabricação de revestimentos cerâmicos envolve diversas variáveis ao longo de cada etapa do processo produtivo, relacionadas com os ajustes de cada equipamento (moinhos, prensas, linhas de esmaltação/decoração, secadores, fornos). Somente quando os ajustes de cada etapa estão adequados obtém-se um produto final de maneira eficiente, econômica e controlada, com poucas perdas.

2.3.4.1 - Grau de Moagem

Para favorecer as reações de vitrificação e densificação durante a queima, o valor do resíduo passante em malha 230 mesh, da barbotina após moagem, deve ser pequeno e dentro de uma faixa muito restrita, entre 0,5 % e 1 %. A estes valores de resíduo, correspondem normalmente a diâmetros médios de partícula compreendidos entre 15 µm e 20 µm. Este nível de granulometria contribui para aumentar a superfície específica das partículas que compõem a massa cerâmica e, portanto, a reatividade durante a queima (RIBEIRO, 2001).

2.3.4.2 - Granulometria da massa cerâmica prensada

A partir das características dos grânulos que compõe a massa cerâmica para prensagem, define-se a estrutura dos poros do compacto cerâmico. Sabendo-se que os grânulos são nada mais que aglomerados de partículas primárias unidas entre si por ligações secundárias, espera-se que estes apresentem uma certa quantidade de poros em seu volume, que é denominada de porosidade intragranular. Sabe-se ainda que, quando os grânulos preenchem as cavidades do molde, sempre ocorrerá a formação de vazios entre os mesmos, por mais eficiente que seja o empacotamento. A este segundo conjunto de interstícios formado durante o empacotamento dos grânulos, dá-se o nome de porosidade intergranular. O conjunto formado pelos poros intragranulares e intergranulares, durante o preenchimento das cavidades do molde, define a disposição inicial de poros no compacto cerâmico, conforme mostrado na Figura 2.25 (ARANTES, 2001; BARBOSA, 1997).

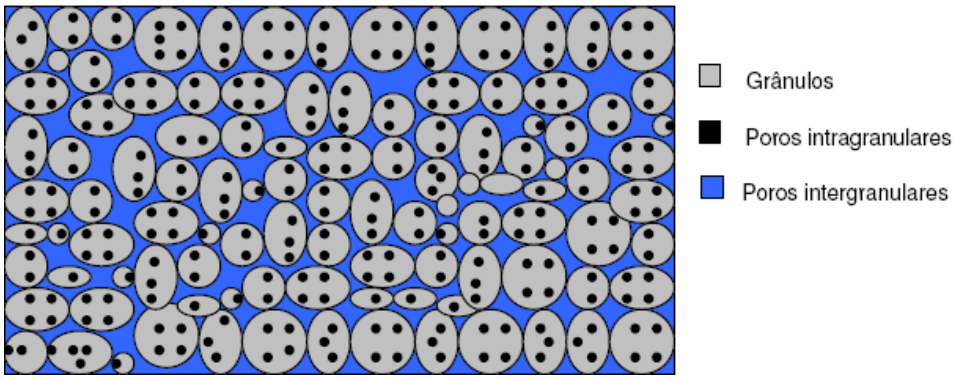


Figura 2.26 – Disposição inicial dos poros após preenchimento do molde

É fato e importante ressaltar que existe uma diferença de tamanho entre os poros de natureza intragranular e intergranular, sendo os poros intergranulares com tamanhos consideravelmente maiores que os poros intragranulares. Com relação ao volume total destes poros intragranulares, este depende, principalmente, da forma e da distribuição das partículas que compõem o grânulo. Uma distribuição de tamanho de partículas adequada promove um empacotamento de partículas de elevada densidade relativa, minimizando o volume destes poros no compacto (ALBERO, 2000). No caso de produtos atomizados, que representam praticamente toda a produção atual de porcelanato, também é importante um alto teor de sólidos na barbotina, sem que, entretanto, seja prejudicada a eficácia do processo de atomização (RIBEIRO, 1999). No caso do volume total dos poros intergranulares, este, depende da distribuição de tamanho dos grânulos, do formato deste grânulos, e também de sua textura superficial, além da fluidez do pó. A condição de máximo empacotamento é obtida com grânulos de formato esférico, isentos de crateras ou ocos, de superfícies lisas e com uma distribuição de tamanho adequada. O grânulo obtido deve apresentar baixa resistência mecânica, para que durante a etapa de prensagem o mesmo seja quebrado, originando assim, microestrutura com menor porosidade (HECK, 1996).

2.3.4.3 - Ciclo de queima

É a fase do processo, na qual se manifestam os resultados dos processos de moagem e de compactação. Temperatura e tempo são parâmetros fundamentais que devem ser avaliados atentamente para se alcançar os objetivos prefixados, ou seja, a obtenção de um material muito vitrificado com baixa porosidade mediante a aplicação de um ciclo de queima rápida, usualmente 50 min a 70 min, a temperatura da ordem de 1200 °C a 1230 °C.

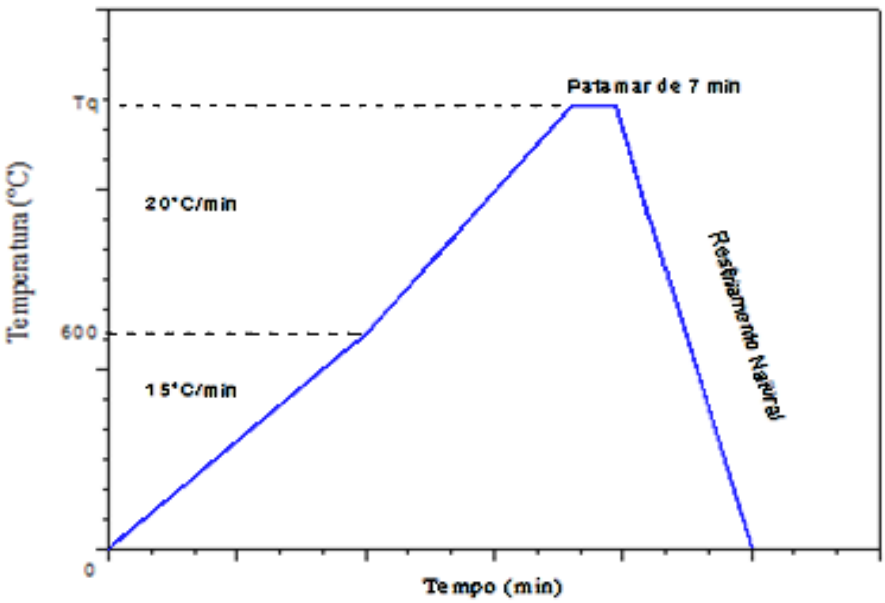


Figura 2.27 – Representação do ciclo de queima para porcelanato

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente capítulo apresenta os materiais selecionados para a realização deste estudo e todo o método experimental utilizado para tornar efetivo os objetivos propostos. O desafio na produção do porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade do lote e atender às especificações, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. As demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de poder-se prever as características do produto final. No fluxograma (Figura 3.1), esta descrito o procedimento detalhado, bem como as técnicas de caracterização.

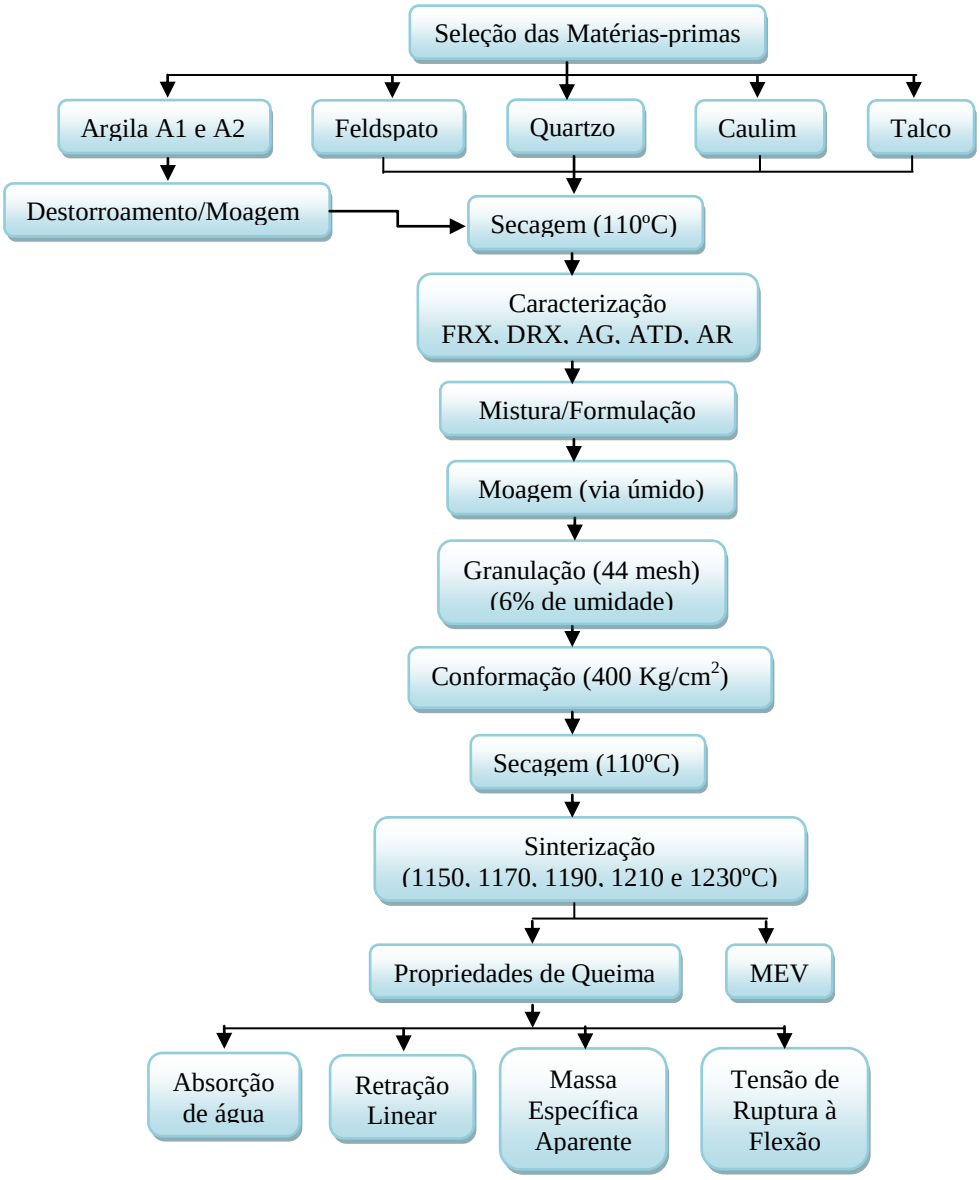


Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental adotada

3.1 - Massas cerâmicas estudadas

As matérias-primas empregadas para produção do porcelanato são de grupos de minerais distintos. Estes exercem influência específica sobre as características finais do produto (BIFFI, 2002).

Para a realização deste trabalho, seis massas cerâmicas foram estudadas. Elas foram compostas a partir de seis matérias-primas, sendo: duas argilas plásticas, designada por argila A1 e argila A2, um caulim, um feldspato, um quartzo e um talco conforme Tabela 3.1, a qual indica também a origem e função exercida na massa cerâmica.

Tabela 3.1 – Matérias-primas utilizadas nas formulações cerâmicas estudadas.

Matérias-Primas	Origem	Função
Argila A1	ALHANDRA / PB	Plasticidade – essencial na fase de conformação
Argila A2	Município de Goianinha/RN	Plasticidade – essencial na fase de conformação
Caulim	ARMIL - Parelhas/RN	Atribui cor branca na massa Resistência mecânica a elevadas temperaturas
Feldspato	ARMIL - Parelhas/RN	Agente fundente ou geradores de “fase líquida”
Talco	ARMIL - Parelhas/RN	Componente acessório aos fundentes
Quartzo	ARMIL - Parelhas/RN	Controle dimensional

A partir da correta definição das proporções e características físicas e químicas de cada uma das matérias-primas utilizadas para a produção do porcelanato, é que surge a massa cerâmica capaz de gerar produtos compatíveis com as exigências requeridas. Na Figura 3.2 observa-se as matérias-primas estudadas. As argilas A1 e A2 com granulometria 35 mesh e o caulim, feldspato, quartzo e talco com granulometria 75 µm (200 mesh).

Figura 3.2 – Matérias-primas estudadas para produção de porcelanato

As composições das massas cerâmicas, obtidas após moagem via úmido e secagem em estufa à 110°C ± 5°C, para produção de porcelanato utilizadas neste trabalho são listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Formulações de massa cerâmica para produção de porcelanato

Formulações	Argila A1 (%)	Argila A2 (%)	Feldspato (%)	Caulim (%)	Talco (%)	Quartzo (%)
1	28	-	45	17	-	10
2	-	28	45	17	-	10
3	35	-	45	17	3	-
4	-	35	45	17	3	-
5	28	-	45	17	3	7
6	-	28	45	17	3	7

3.2 - Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas cerâmicas utilizadas foram submetidas aos seguintes ensaios: fluorescência de raios X – determinação da análise química; difração de raios X – análise das fases mineralógicas; granulometria à laser – distribuição do tamanho de partículas; análise racional; e análise térmica diferencial – comportamento térmico.

3.2.1 - Análise química por fluorescência de raios X

A análise química pelo método de fluorescência de raios X das matérias-primas foi realizada pelo equipamento EDX-700 da Shimadzu. Para a realização das mesmas foram

utilizadas matérias-primas com granulometria inferior a 75 µm (200 mesh) em atmosfera a vácuo. Os resultados obtidos estão na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes nas composições das fases que compõem as matérias-primas.

A técnica detecta elementos químicos com numero atômico entre Sódio (Na^{11}) e Urânio (U^{92}).

3.2.2 - Análise mineralógica por difração de raios X

Para a análise por difração de raios X, as matérias-primas foram moídas e passadas na peneira de 200 mesh (75 µm) (ABNT n° 200, 0,074 mm). O equipamento utilizado foi XRD-6000 Shimadzu com radiação de Cu-Kα (λ = 1,54056 Å). Os parâmetros utilizados foram corrente de 30 mA, e ângulo de varredura (2θ) de 5° a 80°, com velocidade de 1,5° / min, passo de 0,02° e tensão de 40 kV. A avaliação das fases das matérias-primas foi realizada por comparação entre picos gerados no difratograma e as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Difraction Date).

3.2.3 - Análise Racional

Com a utilização dos dados obtidos nas análises de FRX e de DRX foi possível realizar a análise racional (AR) das matérias-primas, tornando-se assim viável a quantificação das fases cristalinas presentes nos minerais. Esta análise foi feita através da utilização do programa computacional “MIDS” desenvolvido na UFRN (VARELA, 2005). Este método propõe a resolução simultânea de equações lineares via NNLS “Nonnegative Least Squares” ou mínimos quadrados não-negativos. O número de equações é definido pelo número de componentes considerados usuais na matéria-prima, que são detectados por DRX. Neste método, para cada componente existente na matéria-prima é constituída uma equação linear, além da equação referente ao percentual de quartzo livre, de tal maneira que a soma das fases mineralógica dos componentes e proporcional ao somatório total encontrado na análise química (VARELA, 2005).

3.2.4 - Análise Granulométrica

A análise de granulometria a laser com as matérias-primas foi realizada em um analisador de tamanho de partícula CILAS modelo 920L controlado pelo programa CILAS versão 2.56. Preparou-se a aparelhagem com o auxílio do programa, circulando o agente dispersante (mistura de água destilada 10 ml, e detergente neutro 2 ml, para cada 2 g de material) para evitar a aglomeração de partículas, permitindo melhor precisão durante as leituras. As matérias-primas foram adicionadas ao meio dispersante por 60 segundos e, em seguida, executou-se o programa "the particle expert", obtendo-se uma curva de distribuição de tamanho de partículas.

3.2.5 - Análise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que avalia o comportamento de um material em função da temperatura, auxiliando na caracterização e identificação desse material. As curvas de DTA revelam que o material sofre mudanças durante seu aquecimento ou resfriamento. Essas variações de energia podem ser resultados de quatro causas principais: transição de fase, decomposições no estado sólido, reações com gases como o oxigênio (reações superficiais) e transição de segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia) (FIGUEIREDO, 1986). Para avaliar termicamente as matérias-primas em estudo, utilizou-se o analisador Termodiferencial (DTA–50H, Shimadzu) e o equipamento RD-3000 (Bp Engenharia), ambos alocados no Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS. Para os dois tipos de análise, foram utilizadas massas em torno de 15 mg, com granulometria inferior a 200 mesh (75 µm) (ABNT n° 200, 0,074 mm), sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 12,5 °C/min entre 27 °C e 1000 °C. Esta temperatura é o limite admitido pelo equipamento RB-3000. Para o analisador Termodiferencial (DTA-50H, Shimadzu) um limite máximo de temperatura, entre 27 °C e 1200 °C.

3.3 - Moagem

A moagem é uma etapa crítica onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós-queima, já que a forma dos grãos permite a obtenção de um semi-acabado prensado uniformemente.

As seis formulações mostradas na Tabela 3.1, foram moídas via úmida em moinho de bolas, conforme Figura 3.3, por 1,5 h, com proporção massa/bolas de 1:3, obtendo-se um resíduo de 3% a 5% na peneira #320, permitindo assim obter um material fino, aumentando a reatividade entre os materiais, e a realização de um melhor peneiramento para eliminação de impurezas presentes na matéria-prima. No final da moagem, obteve-se uma suspensão aquosa das massas cerâmicas finamente moídas, a barbotina, a qual foi seca em estufa à (110 ± 5) °C.

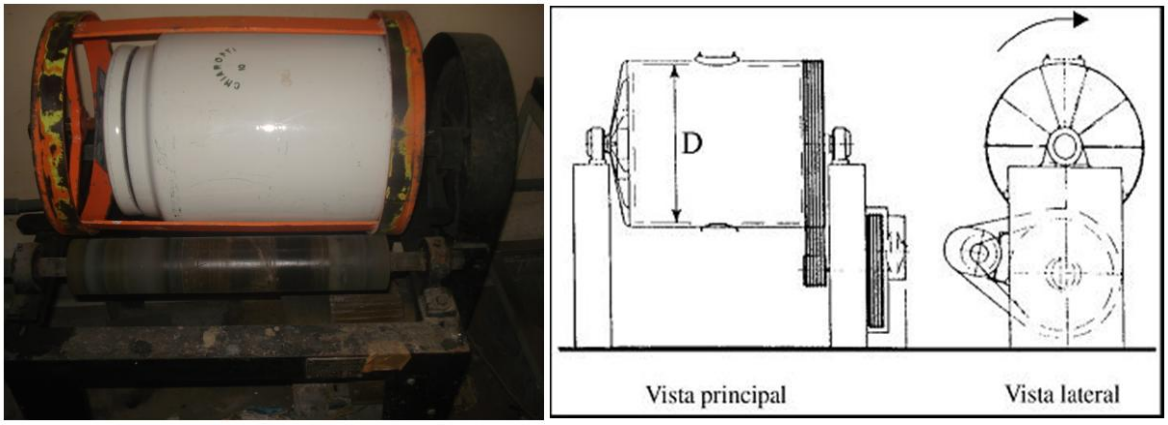


Figura 3.3 – Moinho de bolas utilizado no processo de produção do porcelanato

3.4 - Conformação por prensagem

O processo de conformação por prensagem das massas cerâmicas em estudo, com umidade aproximadamente de 6 % e granuladas em peneira malha 48 mesh, foi realizado com uma Pressão de 400 Kg/cm^2 em prensa hidráulica, modelo PHS 15 t SCHULZ (Figura 3.4). Obteve-se amostras com seção retangular com massa, comprimento, largura e altura de aproximadamente 13g, 6 cm, 2 cm e 0,5 cm, respectivamente.

Figura 3.4 – Prensa hidráulica utilizada no processo de conformação de amostras

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. Atualmente é o processo de conformação mais utilizado na indústria cerâmica para fabricação de placas cerâmicas e revestimento, devido à maior estabilidade dimensional que se consegue no produto final, além da sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBERTO, 2000; ALBERTO, 2001).

3.5 - Queima

Temperatura e tempo são parâmetros fundamentais que devem ser avaliados atentamente para se alcançar os objetivos prefixados, ou seja, a obtenção de um material muito vitrificado com baixa porosidade mediante a aplicação de um ciclo de queima rápida, usualmente 60 min a 80 min, a temperatura da ordem de 1200 a 1230°C (ALEXANDRE, 2006; SANTOS, 1989).

As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de 1190°C, 1210°C e 1230°C, com taxa de 15°C/min até a temperatura de 600°C e acima desta temperatura uma taxa de 20°C/min, até a temperatura requerida, com tempo de patamar de 7min, em forno elétrico de laboratório de marca JUNG, modelo 2314, conforme Figura 3.5.

Na queima do porcelanato, a sinterização em presença de fase líquida viscosa é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e conferem-lhes as propriedades desejadas (BOSCHI, 2008).

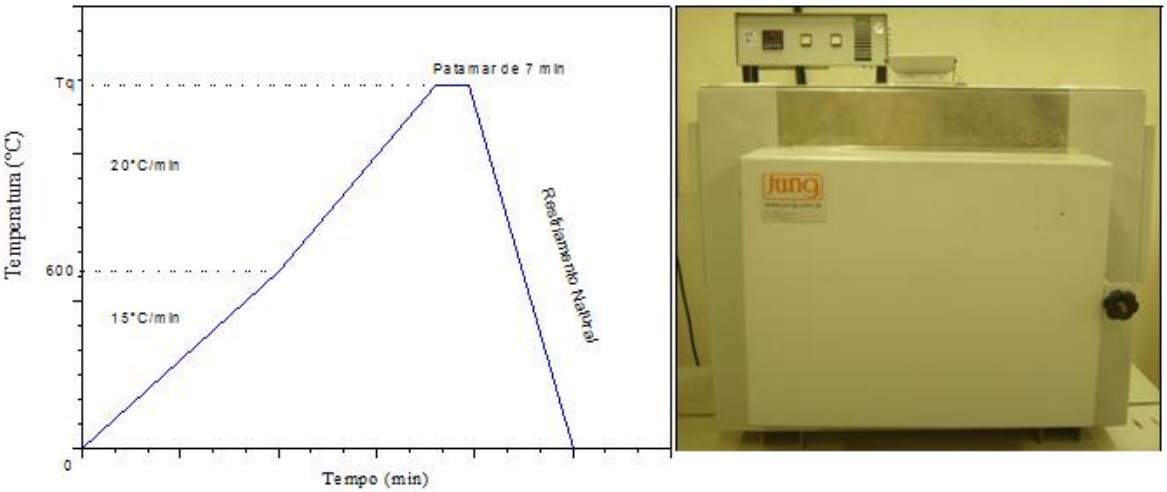


Figura 3.5 – Forno elétrico e ciclo térmico utilizado na produção do porcelanato

3.6 - Caracterização do produto queimado

Para avaliar as características do produto final obtido, foram realizados ensaios tecnológicos de retração linear de queima (RLq), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF) e análise microestrutural por miscrocopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da evolução microestrutural e da superfície de fratura, além da presença de fase líquida formada.

3.6.1 - Retração Linear de queima (RLq)

A determinação da retração linear dos corpos-de-prova após queima foi determinada com base na variação dimensional linear (comprimento). Utilizou-se um paquímetro digital (STARRET, 721) com precisão de 0,01 mm para a medição dos comprimentos. Os valores de retração linear foi realizado de acordo com a equação (3.1), onde RLq indica a retração linear de queima do corpo-de-prova, em percentual, L_0 é o valor do comprimento do corpo-de-prova antes da queima e L_f é o comprimento do corpo-de-prova após o processo de queima. Conforme a norma ABNT, NBR 13818.

$$RL(\%) = \frac{(L_O - L_F)}{L_F} x100 \qquad (3.1)$$

3.6.2 - Absorção de Água (AA)

A absorção de água foi determinada pelo princípio de Arquimedes por imersão em água, de acordo com a norma ABNT, NBR 13818. Os corpos-de-prova foram pesados após o processo de queima em uma balança (TECNAL, 4100) com capacidade de 4100g e precisão de 0,01g. Em seguida, os corpos-de-prova foram submersos em um recipiente com água durante um tempo de 24h, sendo retirado após esse tempo e removido o excesso de água da superfície com um pano umedecido, para que este não absorva água dos corpos-de-prova. Imediatamente após esse procedimento, o material é novamente pesado para se obter massa saturada. O valor de absorção de água é obtido por meio da equação (3.2), onde AA é a absorção de água, em porcentagem, m_u é a massa do corpo-de-prova saturado em água e m_s é a massa do corpo-de-prova seco.

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} x100 \qquad (3.2)$$

3.6.3 - Massa Específica Aparente (MEA)

A massa específica aparente (MEA) é obtida, conforme a norma ABNT, NBR 13818, a partir da razão entre a massa do corpo-de-prova seco e seu volume ou ainda a razão entre a massa seca e a diferença entre a massa saturada e a massa do corpo-de-prova imerso em água, de acordo com a equação (3.3).

$$MEA\,(g/cm^3) = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \qquad (3.3)$$

3.6.4 - Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

A resistência mecânica dos corpos-de-prova prensados foi determinada pela tensão de ruptura à flexão (TRF) em 3 pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios universal da Shimadzu, modelo AG-I com capacidade de 250KN. Para este ensaio utilizou-se a célula de

carga de menor capacidade (50kN) e com sensor de carga máxima de 0,5kN, a fim de se obter maior precisão dos resultados.

A tensão de ruptura à flexão foi obtida aplicando a Equação (3.4), onde F é a carga de ruptura, L é da distância entre os apoios do corpo-de-prova, b é a largura do corpo-de-prova e h é a altura do corpo-de-prova. Os resultados foram obtidos pela média aritmética de cinco valores em corpos-de-prova distintos, conforme a norma ABNT, NBR 13818.

.

$$TRF\ (MPa) = \frac{3FL}{10\ bh^2} \qquad (3.4)$$

3.6.5 - Curvas de Gresificação

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações da absorção de água (AA) e retração linear (RL) da peça em função da temperatura de queima. Assim, tendo-se claramente estabelecida a faixa de AA desejada e a variação de tamanho admissível no produto final, pode-se usar a curva de gresificação para identificar a temperatura na qual essas características são alcançadas. Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, e portanto pode ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade (MELCHIADES, 1996; MELCHIADES, 1997).

3.6.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Shimadzu, modelo SSX-550 do laboratório de Ensaios de Materiais do Centro de Tecnologias do Gás (CTGÁS), utilizando-se voltagem de aceleração de elétrons entre 20 kV e 26 kV. O objetivo deste ensaio foi analisar a evolução microestrutural dos corpos-de-prova formulados a partir das misturas 1, 3 e 5, sinterizados nas temperaturas de 1210 °C e 1230 °C. Para avaliar a formação da mulita foram escolhidos os corpos-de-prova que obtiveram as melhores propriedades tecnológicas de cada formulação 1, 3 e 5 (formulações que contém a argila A1 em sua composição) quando sinterizadas à 1210°C e 1230°C. As amostras foram submetidas à ataque em HF à 2% em H_2O destilada e à metalização com uma fina camada de ouro.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelos ensaios e análises realizados nas matérias-primas e nos produtos finais obtidos com a sinterização das diversas massas cerâmica produzidas.

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas

A caracterização química e mineralógica tem como objetivo identificar a composição das matérias-primas utilizadas, seus elementos e suas fases, respectivamente.

4.1.1 - Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 contém os resultados da composição química, expressa na forma de óxidos, dos principais constituintes das matérias-primas estudadas.

Tabela 4.1 Análise química semi-quantitativa das matérias-primas.

Óxidos Presentes	Concentrações em peso (%)					
	Argila A1	Argila A2	Caulim	Feldspato	Talco	Quartzo
SiO_2	52,92	60,55	48,17	61,94	47,64	95,73
Al_2O_3	39,89	30,74	47,94	23,67	7,99	2,35
Fe_2O_3	2,67	4,79	0,58	-	16,12	-
K_2O	0,89	0,72	1,06	12,77	0,23	0,05
SO_3	1,83	-	2,08	1,42	1,42	1,81
TiO_2	1,10	0,81	-	-	0,28	-
CaO	0,26	0,74	-	-	1,20	0,03
MgO	-	0,61	-	-	23,72	-
MnO	0,01	0,03	0,02	-	0,26	-
NiO	-	-	-	-	0,31	-
Cr_2O_3	0,02	-	-	-	0,66	-
Na_2O	-	0,77	-	-	-	-
Outros	0,41	0,24	0,15	0,20	0,17	0,03

Conforme Tabela 4.1 observa-se que os teores de Fe_2O_3 são baixos na argila A1, no feldspato, no caulim e no quartzo, propiciando à obtenção de um produto de tonalidade clara.

A argila A2 e o talco apresentaram os maiores teores de Fe_2O_3. Teores inferiores a 3 % podem resultar em produtos de queima clara, contudo, nem sempre há uma proporcionalidade na razão direta entre a cor de queima e a quantidade de óxidos de ferro. Isso pode ser atribuído às diversas possibilidades de combinação dos compostos de ferro com outros componentes da argila (DUTRA, 2005). O titânio em percentagem superior a 1% também pode ser responsável por variações de tonalidade após queima.

Uma característica das argilas A1 e A2 é a baixa quantidade de óxidos fundentes (Na_2O, K_2O, CaO e MgO), totalizando um teor de 1,15 % e 2,84 %, respectivamente. Os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), os quais têm efeito fundente moderado em temperaturas de queima abaixo de 1100°C, aparecem em maiores quantidades no talco, 23,72% de MgO e 1,20 % de CaO. O óxido de sódio (Na_2O) e o óxido de potássio (K_2O), geralmente presentes nos feldspatos, têm efeito fundente intenso abaixo de 1100 °C. A matéria-prima feldspato, estudada nesta dissertação, foi a que apresentou o mais elevado teores de K_2O, 12,77 %, sendo esta matéria-prima classificada como um feldspato potássico.

As matérias-primas apresentaram teores de SiO_2 variando de 47,64% a 95,73%. O SiO_2 contribui para o aumento da resistência mecânica da massa, pois combinado com o CaO pode formar silicatos de cálcio além de diminuir a retração da massa, já que durante a formação de fase líquida se comporta como se fosse o esqueleto do material (REED, 1995). O óxido de alumínio (Al_2O_3), que geralmente é associado à presença do mineral caulinita, apresentou-se, comparada a argila A2, um maior teor na argila A1, 39,89 %, podendo esta ser classificada, quimicamente, como uma matéria-prima aluminosa. As demais matérias-primas apresentaram teores de Al_2O_3 variando de 2,35 % a 47,94 %.

As argilas (A1 e A2) foram utilizadas com função de fornecer características plásticas a massa cerâmica, proporcionando melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem. Assim como nas argilas plásticas, os resultados da Tabela 4.1 mostram que o caulim apresenta uma relação alumina/sílica de aproximadamente 1:1, podendo se comportar como uma matéria-prima formadora de estrutura mesmo em temperaturas elevadas. O caulim também pode conferir plasticidade a massa, e é fundamental do ponto de vista composicional para aumentar o teor de alumina e conseqüente formação de mulita. O feldspato (ou eventualmente o talco em pequenas quantidades) é um material fundente nos usuais níveis técnicos de temperatura de queima. O quartzo por outro lado, quando participa da fusão com os feldspatos, é um componente que equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Entretanto, quando não participa das reações, constitui a matriz base das fases

cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição das caulinitas.

4.1.2 - Análise mineralógica por difração de raios X

As Figuras 4.1 e 4.2 correspondem aos difractogramas de raios X das argilas A1 e A2, respectivamente. De acordo com os picos característicos de difração, observa-se que a argila A1 é constituída por caulinita e quartzo. Enquanto que a argila A2 é constituída por caulinita, quartzo e mica moscovita.

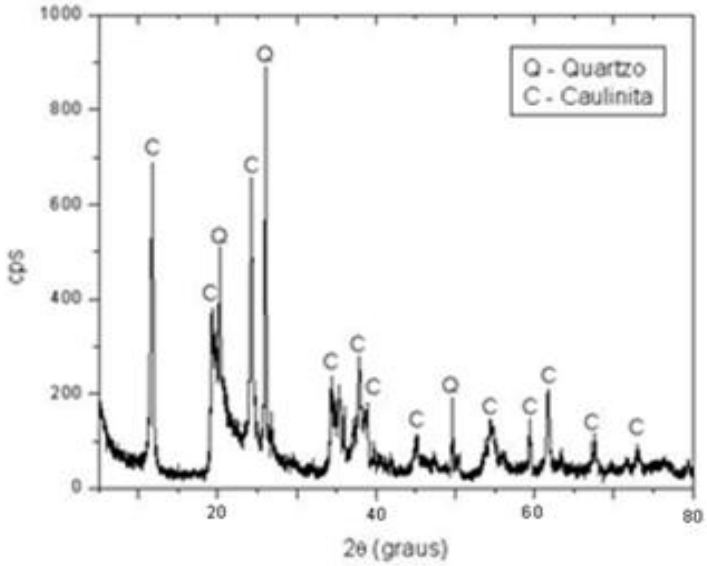


Figura 4.1 - Análise mineralógica por difração de raios X da argila A1

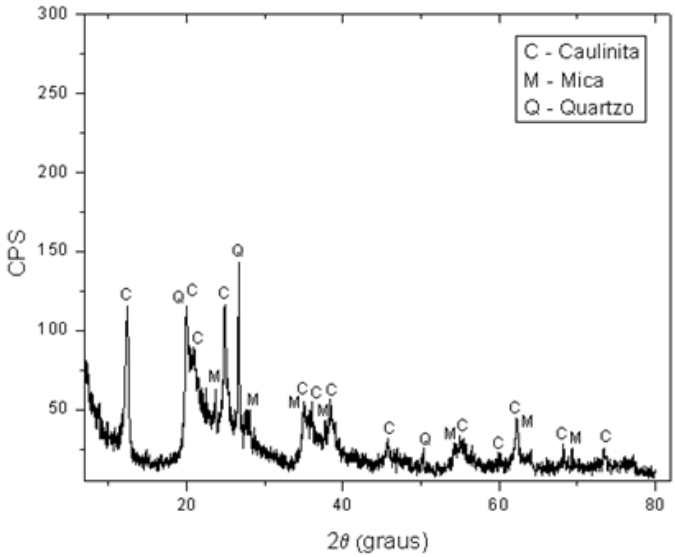


Figura 4.2 - Análise mineralógica por difração de raios X da argila A2

A Figura 4.3 corresponde ao difratograma de raios X do caulim. O resultado indica que o caulim é constituído de caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e quartzo (SiO_2). A presença dessas fases confirma o resultado obtido na análise química. A caulinita caracteriza-se como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas de queima. Além disso, por possuir grande quantidade de óxido de alumínio (Al_2O_3), a caulinita funciona como regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação da massa cerâmica.

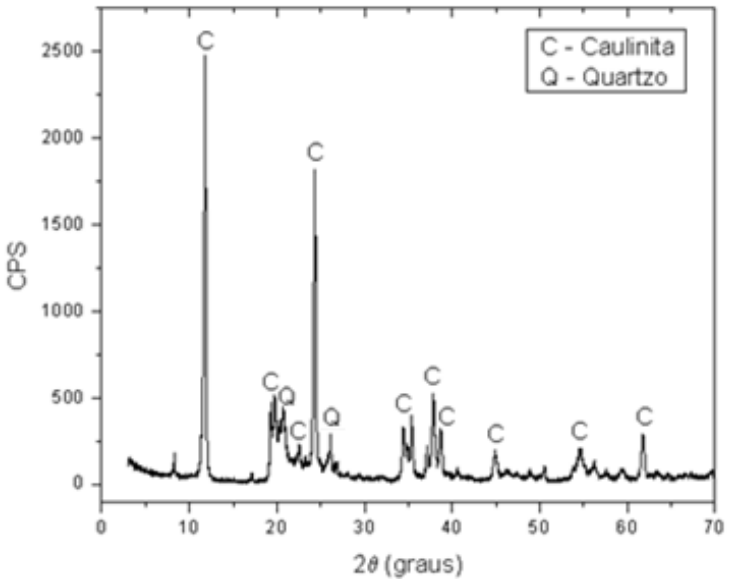


Figura 4.3 – Análise mineralógica por difração de raios X do caulim

A Figura 4.4 corresponde ao difratograma de raios X do feldspato. O resultado indica que o feldspato é constituído por feldspato potássico e quartzo. O feldspato potássico ($K_2O.\ Al_2O_3.\ 6SiO_2$ – ortoclásio) quando presente na massa cerâmica, reduz a temperatura de queima; por ter temperatura de fusão relativamente baixa, sendo assim empregado como fundente ou gerador de "massa vítrea" nas massas cerâmicas e nos vidrados; e a porosidade do produto, logo, além de baixar o custo, reduzem a absorção de água e aumentam a resistência mecânica (BORBA, 1996; LLORENS, 2003).

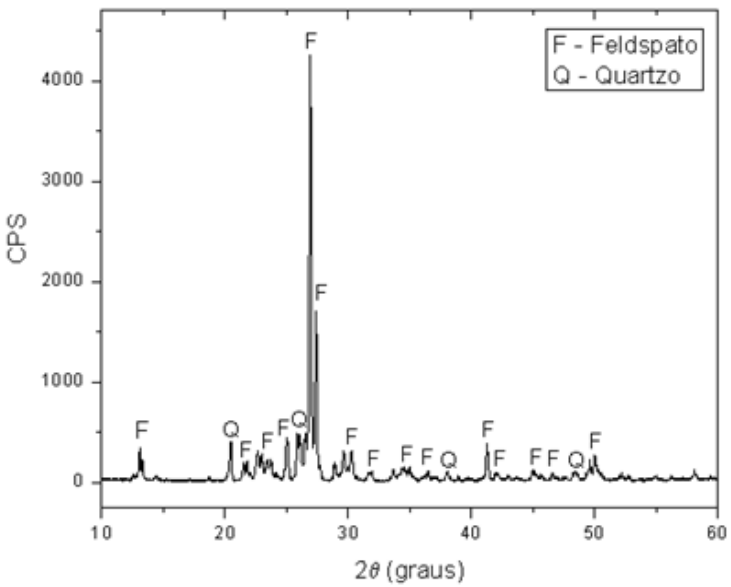


Figura 4.4 – Análise mineralógica por difração de raios X do feldspato

A alumina também pode participar na formação vítrea do tipo silico-aluminosa quando se associa com elementos alcalinos fundentes, auxiliando na formação da mulita ($3Al_2O_32SiO_2$), contribuindo dessa forma, para o aumento da resistência mecânica (BIFFI, 2002; BORBA, 1996).

A Figura 4.5 corresponde ao difratograma de raios X do talco. O resultado indica que esta matéria-prima é constituído por talco ($3MgO.4SiO_2H_2O$), e hidrocalcita. O talco é empregado nas massas cerâmicas em quantidades de até 4% para aumentar a fusibilidade. Além de aumentar a resistência às manchas (a partir de teores acima de 1,6% de talco na massa), melhora o módulo de ruptura a flexão em até 30% e reduz o coeficiente de dilatação térmica.

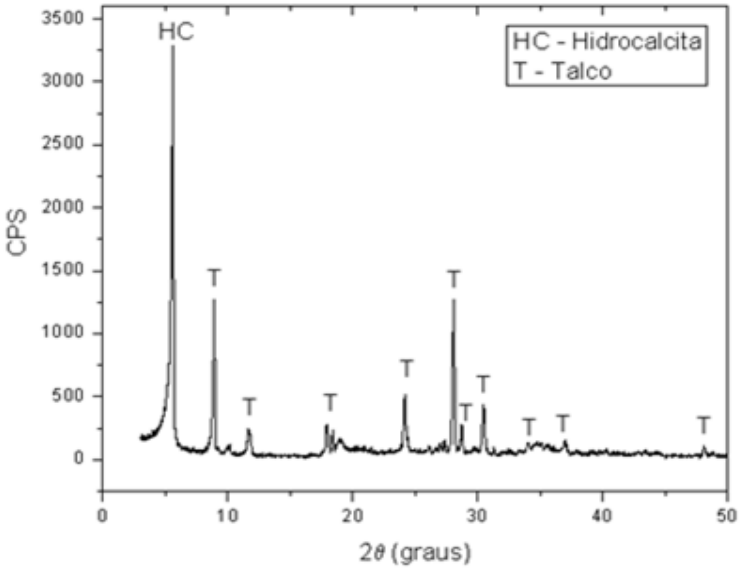


Figura 4.5 - Análise mineralógica por difração de raios X do talco

O difratograma apresentado na Figura 4.6, apenas identificou uma fase, a do quartzo (SiO_2). Essa fase, por sua vez, preencheu todos os picos gerados, quando realizada a comparação de cartas cadastradas no ICDD (*International Centre for Difraction Data).*

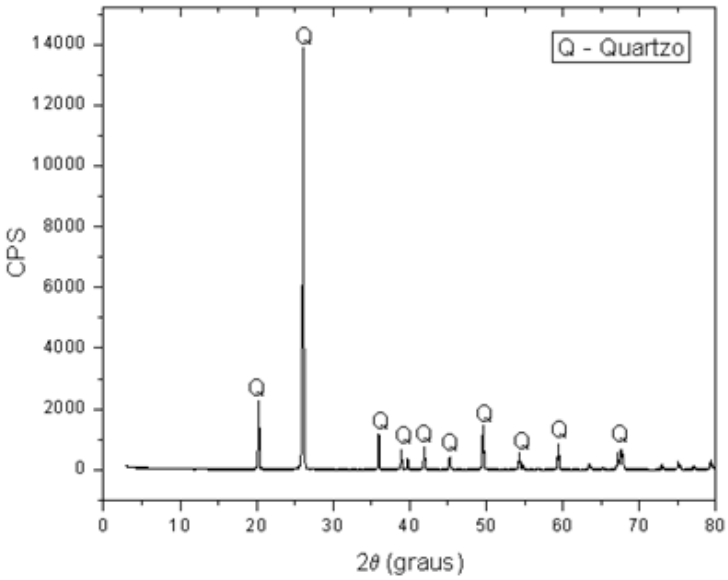


Figura 4.6 - Análise mineralógica por difração de raios X do quartzo

4.1.3 - Análise Racional

De acordo com os resultados dos difratogramas das Figuras 4.1 a 4.6 e com as composições químicas da Tabela de 4.1, obteve-se a análise racional utilizando o método MIDS (VARELA 2004). Os valores estão demonstrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Analise racional das matérias-primas (% em peso)

Matérias-Primas	Caulinita	Feldspato	Mica Moscovita	Quartzo	Talco	Hidrocalcita
Argila A1	94,12	-	-	5,88	-	-
Argila A2	70,16	-	5,37	24,47	-	-
Caulim	98,90	-	-	1,20	-	-
Feldspato	-	93,05	-	6,95	-	-
Talco	-	-	-	-	75,00	25,00
Quartzo	-	-	-	100,00	-	-

4.1.4 - Análise granulométrica

A Tabela 4.3 contém os resultados de distribuição de tamanhos de partícula das matérias-primas estudadas nas frações acumuladas de 10 %, 30 %, 50 %, 70 % e 90 %. A fração argilosa é responsável, quase sempre, pela plasticidade de uma argila. De um modo geral, uma argila com maior quantidade de minerais argilosos (argilominerais) apresenta um tamanho médio de partículas menor e plasticidade maior, em comparação a uma argila com predominância de minerais não-argilosos. Com isso, a argila mais plástica e com menor tamanho de partícula deve possuir estabilidade térmica menor e maior perda de massa e retração após queima. É comum misturar diferentes tipos de argilas a fim de obter uma formulação ideal, em que a perda ao fogo e a retração não sejam excessivamente elevadas.

Tabela 4.3 Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas.

%	Amostras (µm)					
	Argila A1	**Argila A2**	**Caulim**	**Feldspato**	**Quartzo**	**Talco**
10	0,9	2,4	1,0	1,3	1,7	3,3
30	2,2	5,9	2,2	3,9	4,8	9,0
50	4,0	10,0	5,0	8,1	10,0	15,0
70	6,5	17,0	9,5	16,0	20,0	23,0
90	11,0	25,0	21,0	33,0	35,0	36,0

De acordo com a Tabela 4.3, observa-se que a argila A1 é a que apresenta distribuição de tamanho de partículas mais fina em relação à argila A2, o que pode ser evidenciado pelas percentagens retidas nas diferentes frações granulométricas estabelecidas. Contraposto, o talco é o que apresenta granulometria mais grossa nas frações acumuladas de 10 % a 90 %.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 são ilustradas as curvas de distribuição granulométrica das argilas A1 e A2. Entre estas duas matérias-primas a que apresentou distribuição mais uniforme de tamanhos de partícula e menor tamanho médio foi a argila A1, entretanto as duas argilas apresentaram distribuição monomodal de tamanho de partículas.

Verifica-se que a argila A1 apresentou granulometria, após moída, entre 0,30 e 25,00 µm. Esta apresentou um valor de 26,3 % em volume, abaixo de 2 µm, 73,5 % entre 2 e 20 µm e somente 0,2 % acima de 20 µm. O diâmetro médio para a argila A1 foi de 5,11 µm.

A argila A2 depois de moída, apresentou granulometria entre 0,30 µm e 45 µm, sendo 8,1 % em volume inferior a 2 µm, 71,9 % em volume entre 2 e 20 µm e 20,0 % acima de 20 µm. O diâmetro médio para a argila A2 foi de 8,16 µm.

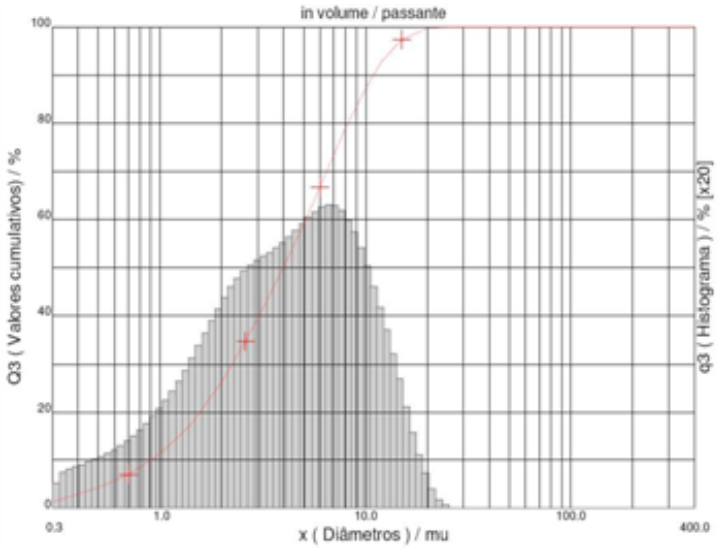


Figura 4.7 – Granulometria da argila A1

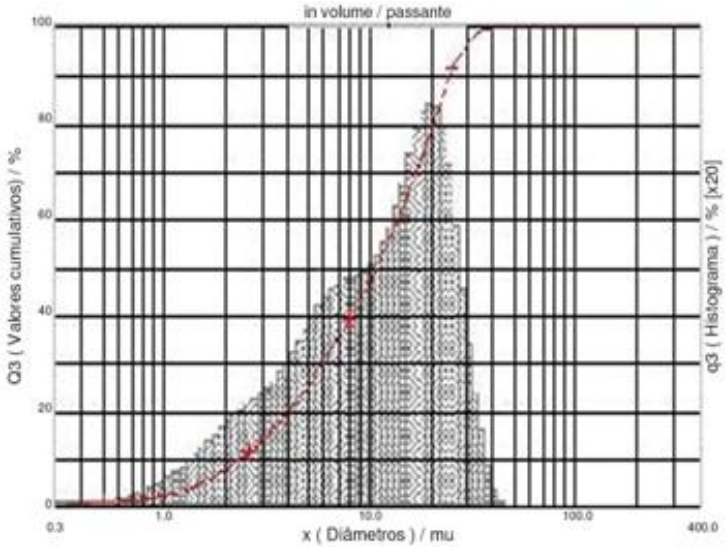


Figura 4.8 – Granulometria da argila A2

As Figuras 4.9 e 4.10 correspondem as curvas de distribuição granulométrica do caulim e feldspato.

O caulim apresentou granulometria entre 0,32 µm e 45,00 µm, sendo 25,4% em volume têm diâmetro inferior a 2 µm , 63,6% tem diâmetro entre 2 e 20 µm e 11,0% têm diâmetro superior a 20 µm. O diâmetro médio para o caulim foi de 8,16 µm.

O feldspato apresentou granulometria entre 0,30 e 90,00 µm, sendo que 17,5% em volume têm diâmetro inferior a 2 µm, 59,6% têm diâmetro entre 2 e 20 µm e 22,9% têm diâmetro superior a 20 µm. O diâmetro médio para o feldspato foi de 13,1%.

As matérias-primas caulim e feldspato apresentaram distribuição trimodal de tamanho de partículas.

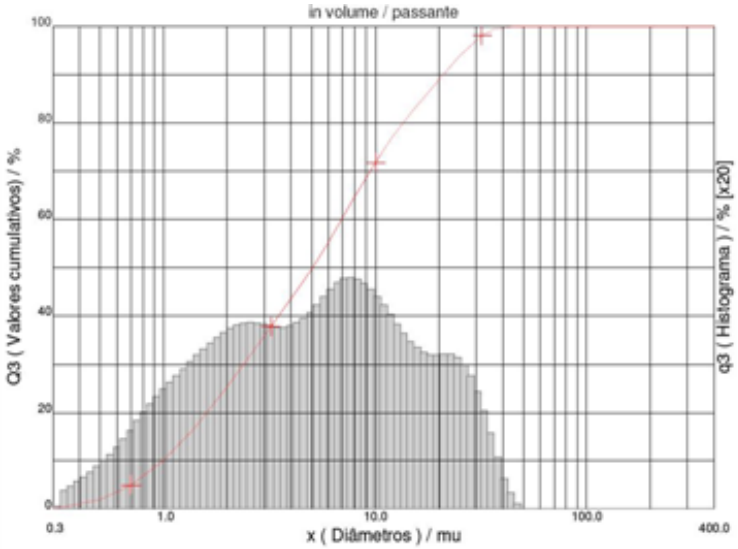


Figura 4.9 - Curva granulometria do caulim

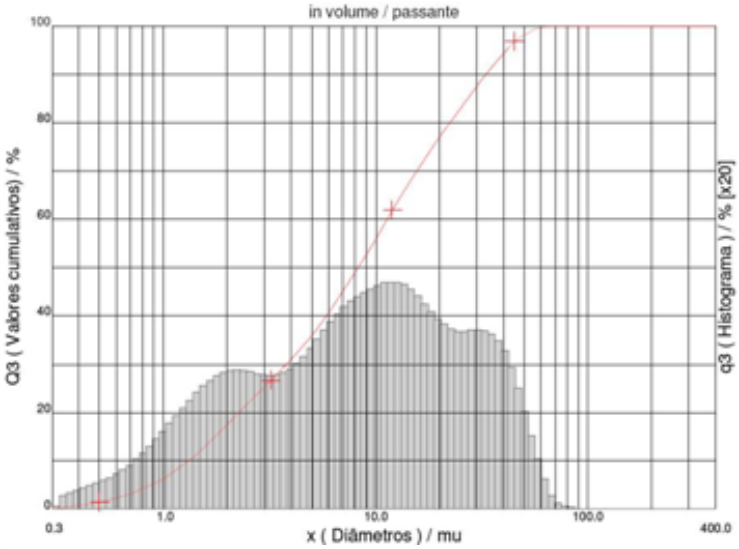


Figura 4.10 - Curva granulometria do feldspato

Nas Figuras 4.11 e 4.12 correspondem as curvas de distribuição granulométrica do quartzo e talco.

O quartzo apresentou granulometria entre 0,30 µm e 146,00 µm, sendo 12,9% em volume têm diâmetro inferior a 2 µm , 57,1% tem diâmetro entre 2 e 20 µm e 30,0% têm diâmetro superior a 20 µm. O diâmetro médio para o quartzo foi de 11,0 µm.

O talco apresentou granulometria entre 0,30 e 90,00 µm, sendo que 5,4% em volume têm diâmetro inferior a 2 µm, 58,5% têm diâmetro entre 2 e 20 µm e 36,1% têm diâmetro superior a 20 µm. O diâmetro médio para o talco foi de 17,7%.

As matérias-primas que apresentaram granulometria mais grossa nas frações acumuladas foram identificadas para o quartzo e o talco, respectivamente. O quartzo apresentou uma distribuição monomodal de tamanho de partículas, e o talco uma distribuição bimodal de tamanho de partículas.

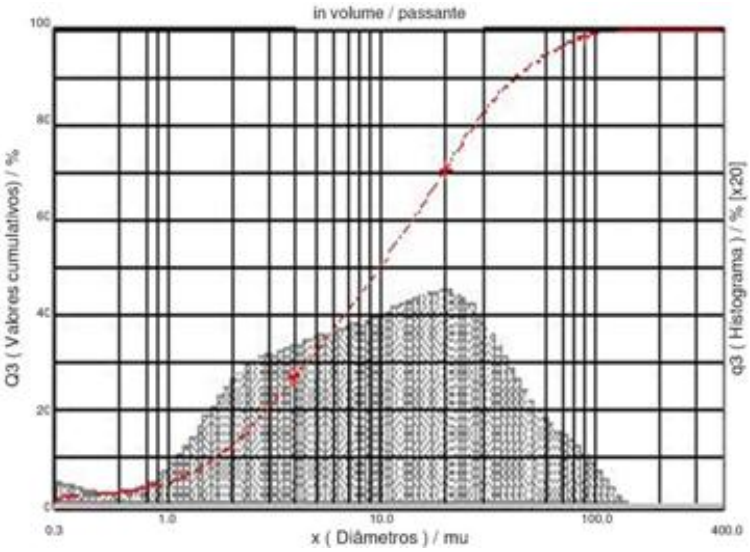


Figura 4.11 - Curva granulometria do quartzo

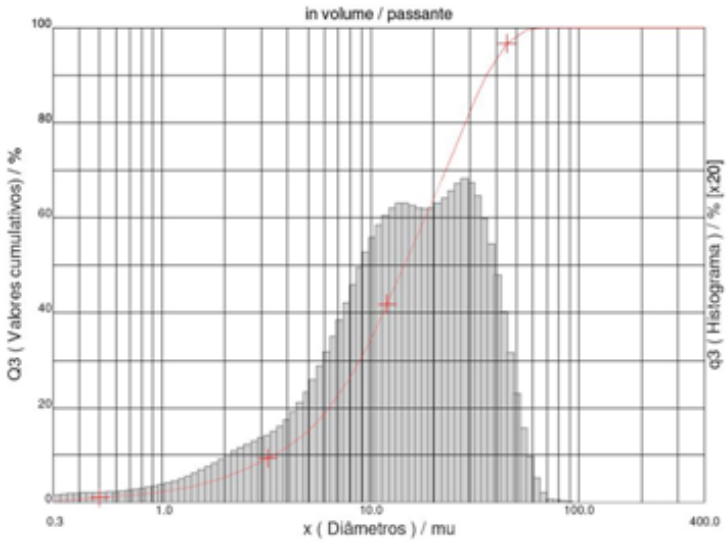


Figura 4.12 - Curva granulometria do talco

A Tabela 4.4 corresponde a forma simplificada da distribuição granulométrica nas três faixas descritas anteriormente (< 2 µm; 2 µm a 20 µm; > 20 µm), além do diâmetro médio.

Tabela 4.4 – Resumo da distribuição granulométrica das matérias-primas estudadas.

Matérias-Primas	**Tamanho Médio** µm	**Distribuição Granulométrica (% volume)**		
		< 2,0 µm	**2,0 a 20,0** µm	**> 20,0** µm
Argila A1	5,11	26,3	73,5	0,22
Argila A2	12,31	8,1	71,9	20,0
Caulim	8,16	25,4	63,6	11,0
Feldspato	13,05	17,5	59,6	22,9
Talco	17,7	5,4	58,5	36,1
Quartzo	11,02	12,9	57,1	30,0

De acordo com a literatura, uma massa para porcelanato apresenta em granulometria média variando entre 15 e 20 µm. Enquanto que o resíduo em malha de 325# se apresenta em torno de 0,5 e 1% (BIFFI, 2002).

Na Tabela 4.4 pôde-se perceber que o tamanho médio de partículas para todas as matérias-primas encontra-se abaixo do usual no mercado, 20 µm. Isso de fato é positivo, visto saber-se que quanto mais fina é a granulometria de uma massa, mais rápida ocorrem as

reações de sinterização, podendo diminuir o tempo de queima, proporcionando menor custo de produção à empresa fabricante.

4.1.5 - Análise Térmica Diferencial

As Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 correspondem as curvas térmica diferencial das argilas A1 e A2, do caulim, do feldspato, do quartzo e do talco, respectivamente. Estas curvas possibilitam detecção de picos endotérmicos e exotérmicos nas matérias-primas. Observa-se que todas as matérias-primas apresentaram um pico endotérmico entre as temperaturas de 30°C a 170°C, referente à eliminação da água adsorvida fisicamente. Nota-se que o caulim foi o que apresentou menor intensidade deste pico.

Entre 200°C e 400°C aproximadamente, observa-se que ocorre uma variação de massa provavelmente devido à perda de água estrutural e da parte da fração orgânica existente na amostra (BRUGUERA, 1986).

Os minerais mais comuns nas argilas são reconhecidos pelos efeitos endotérmicos relativamente fortes no intervalo de temperatura de 500°C a 650 ºC [MOROPOULOU, 1995]. Segundo Sanchéz et al. (1997), entre 500°C e 700°C ocorre a maior perda da água estrutural da caulinita. Para o caulim e argilas cauliniticas, nessa faixa de temperatura, ocorre a transformação da caulinita para a metacaulinita. Isso se pode comprovar ao observa-se a curva térmica diferencial (ATD), que apresenta um pico endotérmico nessa mesma faixa de temperatura.

No quartzo, em temperaturas em torno de 570 °C ocorre outro pico endotérmico, porém de baixa intensidade. Este pico está associado à transformação alotrópica do quartzo-α para quartzo-β.

Na faixa de temperatura de 960°C a 1000°C a metacaulinita sofre mudança de estrutura cristalina, passando para uma estrutura tipo Espinélio Si-Al e uma fase amorfa de sílica livre, além da mulita ortorrômbica. Isso se pode comprovar ao observa-se a curva térmica diferencial para o caulim e as argilas A1 e A2, que apresenta um pico exotérmico nesse mesmo intervalo de temperatura.

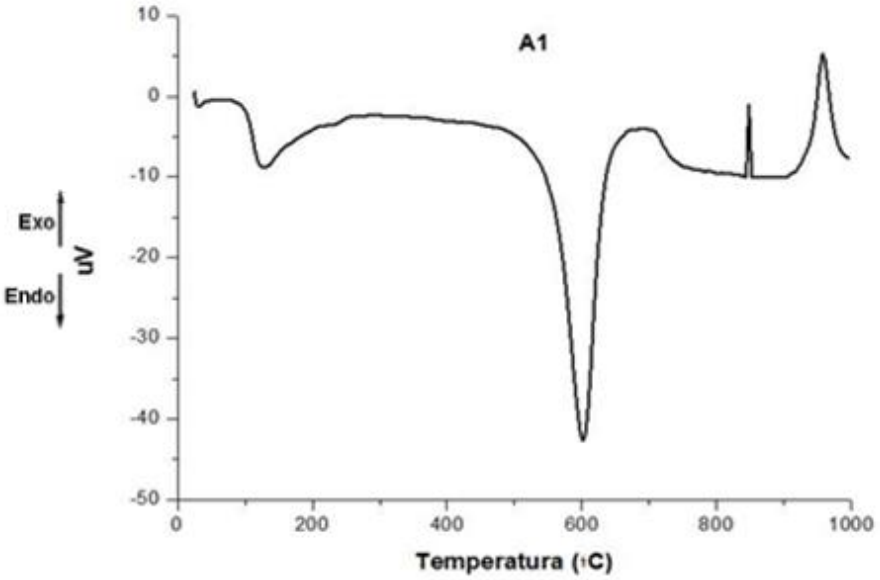


Figura 4.13 - Análise térmica da argila A1

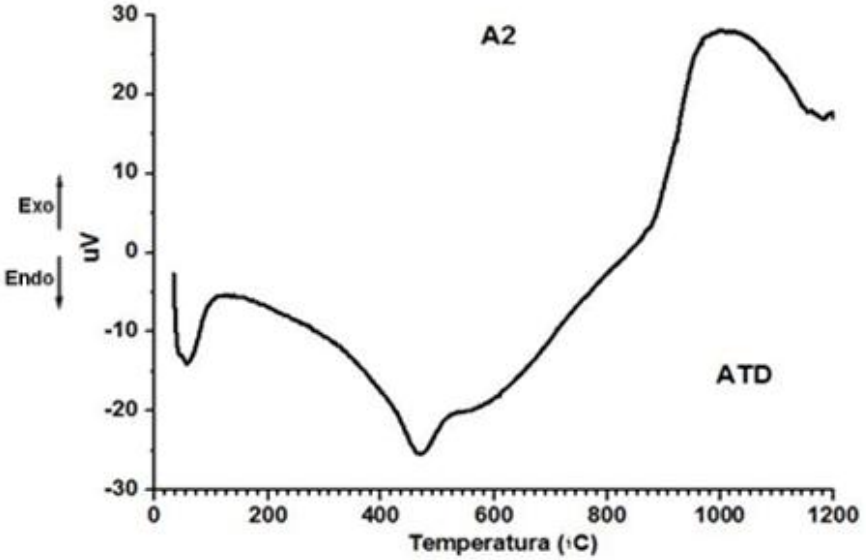


Figura 4.14 - Análise térmica da argila A2

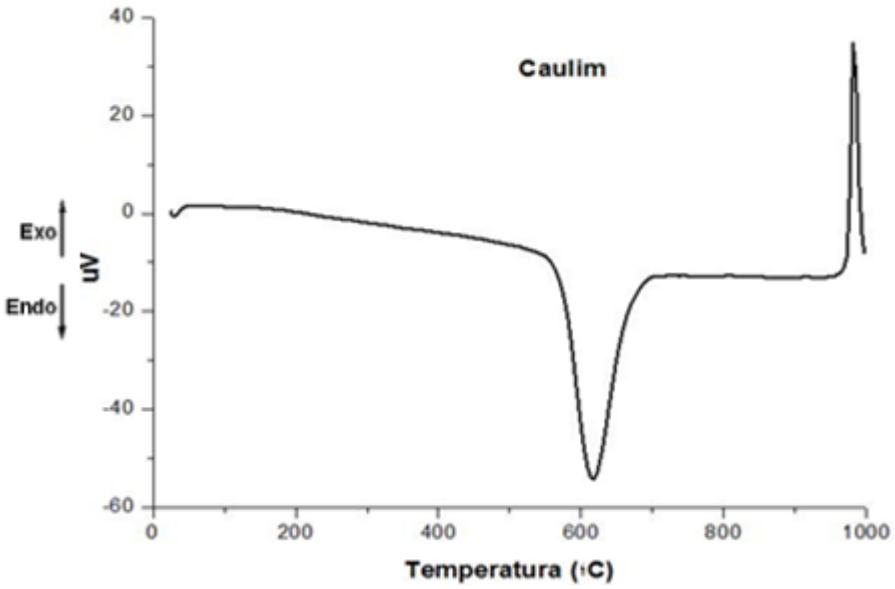


Figura 4.15 - Análise térmica do caulim

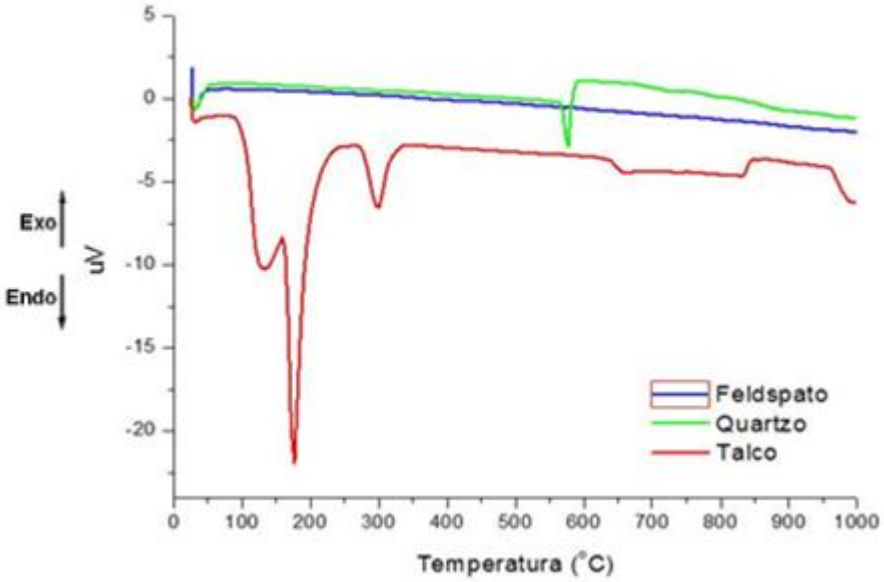


Figura 4.16 - Análise térmica do feldspato, quartzo e talco

4.2 - Caracterização do produto queimado

Com base nos resultados da caracterização das matérias-primas expostos anteriormente, observou-se que as formulações que contêm a argila A1 são mais indicadas para alcançar os objetivos propostos deste trabalho, já que a argila A2 apresentou maior teor de óxido de ferro e uma granulometria mais grosseira comparada a argila A1. Portanto, na

caracterização do produto queimado será apresentado com mais ênfase as formulações que apresentam argila A1 na sua composição.

A Tabela 4.5 contém os resultados das propriedades tecnológicas pós queima das seis massas cerâmicas formuladas, sinterizadas nas temperaturas 1190 ºC, 1210 ºC e 1230 ºC, com patamar de 7 min, taxa de aquecimento de 15 ºC/min até a temperatura de 600°C e com aumento da taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de sinterização desejada. Observa-se que o aumento da temperatura ocasionou uma diminuição da absorção de água para as seis massas cerâmicas estudadas. No entanto ocorreu um aumento da tensão de ruptura à flexão e da retração linear, além de uma maior densificação.

Tabela 4.5 Propriedades tecnológicas pós queima das seis formulações estudadas

Referência		*≥ 2,30 g/cm³*	-	-	*< 0,5*	*≥ 35 MPa*
		MEA	PF	RL	AA	TRF
		(g/cm3)	(%)	(%)	(%)	(MPa)
1190°C	Formul. 1	2,21 ± 0,03	5,71 ± 0,05	6,46 ± 0,07	3,0 ± 0,3	25,7 ± 0,6
	Formul. 2	2,22 ± 0,02	5,64 ± 0,03	6,18 ± 0,09	2,1 ± 0,1	26,9 ± 4,1
	Formul. 3	2,33 ± 0,02	7,18 ± 0,02	8,10 ± 0,03	1,0 ± 0,2	29,6 ± 3,5
	Formul. 5	2,29 ± 0,03	5,96 ± 0,05	7,62 ± 0,05	1,4 ± 0,1	28,8 ± 1,9
	Formul. 6	2,28 ± 0,03	6,27 ± 0,08	7,19 ± 0,17	1,1 ± 0,1	29,7 ± 3,0
1210°C	Formul. 1	2,24 ± 0,02	5,85 ± 0,08	7,34 ± 0,18	1,9 ± 0,1	26,8 ± 3,0
	Formul. 2	2,23 ± 0,02	5,59 ± 0,06	6,56 ± 0,23	1,7 ± 0,2	27,0 ± 2,0
	Formul. 3	2,33 ± 0,03	7,09 ± 0,06	8,30 ± 0,11	0,5 ± 0,1	36,6 ± 2,3
	Formul. 4	2,33 ± 0,02	6,64 ± 0,04	7,57 ± 0,09	0,2 ± 0,0	32,8 ± 2,8
	Formul. 5	2,33 ± 0,04	5,93 ± 0,08	7,59 ± 0,13	0,7 ± 0,1	30,8 ± 2,8
	Formul. 6	2,31 ± 0,02	6,28 ± 0,07	7,39 ± 0,08	0,5 ± 0,1	31,7 ± 3,6
1230°C	Formul. 1	2,30 ± 0,02	5,73 ± 0,45	7,67 ± 0,20	1,3 ± 0,1	32,2 ± 3,1
	Formul. 2	2,27 ± 0,02	5,40 ± 0,07	7,18 ± 0,12	0,9 ± 0,1	31,2 ± 1,2
	Formul. 3	2,32 ± 0,03	7,22 ± 0,09	8,58 ± 0,13	0,4 ± 0,1	36,7 ± 2,7
	Formul. 4	2,20 ± 0,01	6,67 ± 0,07	6,84 ± 0,06	0,2 ± 0,1	33,2 ± 1,1
	Formul. 5	2,34 ± 0,01	6,05 ± 0,05	7,97 ± 0,09	0,2 ± 0,0	38,8 ± 1,6
	Formul. 6	2,25 ± 0,01	6,12 ± 0,21	7,18 ± 0,14	0,2 ± 0,1	35,3 ± 2,2

MEA – Massa Específica Aparente; RLq – Retração Linear pós Queima; AA – Absorção de Água; TRF – Tensão de Ruptura à Flexão.

4.2.1 - Curva de Gresificação

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam as curvas de gresificação encontradas para as formulações que são constituídas da argila A1, ou seja, formulações 1, 3 e 5, conforme Tabela 3.2. Pode-se observar uma variação gradual das propriedades físicas com aumento da temperatura de sinterização.

Para a queima a 1190 °C, as formulações 3 e 5 (Figuras 4.18 e 4.19 respectivamente) tiveram uma menor AA, com 1,0 % e 1,4 %, respectivamente, enquanto que a formulação 1 foi a que mais absorveu água, chegando a 3 %. Com o aumento da temperatura para 1230 °C, a formulação 5 foi a que menos absorveu água, seguida da formulação 3, alcançando valores de 0,2 % e 0,4 %.

Na formulação 1 não se observa a mesma aproximação entre os valores de AA quando foram sinterizados a 1230 °C. Neste caso, acredita-se que a ausência do talco foi o principal influente, uma vez que sem ele o feldspato encontrou menos facilidade para fundir.

Para a queima à 1190 °C, a formulação 1 foi a que menos retraiu, atingindo uma retração linear de 6,46 %, enquanto que a formulação 3 retraiu mais, seguida da formulação 5, alcançando uma retração linear de 8,10 % e 7,62 %, respectivamente.

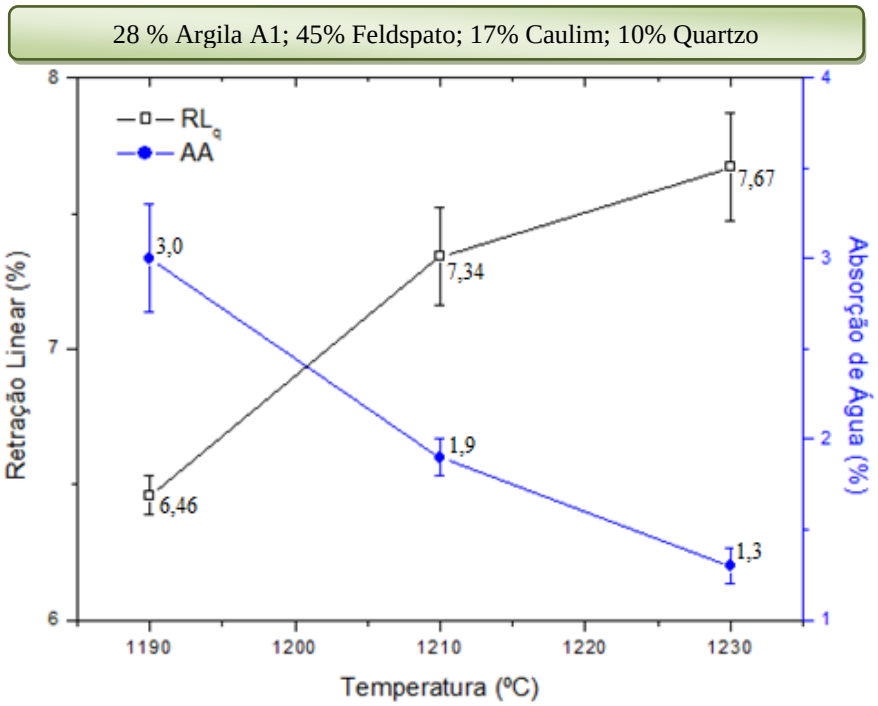


Fig. 4.17 – Curva de gresificação para formulação 1

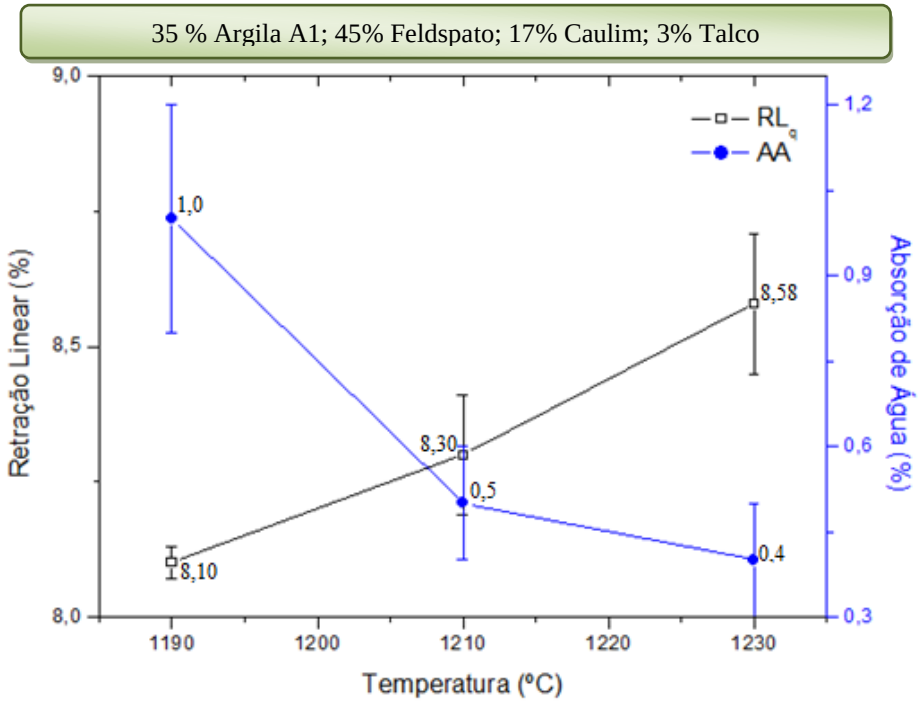


Fig. 4.18 – Curva de gresificação para formulação 3

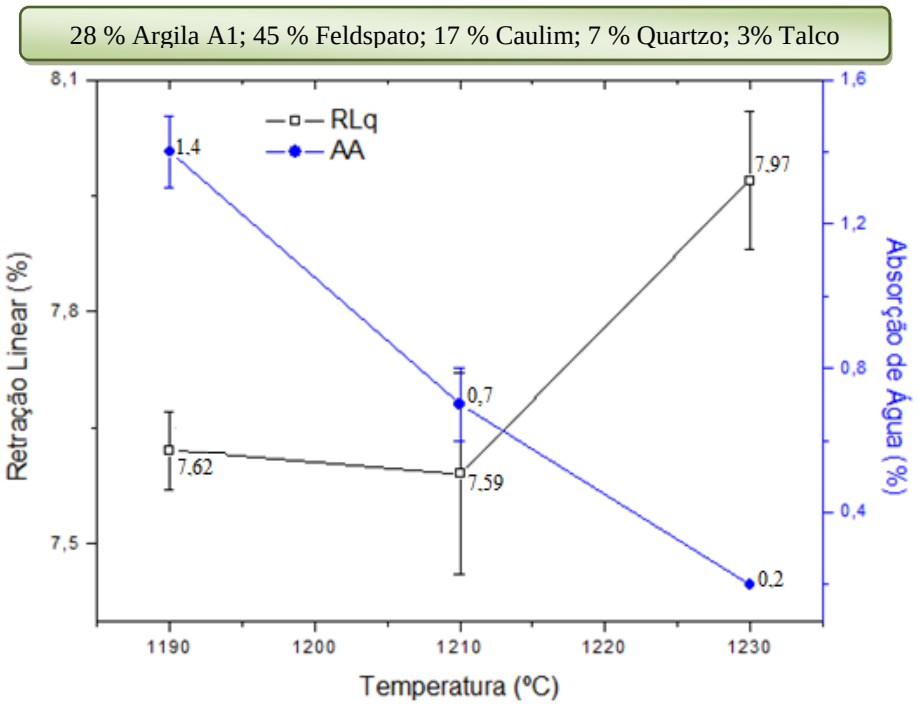


Fig. 4.19 – Curva de gresificação para formulação 5

Considerando-se que o intervalo de AA admitido pela norma NBR 15463, ABNT, para a produção do porcelanato (grupo BIa) é 0 < AA < 0,5, constata-se que a formulação 3 se enquadrou no grupo BIa (porcelanato), quando queimada a 1210 °C, apresentando AA de 0,5 %. Para a queima a queima a 1230 °C, além da formulação 3, a formulação 5 se enquadrou no grupo BIa (porcelanato), atingindo valores de 0,4 % e 0,2 % de AA. Já a formulação 1 não atingiu o limite especificado para porcelanato, chegando a 1,3 % de AA. Para maiores temperaturas de queima observa-se uma tendência à estabilização dos valores de AA da formulação 3, já na formulação 5 nota-se uma tendência à decrescer mais um pouco seu valor de AA.

Acredita-se que esta diminuição da AA das formulações 3 e 5 ocorreu, além da alta quantidade de feldspato, pela presença do talco (3 %), possibilitando a obtenção de uma maior quantidade de fase líquida durante a sinterização e uma diminuição da sua viscosidade com o aumento da temperatura de queima, ocorrendo o fechamento dos poros abertos por forças de capilaridade.

Nota-se um alto crescimento da retração linear, para a formulação 3, chegando a 8,58% após queima a 1230 °C. Esse comportamento se deve, possivelmente, a ausência de quartzo na formulação.

4.2.2 - Massa específica aparente

A Figura 4.20 apresenta o comportamento da massa específica aparente dos corpos-de-prova sinterizados a partir das três massas cerâmicas em função da temperatura máxima de queima. Em todas as amostras estudadas os valores obtidos para esta propriedade ficaram na faixa de 2,21 a 2,34 g/cm^3. Os valores mais baixos de MEA foram as das amostras confeccionadas a partir da massa 1, queimadas a temperatura de 1190 ºC (2,21 g/cm^3). Já as amostras mais densas foram as confeccionadas a partir das massas 3 e 5, queimadas a 1210 ºC (2,33 g/cm^3) e 1230 ºC (2,34 g/cm^3). Porém a massa 3, nas três temperaturas de sinterização, apresentou valores constante da MEA. O aumento do valor da MEA, à medida que a temperatura de queima se eleva, está possivelmente ligado ao aumento da porosidade fechada das amostras, onde esta ultima pode ter ocorrido à alta concentração de constituintes fundentes, tais como talco e feldspato.

Como se sabe, a norma européia EN 87, (1992) que trata das definições e classificações de revestimento, incluindo o porcelanato, determina que o porcelanato deva apresentar MEA ≥ 2,30 g/cm^3. Com isso, se verifica que para a queima a 1190 ºC, apenas a formulação 3 ficou acima desse valor. Já para a queima a 1210 ºC, observa-se que as formulações 3 e 5 apresentaram MEA acima do mínimo exigido, ambas com 2,33 g/cm^3. Por outro lado, para a temperatura de 1230 ºC todas as amostras superaram o valor de 2,30 g/cm^3 exigido pela norma EN 87.

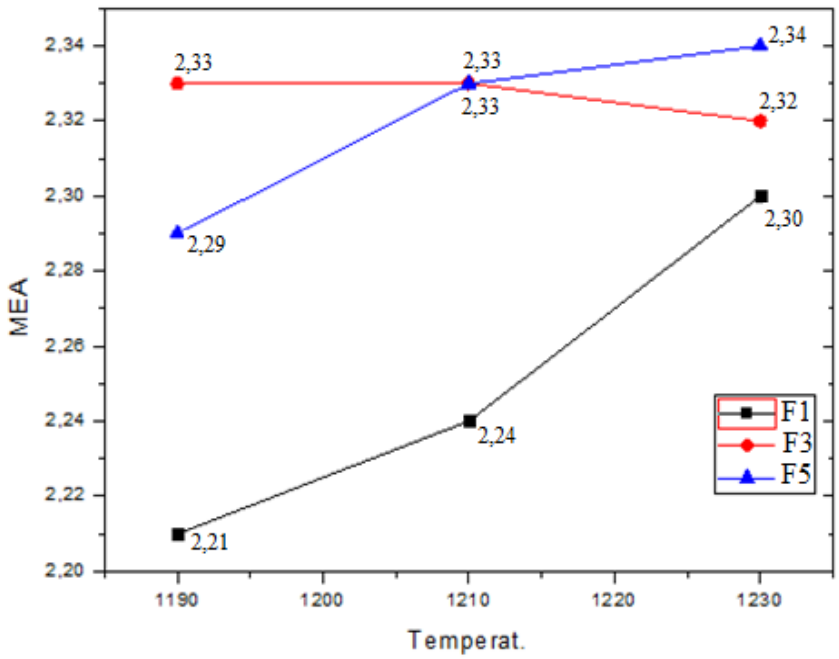


Fig. 4.20 – Massa específica aparente para as formulações 1, 3 e 5

4.2.3 - Tensão de ruptura à flexão

A Figura 4.21 apresenta os valores de tensão de ruptura à flexão para os corpos-de-prova preparados a partir das massas formuladas. Conforme se pode observar, nota-se claramente que as três formulações desenvolvidas apresentaram um crescimento da tensão de ruptura à flexão, à medida que a temperatura de queima aumenta. Para a queima a 1190 °C, a formulação 1 apresentou a menor resistência mecânica à flexão, com o valor de 25,7 MPa e que a maior resistência mecânica à flexão foi para a formulação 5, queimados em 1230 ºC, com valor de 38,8 MPa, superando o valor mínimo de 35 MPa exigido pela norma NBR

15463, ABNT. Portanto, apenas as formulações 3 e 5, na temperatura 1230 ºC, ficaram dentro dos limites especificados para porcelanato, confirmando o que já foi mencionado anteriormente.

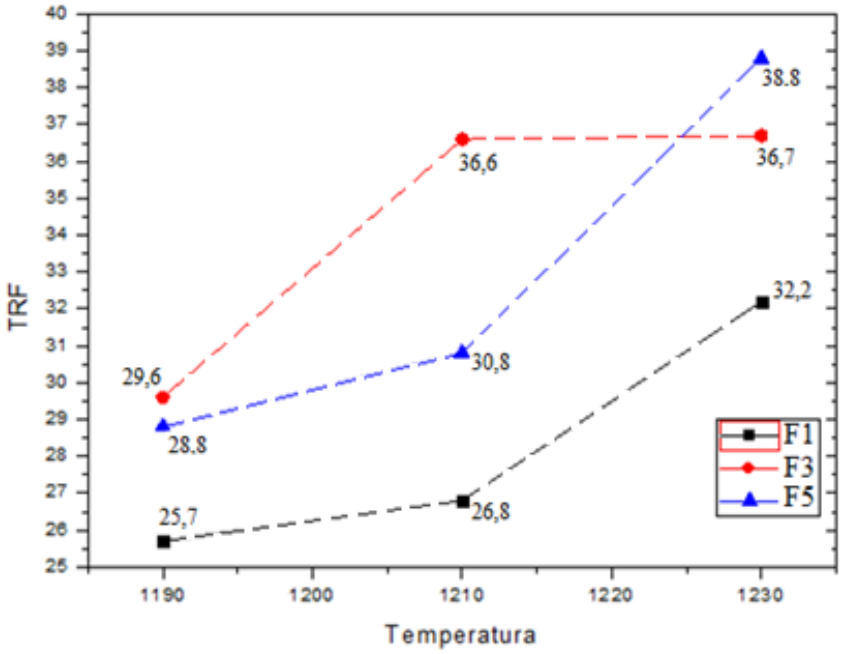


Fig. 4.21 – Tensão de ruptura à flexão para as formulações 1, 3 e 5

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi realizada a análise da evolução microestrutural dos corpos-de-prova (CPs) formulados a partir das misturas 1, 3 e 5, sinterizados nas temperaturas de 1210 °C e 1230 °C, respectivamente. Os corpos-de-prova foram atacados com ácido fluorídrico (HF). O ataque com HF foi utilizado para remover parcialmente a fase vítrea e consequentemente revelar mais facilmente as fases cristalinas presentes nas amostras.

De forma geral, na análise microestrutural, encontram-se partículas de quartzo em dissolução e cristais de mulita envoltos por uma fase vítrea.

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 correspondem à microestrutura da superfície de fratura de corpos-de-prova das formulações 1, 3 e 5, sinterizados a 1230 °C, respectivamente. Nela se pode verificar as fases presentes.

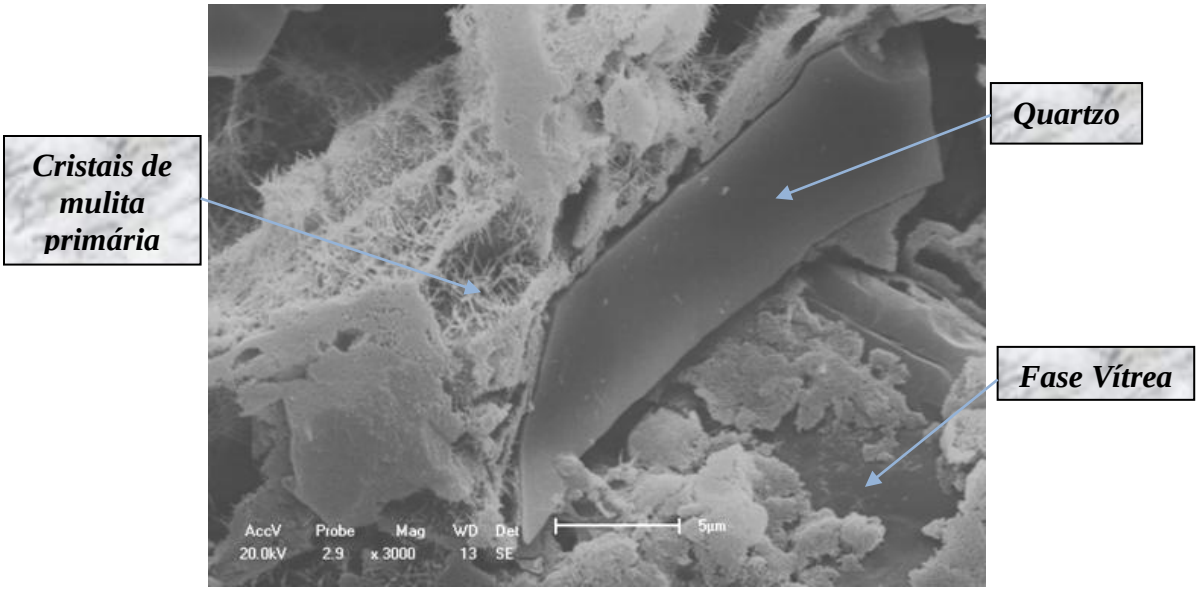


Figura 4.22 – Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da formulação 1 sinterizado a 1230 °C, atacada com HF.

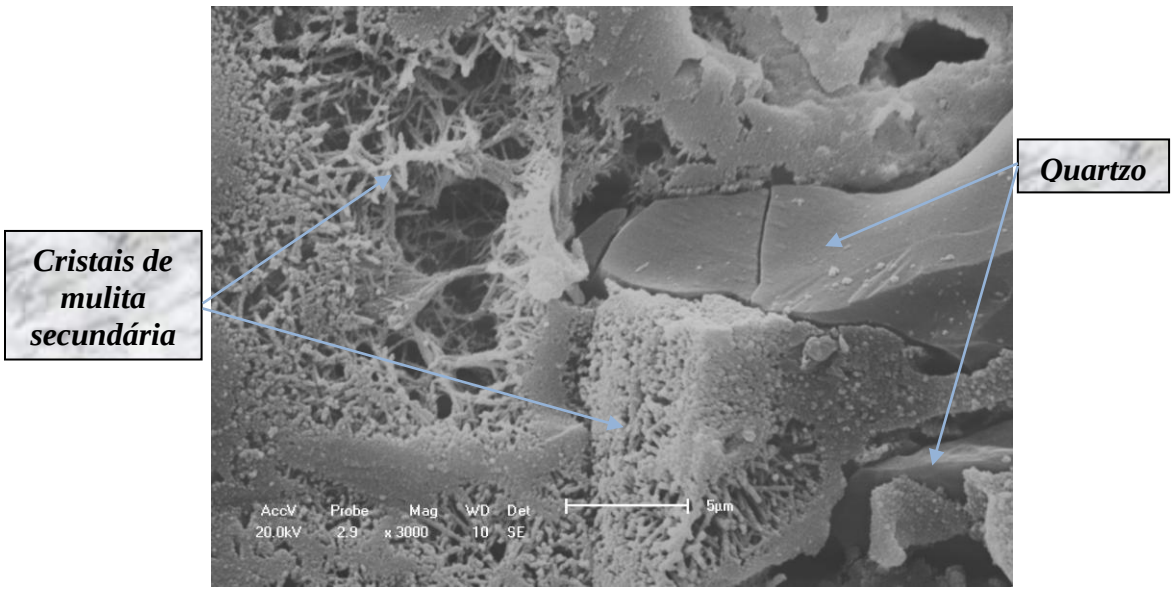


Figura 4.23 – Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da formulação 3 sinterizado a 1230 °C, atacada com HF.

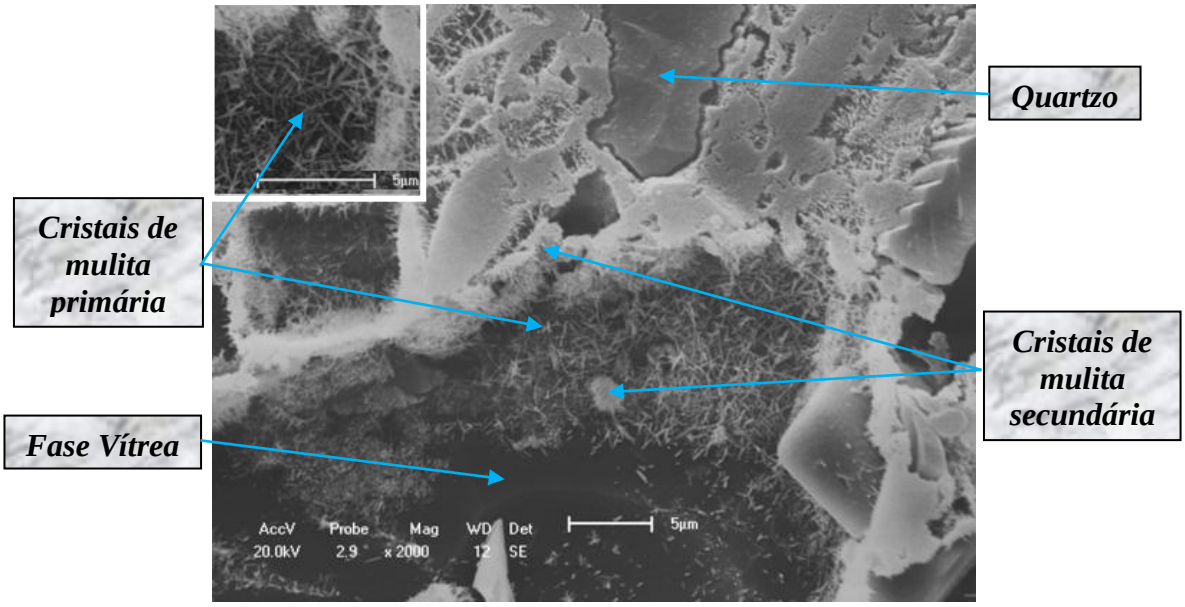


Figura 4.24 – Micrografia por MEV da superfície de fratura do corpo-de-prova da formulação 5 sinterizado a 1230 °C, atacada com HF.

Pode-se observar que, nos corpos-de-prova das formulações 1, 3 e 5, a mulita surgiu em grande quantidade. No corpo-de-prova da formulação 1 (Figura 4.22), se consegue verificar partículas de quartzo em fase de dissolução e a presença de cristais de mulita primária. Já para os corpos-de-prova das formulações 3 (Figura 4.23) e 5 (Figura 4.24) tem-se maior quantidade de cristais de mulita primária, presença de cristais aciculares de mulita secundária, partículas de quartzo em fase de dissolução e uma região vitrificada. Acredita-se que essa fase está mais presente nos corpos-de-prova das formulações 3 e 5 que no corpo-de-prova da formulação 1, devido à presença do talco, que combinado ao feldspato tem-se a fusão destes em temperaturas mais baixas, formando maior quantidade de fase líquida.

As Figuras 4.25 e 4.26 correspondem às micrografias das superfícies fraturadas e atacadas quimicamente com HF dos corpos-de-prova formulados a partir das misturas 3 e 5, sinterizados a 1210 °C e 1230 °C.

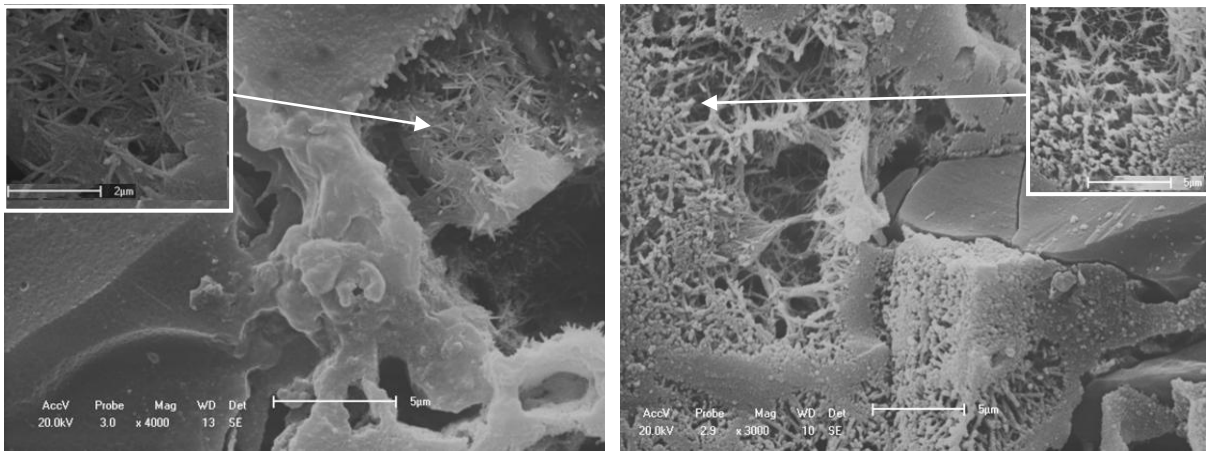


Figura 4.25 – Micrografia por MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova da formulação 3 sinterizado a 1210 °C e 1230 °C, atacada com HF.

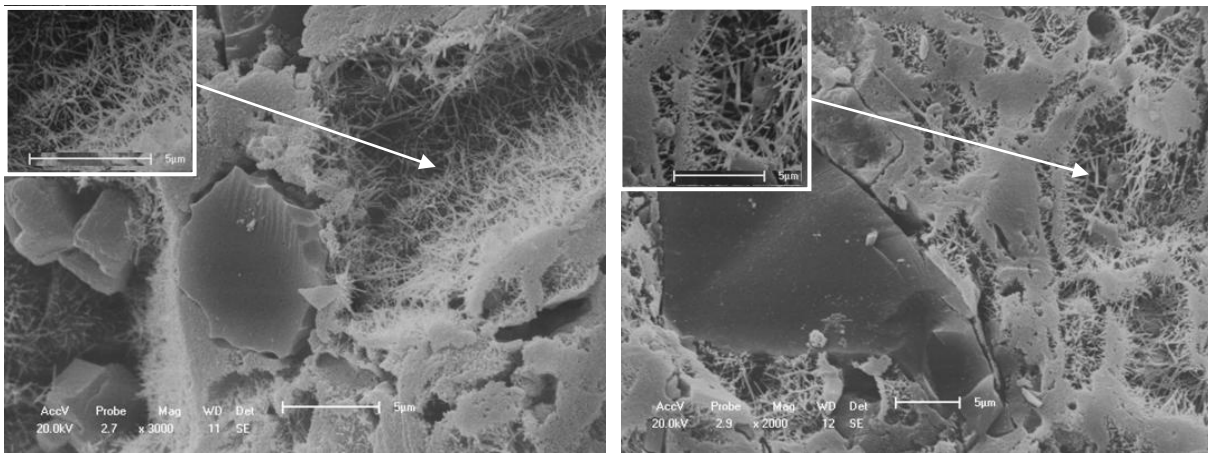


Figura 4.26 – Micrografia por MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova da formulação 5 sinterizado a 1210 °C e 1230 °C, atacada com HF.

Verificou-se qualitativamente um ligeiro aumento na quantidade de cristais de mulita de maiores dimensões e com morfologia tipo agulhas para a formulação 3 (Figura 4.25) e formulação 5 (Figura 4.26) quando comparados ao aumento da temperatura de sinterização de 1210 °C para 1230 °C. Este resultado pode ser associado à presença de talco na mistura, uma vez que o talco possibilita a formação de uma maior quantidade de fase líquida a maiores temperaturas. Essa fase líquida é capaz de dissolver parte dos cristais de mulita primária e secundária e ainda mudar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de mulita secundária. Este tipo de cristal ocorre preferencialmente disperso na fase vítrea, podendo atuar como um reforço da mesma, comportando-se como um compósito cerâmico. Deste

modo, a presença de mulita secundária melhora as propriedades mecânicas da matriz vítrea, como pôde ser observada anteriormente nos resultados dos ensaios tecnológicos referente ao módulo de ruptura a flexão em três pontos, Figura 4.21.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- Foi possível desenvolver formulações que ficaram dentro do limite especificado para porcelanato, pertencentes ao grupo BIa, portanto, pode-se concluir que as matérias-primas estudadas apresentaram excelente potencial para fabricação de porcelanato.

- Para a fabricação do porcelanato a argila A1 é mais apropriada que a argila A2, em virtude do seu menor teor de óxido de ferro, o que proporciona um produto final de cor clara, e sua granulometria mais fina.

- A adição de talco nas formulações 3 e 5 contribuiu de forma significativa na melhoria das propriedades tecnológicas pós queima quando comparada a massa cerâmica 1, sem talco. Porém, os altos teores de óxido de ferro presentes no talco não contribuíram para cores mais claras das amostras após a queima.

- As misturas 3 e 5 apresentaram baixa absorção de água e alta tensão de ruptura à flexão quando queimadas à 1230 ºC, obtendo TRF de 36,7 MPa e 38,8 MPa, e 0,4 % e 0,2 % de AA, respectivamente, ficando dentro do limite especificado para porcelanato, pertencentes ao grupo BIa.

- Apenas os corpos-de-prova da mistura 1 não atingiram os limites especificados para porcelanato, apresentando 1,3 % de AA e TRF de 32,2 MPa quando queimadas a 1230 ºC, ficando dentro dos limites especificados para grés.

- A maior a presença de mulita secundária melhorou as propriedades mecânicas da matriz vítrea, visto que as amostras a partir das formulações 3 e 5 apresentaram maiores teores de cristais aciculares de mulita secundária comparado a formulação 1, e portanto tiveram maiores valores de TRF (36,7 MPa e 38,8 MPa, respectivamente). A formulação 1 chegou a 32,2 MPa.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência de variáveis de processamento, como pressão de compactação e tempo de moagem, nas propriedades finais de massa cerâmica para a produção de porcelanato;

- Realizar teste substituindo o talco utilizado neste trabalho por um talco que contenha menor teor de óxido de ferro, afim de obter um produto final de cor clara;

- Realizar testes com teores mais elevados de talco, buscando assim, melhorar as propriedades tecnológicas obtidas após sinterização;

- Realizar estudo, de modo a avaliar PEI, desgaste e abrasão, do produto obtido;

- Estudar os parâmetros de processamento como pressão de compactação, tempo de processamento no moinho de bolas descontínuo para verificação de, por exemplo, presença de aglomerados e o ciclo de queima;

- Estudar o efeito da taxa de resfriamento na evolução das propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. ***Recursos Minerais do Brasil*** - Edgard Ltda, vol. I, 1973.

ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 5, n. 5, p. 23-28, 2000.

ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte II: A compactação. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 5, n. 6, p. 14-20, 2000.

ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte III: Variáveis do Processo de Compactação. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 6, n. 1, p. 15-23, 2000.

ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte IV: Extração da Peça e Resistência Mecânica a Verde. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 6, n. 2, p. 46-50, 2001.

ALBERO, J. L. A. A Operação de prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 6, n. 3, p. 26-32, 2001.

ALEXANDRE, J,; ALBUQUERQUE JUNIOR, F. S.; XAVIER, G. C. Análise das alterações das propriedades mecânicas de produtos cerâmicos em função de tempo de queima. ***Cerâmica industrial***, São Carlos, v. 11, n. 4, p 17-20, 2006.

ANFACER**. Revestimento cerâmico – Panorama** - Brasil, 2009

ARANTES, F. J. S.; GALESI, D. F.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. O manchamento e a porosidade fechada de grês porcelanato. ***Cerâmica Industrial,*** v. 6, 2001.

ARAÚJO, P. A. S.; DUTRA, R. P. S,; FORMIGA, F. L.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M. ***Estudo das propriedades físico-mecânicas de porcelanatos obtidos de diferentes formulações de massas cerâmicas,*** 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, v. 1, p. 2284-2291, 2008.

ARAÚJO, P. A. S.; DUTRA, R. P. S,; NASCIMENTO, R. M.; FORMIGA, F. L.; MACEDO, D. A.; ANDRADE, J. C. S. ***Estudo de matérias-primas para formulação de massa cerâmica para Porcelanato,*** V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Salvador, v. 1, 2008.

Associação Brasileira de Cerâmica (ABCeram). Brasil, 2008. Disponível em: <http://www.abceram.org.br>. Acesso em: 9 de junho de 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios, Rio de Janeiro, 1997, 78p.

BARBA, A., FELIU, C. et. al. ***Materias primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas***. 1ed. Castellón: Instituto de tecnologia Cerâmica – AICE, 1997, 290p.

BARBOSA Jr, J. C. ***Controle da distribuição de tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados.*** 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Campus da UFSC, SC: UFSC, Setor de Tecnologia, 1997. 185 p.

BIFFI, G. ***O Grês Porcelanato – Manual de fabricação e técnicas de emprego***,. São Paulo, Faenza Editrice do Brasil Ltda. p. 32, 2002.

BITTENCOURT, E. L.; BENINCÁ, E. Aspectos superficiais do produto grés polido. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 7, n. 4, p. 40-46, 2002.

BORBA, C. D. G.; RODRIGUES NETO, J. B.; OLIVEIRA, A. P. N.; ECHUDE, E. C. F.; ALARCÓN, O. E. "Estudo de Matérias-primas fundentes, ***Cerâmica Industrial***, v. 1, n. 1, p. 34-39, 1996.

BOSCHI, A. ***Queima de Corpos Cerâmicos***. Disponível em: <http://www.centraldaceramica.com.br/Central/web/informa/dicas/defeitos_vidrados.htm>. Acesso em: 06 de junho de 2008.

BRUGUERA, Jordi. ***Manual práctico de cerâmica.*** . Barcelona: Ediciones Omega, S.A. 1986.

CALLISTER, W. D. JR. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: CALLISTER, W. D. JR. Ciência **e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 265-290.

CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; MELANDRI, C.; RAIMONDO, M.; ZANELLI, C.; ALMENDRA, E. R. Fatores chaves na resistência a abrasão de pisos de grés porcelanato. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 8, n. 5 / 6, p. 21-26, 2003.

CERÂMICA ELIZABETH. Brasil, 2007. Disponível em: <http://www.ceramicaelizabeth.com.br>. Acessado em julho de 2007.

FIGUEIREDO GOMES, C. S. Argilas o que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1986.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A. ***Zussman - An Introduction to the Rock-Forming Mineral***, London, Logman Group Ltd, p. 340- 355, 1975.

DUTRA, R. P. S.; ARAÚJO, P. A. S.; GOMES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A. ***Estudo da variação da tonalidade de materiais cerâmicos Tradicionais. Parte III: Efeito da composição Química das Argilas.*** In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005.

GORINI, A. P. F.; CORREIA, A. R. BNDES Setorial. ***Cerâmica para Revestimentos***, Rio de Janeiro, n.10, p201-252, 1999.

HECK, C. Grês Porcelanato. ***Cerâmica Industrial,*** v. 1, p. 04-05, 1996.

LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grés porcelanato. ***Cerâmica Informação,*** v. 9, 2000.

MALISKA, A. M. ***Caracterização de revestimentos cerâmicos.*** SC: UFSC, 2000.

MELCHIADES, Fábio G.; QUINTEIRO, Eduardo.; BOSCHI, Anselmo O. "A curva de gresificação: parte I". ***Cerâmica Industria ,***v. 4, n. 30-31, Ago/Dez. 1996.

MELCHIADES, Fábio G.; QUINTEIRO, Eduardo.; BOSCHI, Anselmo O. "A curva de gresificação: parte II". ***Cerâmica Industria ,***v. 2, n. 1-2, p. 23-26, 1997.

MENEGAZZO, A. P. M.; LEMOS, F. L. N.; PASCHOAL, J. O. A.; GOUVEA, D.; CARVALHO, J. C.; NOBREGA, R. S. N. "Grês Porcelanato. Parte I: uma abordagem mercadológica", ***Cerâmica Industrial***, v. 5, n. 5, p. 7-10, Set/Out. 2000.

MODESTO, C.; BRISTOT, V.; MENEGALI, G.; DE BRIDA, M.; MAZZUCCO, M.; MAZON, A.; BORBA, G.; VIRTUOSO, J.; GASTALDON, M.; OLIVEIRA, A. P. N. Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais. ***Cerâmica Industrial***, v. 8, n. 4, p. 14-18, 2003.

OLIVEIRA, A. P. N. Grês Porcelanato: Aspectos Mercadológicos e Tecnológicos, ***Cerâmica Industrial,*** v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.

ORTS, T. M. J. ***Sinterización de piezas de pavimento grêsificado***. Castellón: Universitat de Valéncia, 1991. Tesis doctoral.

PAULA, G. R.; QUINTEIRO, E.; BOSHI, A. O. Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos, ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 2, n. 3 / 4, p. 28-31, 1997.

RADO, P. ***An introduction to the technology of pottery***. 2nd. Ed. Oxford: Pergamon Press, Chapter 6. Firing, p. 92-97, 1988.

RAIMONDO, M.; ZANELLI, C.; DONDI, M.; GUARINI, G.; MATTEUCCI, F.; BIASINI, V.; GARDINI, D. Propriedades superficiais de peças de grés porcelanato: influência de diferentes recobrimentos protetores. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 11, n. 3, p. 7-12, Mai/Jun. 2006.

REED, J. S. ***Principles of ceramics processing***. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

RIBEIRO, M. J. P. M.; LABRINCHA, J. A.; VENTURA, J. M. G. A atomização: Influência de algumas das variáveis do processo. ***Kéramica,*** n. 237, p. 18-28, 1999.

RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. A atual expansão da produção de grés porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 6, n. 4, p. 22-24, Jul/Ago, 2001.

RODRIGUES, A. M.; PIANARO, S. A.; BERG, E. A. T.; SANTOS, A. H. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. ***Cerâmica Industrial***, São Carlos, v. 9, n. 1, p. 33-38, 2004.

SACMI. ***Grês fine porcellanato,*** 1996. Edizione Sacmi Imola.

SAINZ, J. G.; RIPOLLÉS, R. R. Controles de laboratórios para o grés porcelanato. ***Cerâmica Informação,*** [S.l.]. v. 5, 1999.

SÁNCHEZ, E.; BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SANZ, V.; BELTRÁN, V. ***Materias primas para La fabricación de suportes de baldosas cerâmicas.*** Castellón, Instituto de Tecnologia Cerámica – AICE/ITC, 1997.

SANCHEZ, E,; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEM, J.; CANTAVELLA, V. Efeito da Composição das Matérias-Primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades de produto final. ***Cerâmica Industrial,*** *v.* 6, n. 5, p. 15-22, Set/Out, 2001.

SÁNCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCÍA-TEM, J.; DE LEMUS, R. Effect of porcelain tile raw materials composition on the arising phases in firing. ***9th Symposium International on Ceramics***. SIMCER. Bologna (Italia), 5-8 oct. 1998.

SANTOS, P. S. ***Ciência e Tecnologia de Argilas***, v.1, 2. Ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989. 408p.

SEZZI, G. Produção e consumo mundial de revestimentos cerâmicos. ***Cerâmica Industrial,*** v. 7, n. 5, p. 20-28, set./out. 2002

SILVA, J. R. R.; PORTELLA, K. F. Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 10, n. 6 / 6, p. 12-18, 2005.

SILVA, J. R. R. ***Caracterização físico-química de massas cerâmicas e suas influências nas propriedades finais de revestimentos cerâmicos***. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campus da UFPR, PR: UFPR, 67f.

VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; HOTZA, D.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilomineral. ***Revista Cerâmica***, v. 51, p. 388, out/Nov/dez, 2005.

ZAUBERAS, R. T.; DEUS, F. P.; CARVALHO, M. P.; BRUNO, R. S. S.; BOSCHI, A. O. Processamento x propriedades de grês porcelânico. ***Cerâmica Industrial,*** São Carlos, v. 8, n. 3, p. 13-16, 2003.

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