



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA- CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

INFLUÊNCIA DO TEOR E GRANULOMETRIA DA CALCITA E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO
DE MASSAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO POROSO (BIII)

José Nildo Galdino

Orientadores: Prof^o. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo (DEQ – UFRN)

Prof^a. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo (DQ – UFRN)

Natal / RN

Abril / 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

José Nildo Galdino

**INFLUÊNCIA DO TEOR E GRANULOMETRIA DA CALCITA E DA
TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO
DE MASSAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO POROSO(BIII).**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como exigência parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Química, sob orientação do Professor Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo e co-orientação da Professora Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo.

Natal / RN
Abril / 2010

Galdino, José Nildo – Influência do Teor e da Granulometria da Calcita e da Temperatura de Sinterização no Desenvolvimento de Massa Cerâmica Para Revestimento Poroso. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Resumo

Este trabalho objetiva estudar a influência da concentração de calcita, sua granulometria e temperatura de sinterização na obtenção de formulações para revestimento poroso que atendam as especificações da norma. Os experimentos envolveram a caracterização físico-química e mineralógica das matérias-primas, e ensaios mecânicos nos corpos de prova secos e sinterizados, precedendo-se de um planejamento de experimento de mistura e fatorial, com o uso da metodologia de superfície de resposta. As massas cerâmicas estudadas foram preparadas pelo processo via seca, caracterizada, conformada por prensagem uniaxial e sinterizadas nas temperaturas de 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C, e 1180°C utilizando um ciclo de sinterização rápido. As fases cristalina formadas durante a sinterização nas temperaturas em estudo, revelaram a presença de anortita e wolastonita, além de quartzo com fase remanescente. Estas fases foram as principais responsáveis pelas propriedades físico-mecânica dos corpos de provas sinterizados. Verificou-se que conforme se aumenta a participação do carbonato na composição das massas cerâmicas ocorre um incremento de absorção de água e uma pequena redução da retração linear para todas as temperaturas de sinterização. Já para a resistência mecânica houve uma tendência de redução para sinterização entre 940°C e 1060°C e aumento para sinterização acima da temperatura de 1060°C ocorrendo com maior intensidade para formulações com maior teor de calcita, e houve diminuição da resistência com o aumento da participação do quartzo em todas as temperaturas de sinterização. A diminuição da granulometria da calcita provocou um leve aumento na Absorção de água para formulação com a mesma concentração desse carbonato mantendo praticamente inalterados os resultados de retração linear e resistência mecânica.

Conclui-se que produtos cerâmicos para revestimento poroso (BIII) podem ser obtidos utilizando altas concentrações de calcita e mantendo-se as propriedades exigidas em normas técnicas e que a granulometria da calcita pode ser usada como parâmetro de ajuste para as propriedades dos produtos cerâmicos.

Palavras Chaves

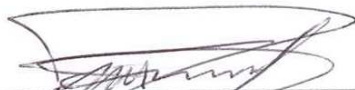
Matérias-primas para Cerâmica; Revestimento Poroso; Calcita; Sinterização; Propriedades Cerâmicas; Granulometria.

José Nildo Galdino

**INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA E DO TEOR DE
CALCITA E DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NO
DESENVOLVIMENTO DE MASSAS CERÂMICAS PARA
REVESTIMENTO POROSO (BIII)**

*Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química,
da Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia Química.*

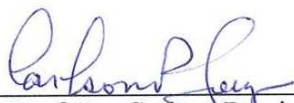
Aprovada em 08 de abril de 2010



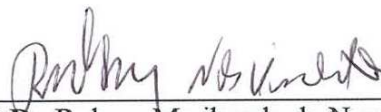
Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
Orientador – DEQ/UFRN



Prof. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo
Co-Orientadora – DQ/UFRN



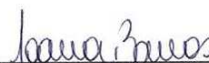
Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Membro Interno – DEQ/UFRN



Prof. Dr. Rubens Maribondo do Nascimento
Membro Interno – DEMat/UFRN



Prof. Dr. Eije Harima
Membro Externo – IFRN



Prof. Dra. Joana Maria Barros de Farias
Membro Externo – UFCG

Galdino, José Nildo - Influence of Particle Size and Content of Calcite and Sintering Temperature on the Development of Porous Ceramic Body Coating. Doctoral Thesis, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química.

Advising Professor: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.

Abstract

This work aims at studying the influence of the concentration of calcite, its grain size and sintering temperature to obtain porous coating formulations that meet the design specifications. The experiments involved the physical-chemical and mineralogical characterization of the raw materials, and mechanical tests on specimens dried and sintered, performing a planning mixture and factorial experiment, using the response surface methodology. The ceramic bodies studied were prepared by dry process, characterized, placed in conformity by uniaxial pressing and sintered at temperatures of 940 ° C, 1000°C, 1060°C, 1120°C and 1180°C using a fast-firing cycle. The crystalline phases formed during sintering at temperatures under study, revealed the presence of anorthite and wolastonite, and quartz-phase remaining. These phases were mainly responsible for the physical and mechanical properties of the sintered specimens. The results shown that as increases the participation of carbonate in the composition of ceramic bodies there is an increase of water absorption and a slight reduction in linear shrinkage for all sintering temperatures. As for the mechanical strength it was observed that it tended to decrease for sintering at temperatures between 940 ° C and 1060 ° C and to increase for sintering at temperatures above 1060 ° C occurring with greater intensity for compositions with higher content of calcite. The resistance decreased with increasing participation of quartz in all sintering temperatures. The decrease in grain size of calcite caused a slight increase in water absorption for formulation with the same concentration of carbonate, remaining virtually unchanged the results of linear shrinkage and mechanical strength. In conclusion, porous ceramic coating (BIII) can be obtained using high concentrations of calcite and keeping the properties required in technical standards and that the particle size of calcite can be used as tuning parameter for the properties of ceramic products.

Keywords

Raw Materials for Ceramics; Porous Coating; Calcite; Sintering; Ceramic Properties; Particle Size.

A Deus

*Aos meus pais: Sebastião Galdino Sobrinho
Maria de Jesus Mafra Galdino*

Minha esposa: Adriane M. Ferreira

*Aos Orientadores: Prof. Dr. Marcus Antônio de F. Melo
Prof^a. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo*

*Meus irmãos: Romildo, Ranilson
Roseane, Rosilene
Marjore, Marcela e
Nildiane.*

A todos os familiares e amigos

Agradecimentos

Aos professores Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo e Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, pela orientação e apoio na elaboração desta tese.

A minha esposa Adriane por toda paciência, amor, incentivo e compreensão durante todo o tempo que estive dedicado a pesquisa.

Aos professores que participaram da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração.

A todos que fazem parte do Programa do Pós Graduação em Engenharia Química(PPGEq), especialmente a Mazinha e Medeiros, por toda atenção prestada durante todo o tempo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Física/Laboratório de Materiais/UFRN, pela realização das Análises Granulométrica, em particular a Eduardo Ramalho pela colaboração na realização dos ensaios.

Ao Departamento de Química/Lab. de DRX/UFRN, pela realização dos Difatogramas de Raios-X, em particular ao Técnico Érico, pelo apoio e eficiência no levantamento dos dados.

Ao LABMAT/CTGAS-ER, especialmente aos técnicos Maxymme, Angélica, Andréia e Darlan, pela realização dos ensaios de TMA, TG, MEV e TRF por todo apoio no desenvolvimento desta tese.

Ao Departamento de Geologia/Laboratório de Geoquímica/UFRN, pela realização das Análises Químicas por Fosflorescência de Raios-X.

A Indústria Arnil Minérios Ltda, pelo fornecimento da matéria prima, principalmente ao Químico Morgano, por toda atenção e informações prestadas.

A todo os amigo do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis, pela amizade, companheirismo.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia de Matérias por todo apoio no desenvolvimento dos ensaios cerâmicos.

A CAPES, pelo apoio financeiro nos primeiros anos de trabalho da tese.

Aos todos os conterrâneos de Lagoa de Velhos que sempre deram muita força para que esse trabalho fosse concluído. A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

Índice Geral

1. Introdução	18
2. Aspectos Teóricos	22
2.1. Matérias Primas Para Cerâmica de Revestimento	24
2.1.1. Argilas	24
2.1.2. Filitos Cerâmicos e Materiais Fundentes	26
2.1.3. Quartzo	27
2.1.4. Feldspato	27
2.1.5. Calcita	27
2.1.6. Dolomita	28
2.1.7. Talco	28
2.2. Massas Cerâmicas	29
2.2. Processo de Fabricação	30
2.2.1. Preparação da Massa	30
2.2.1.1. Moagem a seco	31
2.2.1.2. Moagem a úmido	33
2.2.2. Conformação das Peças:	33
2.2.2.1. Prensagem (compactação)	33
2.2.3 - Tratamento Térmico	34
2.2.3.1. Monoqueima	34
2.2.3.2. Biqueima	34
2.2.3.3. Terceira Queima	35
2.3. Uso da Estatística nos Processos Experimentais	35
2.3.1. Planejamento Experimental	37
2.3.2. Modelagem de Mistura	39
2.3.3. Planejamento Fatorial	40
2.3.3.1. Planejamento Fatorial em dois Níveis	40
2.3.3.2. Modelo Estatístico	41

2.3.4. Superfície de Resposta	42
2.3.4.1. Metodologia de Superfície de Resposta	42
3. Estado da Arte	44
3.1. Estudo de Massas Para Revestimento Poroso	44
3.2. Uso de Métodos Estatísticos para Massas Cerâmicas	47
4. Metodologia Experimental	49
4.1. Matérias-primas	49
4.2. Caracterização das Materiais Primas	50
4.2.1. Análise Química (F-RX)	51
4.2.2. Difração de Raios-X	51
4.2.3. Análise Térmica das Matérias Primas	51
4.2.4. Distribuição de Tamanho de Partículas e Área Superficial	52
4.2.5. Determinação da Plasticidade (Limites de Atterberg)	52
4.3. Preparação das Massas	53
4.4. Planejamento Experimental	53
4.4.1. Planejamento de Mistura	55
4.4.2. Planejamento Fatorial	56
4.4.2.1. Determinação dos Códigos para o Planejamento Fatorial	57
4.4.3. Superfície de Resposta	59
4.5. Preparação dos Corpos de Prova	59
4.5.1. Secagem e Sinterização dos Corpos de Prova	59
4.6. Determinação das Propriedades dos Corpos de Prova	61
4.6.1. Cor	61
4.6.2. Retração Linear, RL(%)	61
4.6.3. Absorção de Água, AA(%)	62
4.6.4. Resistência Mecânica à Flexão, RMF(N/mm ²)	62
4.7. Caracterização das Massas Formuladas e Corpos Sintetizados	63
4.7.1. Caracterização das Massas formuladas	63
4.7.1.1. Análise Termogravimétrica	63
4.7.1.2. Análise Dilatométrica	64

4.7.2. Caracterização dos Corpos Cerâmicos	64
4.7.2.1. Difração de Raios-X	64
4.7.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	65
5. Resultados e Discussões	67
5.1. Caracterização das Matérias Primas	67
5.1.1. Análise Química (F-RX)	67
5.1.2. Difração de Raios-X(DR-X)	70
5.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)	73
5.1.4. Distribuição de Tamanho de Partículas	76
5.1.5. Plasticidade das Argilas e da Mistura Plástica	81
5.2. Caracterização das Massas Formuladas	83
5.2.1. Análise Química	83
5.2.2. Difração de Raios-X	86
5.2.3. Análise Termo Mecânica (TMA)	86
5.2.4. Análise Termogravimétrica (TG)	88
5.3. Caracterização dos Corpos de Provas	93
5.3.1. Difração de Raios-X	93
5.3.2. Caracterização Microestrutural por MEV	97
5.3.2.1. Porosidade	97
5.3.2.2. Caracterização Mineralógica dos Corpos de Provas	104
5.8. Propriedades Cerâmicas	104
5.9. Análise Estatística dos Ensaios Cerâmicos	107
5.9.1. Análise Pelo Tratamento de Mistura	107
5.9.2. Análise Fatorial	117
5.9.2.1. Análise Fatorial para F ₄ e F ₅	118
5.9.2.2. Análise Fatorial com as Formulações F ₅ e F ₈	123
5.9.2.3. Análise Fatorial com as Formulações F ₅ , F ₇ e F ₉	125
6. Conclusões	128
7. Referências Bibliográficas	132

Anexo 1: Tabelas Planejamento de Mistura	140
Anexo 2: Modelos e Equações	153
Anexo 3: Superfícies de Respostas – Planejamento de Mistura	159
Anexo 4: Diagramas de Pareto	172
Anexo 5: Tabelas - Planejamento Fatorial	181
Anexo 6: Superfícies de Respostas - Planejamento Fatorial	192

Índice de Figuras

Figura 2.1: Processo genérico de fabricação de produtos cerâmicos	36
Figura 2.2: Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída)	38
Figura 4.1: Fluxograma representativo para o processo de caracterização das matérias e produtos usando o planejamento de mistura e fatorial para formulações de massas cerâmicas	50
Figura 4.2: Ternário (Mistura Plástica, Quartzo e Calcita) representando a região de estudo	54
Figura 4.3: Representa a região de estudo ampliada para as formulações	55
Figura 4.4: Mostra a região escolhida para o estudo usando planejamento fatorial	57
Figura 4.5: Curvas representativas da sinterização dos corpos de provas com patamares de temperaturas entre 940 e 1180°C	61
Figura 5.1: Difratoograma de Raios-X da Argila MC	70
Figura 5.2: Difratoograma de Raios-X da Argila ST	71
Figura 5.3: Difratoograma de Raios-X da Calcita	72
Figura 5.4: Difratoograma de Raios-X do Talco	72
Figura 5.5: Difratoograma de Raios-X do Quartzo	73
Figura 5.6: Análise Termogravimétrica da Argila MC	74
Figura 5.7: Análise Termogravimétrica da Argila ST	74
Figura 5.8: Análise Termogravimétrica do Talco	75
Figura 5.9: Análise Termogravimétrica da Calcita	76
Figura 5.10: Análise Termogravimétrica do Quartzo	76
Figura 5.11: Análise Granulométrica da Argila MC	78
Figura 5.12: Análise Granulométrica da Argila ST	78
Figura 5.13: Análise Granulométrica do Talco 325#	79
Figura 5.14: Análise Granulométrica da Calcita 100#	80
Figura 5.15: Análise Granulométrica da Calcita 200#	80
Figura 5.16: Análise Granulométrica da Calcita 325#	80
Figura 5.17: Análise Granulométrica do Quartzo 200#	81
Figura 5.18: Triaxial SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , RO+R ₂ O para matérias primas e formulações	85
Figura 5.19: Curvas de TMA para as formulações F ₁ , F ₃ , F ₇ e F ₁₂ com calcita na granulometria	

de 200#	87
Figura 5.20: Curvas de TMA para a formulação F ₇ com calcita na granulometria de 100#, 200# e 325#	87
Figura 5.21: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₁ com calcita na granulometria de 200#	89
Figura 5.22: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₃ com calcita na granulometria de 200#	90
Figura 5.23: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₇ com calcita na granulometria de 200#	91
Figura 5.24: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₁₂ com calcita na granulometria de 200#	91
Figura 5.25: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₁₂ com calcita na granulometria de 100#	92
Figura 5.26: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F ₁₂ com calcita na granulometria de 325#	92
Figura 5.27: Difatograma de Raios-X para formulação F ₇ com Calcita a 200#	94
Figura 5.28: Difatograma de Raios-X para as formulações F ₁ , F ₃ , F ₇ e F ₁₂ sinterizadas a 1120°C	95
Figura 5.29: Difatograma de Raios-X para a formulações F ₇ antes da sinterização (110°C) para calcita a 200# e após sinterizadas a 1060°C para calcita a 200# e 325#	96
Figura 5.30: MEV da formulação F ₁ sinterizada a 1120°C com calcita na granulometria de 200#(x150)	98
Figura 5.31: Micrografia por MEV de superfície de fratura para as formulações F ₁ (A), F ₃ (B), F ₇ (C) e F ₁₂ (D) sinterizadas a 1120°C com calcita na granulometria de 200#(x150).	98
Figura 5.32: Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F ₇ sinterizada a 940°C(A) e 1180°C(B) com calcita na granulometria de 200#.	99
Figura 5.33: Micrografia por MEV da formulação F ₇ sinterizada a 1120°C com calcita nas granulometrias de 100#(A) e de 325#(B).	100
Figura 5.34: Micrografia por MEV(X 10.000) da superfície de fratura para formulação F ₁ (calcita a 200#, sinterização a 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, HF a 10%)	101
Figura 5.35: Micrografia por MEV(X1.200) da superfície de fratura para formulação F ₃ (calcita	

de 200# e sinterizada a 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%).	102
Figura 5.36: Micrografia por MEV(X 10.000) da superfície de fratura para formulação F ₃ com Calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C com espectrograma EDS.	103
Figura 5.37: Micrografia por MEV(X 1.000) da superfície de fratura para formulação F ₇ (calcita de 200#, 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%)	103
Figura 5.38: Micrografia por MEV(X 7.000) da superfície de fratura para formulação F ₇ (calcita de 200#, 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%).	104
Figura 5.39: Micrografia por MEV da superfície de fratura para formulação F ₁₂ (calcita de 200#, sinterização a 1120°C, atacada quimicamente por 15min, a 20°C, HF a 10%, X 1.000).	104
Figura 5.40: Cor dos corpos (formulação F ₇) cerâmicos após sinterização entre 940 e 1180°C	105
Figura 5.41: Superfície de resp. para a Retração Linear – Usando o Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E)	110
Figura 5.42: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Retração Linear pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C	111
Figura 5.43: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Retração Linear pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1180°C	112
Figura 5.44: Absorção de Água - Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E)	113
Figura 5.45: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Absorção de Água pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C	114
Figura 5.46: Tensão Ruptura à Flexão - Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E)	115
Figura 5.47: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Resistência Mecânica a Flexão pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C	116
Figura 5.48: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Resistência Mecânica a Flexão pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1180°C	117
Figura 5.49: Triaxial com a região escolhida para estudo pelo planejamento fatorial	118
Figura 5.50: Superfícies de respostas para a Retração Linear(%) com as formulações F ₄ (+1) e F ₅ (-1) e as temperaturas de sinterização com calcita na granulometria de 200#(A) e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B)	119
Figura 5.51: Superfícies de respostas para a Absorção de Água(%) com as temperaturas de sinterização pras formulações F ₄ (+1) e F ₅ (-1) com a calcita na granulometria de 100#(A) e	

325#(B)	120
Figura 5.52: Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para as formulações F ₄ e F ₅ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#	121
Figura 5.53: Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para as formulações F ₇ , F ₈ e F ₉ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#	122
Figura 5.54: Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para a formulação F ₇ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#	122
Figura 5.55: Superfícies de respostas mostrando a variação da Retração Linear(%) com as formulações F ₈ (+1) e F ₅ (-1) e as temperaturas de sinterização com calcita na granulometria de 200#(A) e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B)	124
Figura 5.56: Superfícies de respostas para a Absorção de Água(%) com as temperaturas de sinterização para as formulações F ₈ (+1) e F ₅ (-1) com calcita nas granulometrias de 100#(A) e 325#(B)	124
Figura 5.57: Superfície de resposta mostrando a variação da Retração Linear(%) com as formulações F ₅ (-1), F ₇ (0) e F ₉ (+1) com calcita na granulometria de 200#(A) e as temperaturas de sinterização, e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B)	126
Figura 5.58: Superfície de resposta para a Absorção de Água(%) nas temperaturas de sinterização de 940°C a 1180°C com as formulações F ₅ (+1), F ₇ (0) e F ₉ (-1), com calcita na granulometria de 100#(A) e 325#(B)	126

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Distribuição dos percentuais das matérias-primas nas formulações.	54
Tabela 4.2: Distribuição dos percentuais das matérias-primas para as formulações considerando os teores de quartzo nas argilas.	56
Tabela 4.3: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F ₄ e F ₅ .	60
Tabela 4.4: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F ₅ e F ₈ .	60
Tabela 4.5: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F ₅ , F ₇ e F ₈ .	60
Tabela-5.1: Resultados das Análises Químicas por F-RX, e Análise Racional	68
Tabela 5.2: Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas	77
Tabela 5.3: Limites de consistência de Atterberg para as argilas e a massa plástica	82
Tabela-5.4: Resultados da Análise Química teórica para as formulações.	84
Tabela 5.5: Alguns parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas com base em óxidos para produtos de classificação BIII (Bittencout, et al., 2001)	84
Tabela 5.6: Relação entre perdas de massas por Perda ao Fogo e por DTG	94
Tabela 5.7: Resultados dos ensaios e cerâmicos das misturas a secas 110°C e sinterização a 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C(média de quatro amostras).	106
Tabela 5.8: Resistência mecânica a flexão para diferentes temperaturas, massa formulada e calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#	121

Siglas e Abreviaturas

AA(%):	Absorção de Água
AD:	Análise Térmica Dilatométrica
AE:	Área Específica
AG:	Análise Granulométrica
AQ:	Análise Química
C:	Calcita
DM	Diâmetro Médio
DRX:	Difração de Raios-X
DTA:	Análise Térmica Diferencial
F₁:	Formulação 1
F₂:	Formulação 2
F₃:	Formulação 3
F₄:	Formulação 4
F₅:	Formulação 5
F₆:	Formulação 6
F₇:	Formulação 7
F₈:	Formulação 8
F₉:	Formulação 9
F₁₀:	Formulação 10
F₁₁:	Formulação 11
F₁₂:	Formulação 12
IP(%):	Índice de Plasticidade
LL(%):	Limite de Liquidez
LP(%):	Limite de Plasticidade
MEA(%):	Massa Específica Aparente
MP	Mistura Plástica(60% Argila MC + 30% Argila ST + 10% Talco)
PA(%):	Porosidade Aparente
P.F. :	Perda ao fogo
P_s:	Peso Seco

P_i: Peso Imerso
P_u: Peso Úmido
SE : Superfície Específica
T(°C): Temperatura
TC(%): Teor de Calcita
TRF(N/mm²):Tensão de Ruptura a Flexão

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A definição de material cerâmico é sempre complexa e deve-se recorrer as suas principais etapas de fabricação: a massa cerâmica crua pode ser definida como um aglomerado de diversos minerais que se mantêm unidos por forças de Van Der Waals, que gera a plasticidade durante as sucessivas operações (trituração, amassamento, conformação e secagem): na sinterização, o calor fornecido provoca o desmoronamento da estrutura cristalina dos minerais de argila propiciando o aparecimento de uma fase vítrea(amorfa), que vai se introduzindo nos interstícios. Quando sinterizado essa massa é formada por vários minerais cristalinos não transformados, outros que recristalizaram a partir da fase vítrea, e outros amorfos (micro, meso e macro) que se aglomeram todos pela fase vítrea.(**Goulart, 1995**).

Hoje o Brasil possui o segundo maior mercado consumidor, com 605,4 milhões de m², é o quinto maior exportador, com 81,4 milhões de m² e ocupa a segunda posição no ranking mundial de produtores, com 713,4 milhões de m² (**Anfacer, 2009**).

No setor cerâmico de pisos e revestimentos, de prensagem a seco, a grande virada já aconteceu com a introdução dos sistemas rápidos de secagem e sinterização, os quais foram conseguidos, principalmente através da pesquisa e da evolução nos campos da preparação das matérias-primas. Este aspecto específico do processo produtivo deve, portanto, ser considerado como de fundamental importância no sentido de uma profunda e decisiva inovação tecnológica do processo e do produto.

A caracterização físico-química das matérias-primas é fundamental para a obtenção de peças com propriedades finais desejadas, que juntamente ao conhecimento e controle de todas as etapas do processo industrial, podem eliminar ou reduzir defeitos de fabricação, tais como: trincas, retração, compactação, fundência, absorção de água e resistência mecânica.

A distribuição granulométrica das partículas é determinada na maioria das indústrias do ramo de produção de revestimentos cerâmicos, devido à sua importância para o empacotamento das peças na etapa de conformação, que se bem controlada, anula determinados tipos de defeitos. Na indústria, o controle granulométrico é feito periodicamente com auxílio de peneiras, sendo estas com aberturas de malhas diferentes e dispostas conforme padronizações. Durante a sinterização da peça cerâmica, há a formação de materiais vítreos que recobrirão uma determinada quantidade de poros, resultando num produto de melhores qualidades intrínsecas,

tais como: menor absorção de água, maior resistência mecânica, entre outras. Porém, a porosidade deve ser controlada, pois os poros fechados podem gerar tensões internas no material, resultando no surgimento de trincas e, conseqüentemente, diminui a resistência mecânica do corpo cerâmico. Podem gerar ainda, alterações dimensionais (**Norton, 1973**).

A resistência mecânica do material sinterizado se deve normalmente às reações na sinterização, que conduzem à formação de compostos dotados de boas características mecânicas e que além disto, está influenciada pela estrutura da peça prensada e pela granulometria dos componentes da massa. É evidente que para se obter de uma mistura de matérias-primas um produto compacto, de elevada resistência mecânica, a temperatura de sinterização deve ser tal que determine um forte desenvolvimento de fases fluidas cuja viscosidade seja suficiente para permitir um parcial (ou total) preenchimento dos poros sem que intervenham deformações nos sinterizados (**Biffi, 2000**).

A alta competitividade nos mercados consumidores de revestimentos cerâmicos, tanto no Brasil, quanto no mercado externo, assim como nos principais países produtores, China, Itália, Espanha, Indonésia, Turquia, México, entre outros, (**Sezzi, 2002**), fez com que a qualidade final dos produtos cerâmicos, tivesse que ser exigida ao máximo.

Os revestimentos porosos são classificados na Europa pela norma EN 87, especificamente ao grupo BIII, definida pela norma EM 159. No Brasil esse tipo de produto cerâmico pertence também ao grupo BIII de acordo com a classificação da norma Brasileira NBR 13.818. Essas normas regulamentam algumas características dos produtos poroso como: máxima estabilidade dimensional durante a sinterização (**Ferrari et al., 2000**), porosidade aberta entre 10 e 20% (expressa como capacidade de absorção de água) e valores de tensão de ruptura a flexão do produto sintetizado igual ou superior a 12N/mm^2 .

A produção de revestimentos cerâmicos pode ser classificada de acordo com o processo de preparação de massa, ou seja, em via úmida (atomizada) e via seca. Os produtos confeccionados por via úmida tendem a apresentar maior constância de qualidade, porém a um custo mais elevado. A utilização do processo de produção por via seca (com suas vantagens de menor investimento no processo produtivo e menores custos energéticos e de manutenção) proporcionou o surgimento e crescimento acentuado das indústrias cerâmicas nacionais. Esses foram os principais motivos para que adotássemos o processo de preparação de massa por via seca para esta tese.

E comum, especialmente em indústrias cerâmicas, aparecerem problemas em que é

preciso investigar várias propriedades ao mesmo tempo, por sua vez, essas propriedades são afetadas por mais de uma dúzia de variáveis de processo, como por exemplo: umidade e pressão de compactação, velocidades de secagem, taxa de aquecimento e de resfriamento, tempo no patamar de sinterização, teor de uma determinada matéria-prima, granulometria, etc. Tendo em vista todos esses fatores e a influencia destes nas propriedades dos produtos cerâmicos e que esta tese foi desenvolvida, propondo uma metodologia de desenvolvimento de massas para revestimento poroso com altas concentrações de calcita em diversas granulometria, matéria-prima abundante no Estado do Rio Grande do Norte, usando como ferramenta um software comercial de estatística.

O presente trabalho tem como objetivo principal, a otimização de massas para revestimento poroso, utilizando-se de técnicas de planejamento estatístico de experimento com misturas envolvendo variáveis de processo, estudando a influência da variação da temperatura de sinterização, concentração das matérias-primas e da granulometria da calcita nas propriedades finais do produto (resistência mecânica, absorção de água e retração linear), utilizando matérias-primas beneficiadas no Município de Parelhas/RN. Os objetivos específicos são:

- ✓ Contribuir para o uso racional de matérias-primas pela indústria com a redução de desperdício através do planejamento estatístico no desenvolvimento de massas cerâmicas de forma a minimizar os impactos causados pela extração mineral. Desta forma fortalecer a indústria para que possa gerar novos empregos favorecendo a comunidade local;
- ✓ Possibilitar a industria o desenvolvimento de misturas utilizando as matérias-primas a disposição, ainda com impurezas (inclusões de carbonatos e/ou quartzo), ou as mais acessíveis, evitando os altíssimos custos de obtenção e abastecimento com outras alternativas;
- ✓ Ajudar a entender os fatores que afetam com maior influencia as propriedades finais dos produtos cerâmicos porosos com carbonato em granulometrias variadas;
- ✓ Contribuir com informações que possa ajudar a academia e as indústrias cerâmicas no desenvolvimento de produtos com melhores características, garantindo uma composição de misturas das massas à diversidade nos tratamentos de conformação, secagem e sinterização;
- ✓ Possibilidade de dar respostas imediatas a mudanças no recebimento de matérias-primas, devido a variações na atividade de mineração e/ou abastecimento das mesmas;
- ✓ Minimizar custos e melhorar a qualidade dos produtos cerâmicos para revestimento poroso com base nas massas do triaxial quartzo, calcita e mistura plástica.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos

A Cerâmica é praticamente tão antiga quanto à descoberta do fogo. Predominaram ao longo da história e até o final do século XIX, métodos artesanais para a obtenção dos mais variados objetos. Tais objetos de uso decorativo ou doméstico e de uso na construção civil e industrial eram produzidos manualmente e muito deles com excelente qualidade. No século XX, acompanhando a evolução industrial, a indústria cerâmica adotou a produção em massa, para qual são de fundamental importância o conhecimento e controle das matérias-primas, dos produtos e dos processos. Em termos de evolução técnico-científica, a Cerâmica pode ser dividida em três períodos:

O primeiro período é denominado período keramos(do grego, sólido sinterizado) e abrange o período dos tempos pré-históricos até cerca de 1900. Neste período, típico de atividade agrícola ou artesanal, as peças obtidas a partir de matérias-primas naturais eram sinterizadas em fornos rudimentares. Toda a tecnologia era baseada na experiência de fabricação de cerâmica artesanal transmitida entre indivíduos.

O segundo período denominado período industrial dos silicatos (de cerca de 1900 a 1940) abrange produtos cerâmicos fabricados em escala industrial a partir de matérias-primas naturais. Outros produtos industriais como o vidro, o cimento e refratários começam a ser produzidos industrialmente, com tecnologia experimental. A ciência estudava o que já se tinha obtido na prática.

No terceiro período, denominado período da cerâmica avançada ou cerâmica de alta tecnologia (por volta de 1940 em diante), desenvolveu-se rapidamente a Ciência dos Materiais, na qual são estudadas a composição e a estrutura das substâncias, assim como as causas das propriedades. Neste período, a ciência está se antecipando à prática, prevendo, calculando reações e obtendo produtos com as propriedades desejadas (**Cerâmica, 1992**).

Face ao enfoque histórico e à grande diferença tecnológica entre os produtos obtidos empiricamente e os produtos obtidos mediante aplicação da ciência, hoje em dia, a tendência é dividir a Cerâmica em dois grandes grupos: a Cerâmica Tradicional e a Cerâmica de Alta Tecnologia. Nesta tese o foco é o desenvolvimento de massas cerâmicas com altos teores de calcita para a cerâmica tradicional, denominado de revestimentos cerâmicos porosos e pertencem especificamente ao grupo BIII (**NBR 13818**).

As várias tecnologias para preparação e modelagem de massas cerâmicas foram todas desenvolvidas com o objetivo de otimizar o uso de muitas famílias de minerais, cujas propriedades e composição química se fazem adequadas para diferentes produtos acabados.

As famílias de minerais adequados para a produção de produtos cerâmicos tradicionais são misturas complexas que varia de uma localização geográfica para outra. Essas misturas de minerais naturais são classificadas genericamente como matérias-primas, isto é, matérias introduzidas no início do processo de produção. Vale a pena registrar que a produção cerâmica é provavelmente a última indústria remanescente que transforma matéria-prima em produto acabado exclusivamente através de um processo tecnológico.

As matérias-primas naturais apropriadas para a produção de materiais cerâmicos consistem de muitas famílias de minerais. Essas famílias são mais freqüentemente encontradas misturadas, raramente puras. Como resultado, é muito difícil descrever o comportamento das matérias-primas em termos gerais enquanto sua composição varia enormemente. É por sua vez, e melhor concentrar-se nas características dos minerais puros individuais, porque podem ser agrupados dentro de um número pequeno de categoria (**Melo, 1998**).

Os revestimentos cerâmicos porosos pertencem especificamente ao grupo BIII (**NBR 13818**) e são produtos que, dentre outras características devem possuir uma alta estabilidade dimensional durante a sinterização e porosidade aberta superior a 10% (expressa como a capacidade de absorção de água do produto acabado). A tensão de ruptura à flexão deve ser igual ou superior a 15MPa para placas com espessura inferior a 7,5mm, ou superior ou igual a 12MPa para placas com espessura superior ou igual a 7,5mm. Um parâmetro importante na formulação das massas cerâmicas é a composição de partida (**Beltrán, 1988**).

Ao se introduzir carbonato de cálcio ou magnésio consegue-se uma porosidade adequada e se reduz também a retração das peças durante a sinterização. Durante a sinterização, os óxidos de cálcio e magnésio, procedentes da decomposição dos carbonatos, reagem com fases amorfas, principalmente sílica e alumina, procedentes da decomposição dos argilominerais. Serão formadas novas fases cristalinas à base de cálcio e magnésio (silicatos e aluminosilicatos) que são as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final. O conteúdo de carbonatos recomendável varia de 10 a 19%. Se for inferior a este valor, a proporção de fases cristalinas formadas será muito baixa, facilitando expansão por umidade da peça (**Segura, 1995**). Se esse conteúdo for superior, as propriedades mecânicas são prejudicadas, pois neste caso a peça irá apresentar uma porosidade excessiva. Além disso, a decomposição dos carbonatos seria

incompleta devido aos ciclos de sinterização atuais, serem muito rápidos. O quartzo irá garantir a integridade estrutural das peças, pois apresenta um elevado ponto de fusão e permanece praticamente inalterado durante a sinterização. Além disso, é utilizado como principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto (Zauberas, 2001).

2.1. Matérias Primas Para Cerâmica de Revestimento

2.1.1. Argilas

As argilas são a espinha dorsal da indústria cerâmica, portanto é de fundamental importância o conhecimento de sua natureza. A argila é uma rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo conter outros minerais, os minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas e, caracterizada fisicamente por:

- (a) possuir conteúdo elevado de partículas, quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica;
- (b) após secagem, torna-se consistente e rígida, e após sinterização a temperatura elevada, se superior a 1000°C, adquire grande dureza. Os minerais argilosos são minerais constituintes e característicos das argilas, geralmente cristalinos, que quimicamente são silicatos hidratados, podendo conter cátions, tais como, Al, Mg, Fe, Ca, K e outros e que estruturalmente se apresentam em camadas e folhas ou ainda, mais raramente, em cadeias ou fitas.

Material argiloso é qualquer material natural de granulometria fina e de textura terrosa ou argilácea, independentemente de na sua composição os minerais argilosos serem ou não componentes essenciais; assim, as argilas, argilitos e xistos argilosos são materiais argilosos; os solos podem também considerar-se como materiais argilosos desde que apresentem textura argilosa e um conteúdo elevado de argila.

O termo argila é de fato usado com vários sentidos. Assim, para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água em quantidade adequada se converte numa pasta plástica; para o sedimentologista, a argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que dominam partículas com d.e.e.(diâmetro esférico equivalente) $\leq 2\mu\text{m}$; para o petrologista, argila é uma rocha, isto é, um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito finas não identificáveis à vista desarmada ou com a lupa de mão; para o mineralogista,

argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados minerais argilosos que são silicatos hidratados em que podem participar cátions tais como Al, Fe, Mg, K e outros, que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina; para o pedologista, argila é a fração que compreende partículas de dimensão coloidal ($< 0,1 \mu\text{m}$) e a mais ativa de um solo, responsável pela fixação reversível de cátions e ânions, tais como: NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , etc; finalmente para um leigo, argila ou barro é um material natural onde, quando úmido, a bota se enterra e agarra ou onde a bota escorrega (**Gomes, 1988**).

O termo argila não tem significado genético. É usado para os materiais que resultam diretamente da ação da meteorização e/ou da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. A argila é constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por:

- a) ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos (caulinita mal cristalizada apresenta desordem na direção do eixo cristalográfico b; haloisita-2H₂O apresenta desordem nos eixos a e b; alofano apresenta desordem nos três eixos);
- b) possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ (cristobalita pode ocorrer em bentonitas como partículas de diâmetro abaixo de $1\mu\text{m}$);
- c) quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica (flint-clay não é plástica); após secagem é dura e rígida e após sinterização em temperatura elevada (superior a 1000°C) adquire dureza de aço;
- d) possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e $150\text{meq}/100\text{g}$ de argila (ácidos orgânicos apresentam capacidade de troca de cátions dentro dessa faixa). Argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Devido às pequenas dimensões e à carga elétrica de suas partículas anisométricas, as argilas entram facilmente em suspensão em contato com a água, formando dispersões coloidais.

Os minerais não argilosos estão praticamente ausentes na fração granulométrica $\leq 2\mu\text{m}$. Desta forma, uma separação granulométrica nas duas frações : acima e abaixo de $2\mu\text{m}$, é a melhor maneira de separar qualitativamente e em certos casos quantitativamente os minerais argilosos dos minerais não argilosos (**Gomes, 1988; Santos, 1989**).

A complexidade das argilas leva a dificuldade na classificação das mesmas, levando especialmente ao conceito de que não existem duas argilas iguais. As argilas, com raríssimas exceções são sistemas complicados devido às variadas condições geológicas de formação das mesmas; podem variar na composição mineralógica qualitativa e quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, diferenças relativas dos vários minerais e no grau de substituição isomórfica nos reticulados cristalinos; os componentes não-argilominerais, cristalinos(silicatos, hidróxidos, ácido húmico e humatos) também podem variar qualitativa e quantitativamente. Sendo as argilas, na natureza, de dimensões coloidais, diferenças apreciáveis existem nas propriedades físico-químicas, tais como na capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade e outras. Essas diferenças levam a propriedades tecnológicas diversas para as indústrias de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, de petróleo, agrícola, química e de engenharia civil (**Santos, 1989**).

2.1.2. Filitos Cerâmicos e Materiais Fundentes

A tecnologia cerâmica de São Paulo dá o nome de “filito cerâmico” a uma rocha metamórfica, estratificada ou laminada, composta de uma mistura de caulinita, mica moscovita finamente dividida ou sericita e de quartzo em proporções variáveis; apresentam os “filitos” cores claras no estado natural, um teor de óxido de potássio e de sódio (geralmente de 3% a 5%). Os “filitos” apresentam, após sinterização a 950°C, cor rosa-clara; após sinterização a 1250°C, apresentam cor cinza, vitrificando totalmente nesta temperatura; após sinterização a 1450°C, fundem parcial ou totalmente, apresentando cores cinza-escura, marrom ou preta. São esses materiais empregados em massas cerâmicas de grés sanitário e outras de cerâmica branca como substitutos parciais da fração argilosa e do feldspato ou de outra fração fundente (calcário, dolomita), além de serem empregados em proporções diversas para aumentar a velocidade de sinterização de massas cerâmicas para louça de mesa, em ladrilhos de piso, em azulejos e em diversos tipos de materiais refratários, São geralmente friáveis, de baixa plasticidade e resistência à flexão a cru extremamente baixas (**Santos, 1989**).

2.1.3. Quartzo

O quartzo é um mineral muito comum na crosta terrestre, participando da composição das rochas, ígneas, metamórficas e sedimentares. Possui diversas variedades cristalinas, como o quartzo hialino, quartzo leitoso, róseo, enfumaçado, morion, ametista, citrino e prásio e variedades criptocristalinas, como a calcedônia, sillex, chert, jaspe e opala. Quartzito é uma rocha metamórfica cujo constituinte mineralógico essencial e dominante é o quartzo. Os principais usos e aplicações do mineral quartzo e da areia quartzosa industrial, são como fonte de silício, muito usado em indústrias de alta tecnologia (eletrônica, ótica, cerâmica, telecomunicações, informática e outros), nas indústrias de vidro, cerâmica, cimento, fertilizante e defensivos agrícolas, fundição, siderurgia, abrasivos, refratários ácidos, meios filtrantes, meios de troca térmica, padrão para medidas físicas, em desmonte hidráulico de minérios, dentre outros (**Bezerra et al., 1997**).

Na indústria cerâmica o quartzo (variedade cristalina) reduz a plasticidade da massa, porém favorece a secagem das peças. Ele é um dos componentes fundamentais das massas para controle da dilatação e também para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização. O quartzo contribui também para a cor branca, a translucidez e a resistência mecânica das peças após a sinterização (**Santos, 1989**).

2.1.4. Feldspato

Os feldspatos são os principais constituintes de muitas rochas ígneas; o granito contém cerca de 60% de feldspato. Alguns pegmatitos são ricos em feldspato, sendo a maior fonte desses fundentes (**Norton, 1973**). É um dos principais fundentes empregado em cerâmica, que além de provocar coalescência, ele permite a confecção de produtos mais densos, e de baixa porosidade aparente (**Jordão, 1995**).

2.1.5. Calcita

Carbonato de cálcio, CaCO_3 ($\text{CaO}(56,0\%) - \text{CO}_2(44,0\%)$). O cálcio pode ser facilmente substituído pelo manganês e pelo ferro ferroso, estendendo-se uma série completa até a

rodocrosita e uma parcial em direção à smithsonita e a siderita. O magnésio substitui o cálcio somente em pequenas quantidades. A calcita apresenta-se, usualmente, em cristais, ou em agregados de grânulos entre grossos e finos. Também em massas de granulação fina a compacta, terrosas, e sob forma de estalactites. Os cristais são extremamente variados no hábito, muitas vezes altamente complexos. Foram descritas mais de 300 formas diferentes (**Dana, 1976**). É utilizada em massas calcárias em teores de até aproximadamente 30%. Apesar de proporcionar corpos de elevada porosidade e portanto de baixa resistência mecânica, tem a vantagem de apresentar corpos de baixa contração linear com a sinterização, o que é conveniente para muitas aplicações. A calcita é muitas vezes adicionada em pequenas quantidades (até 3%) a massa para produção de corpos vítreos e semivítreos, como fundente auxiliar e para minimizar o problema de trincas (**Jordão, 1995**).

2.1.6. Dolomita

Dolomita mineral similar ao carbonato de cálcio natural é um mineral de constituição inorgânica, quimicamente inerte, extraído de jazidas e beneficiado em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. Carga muito utilizada pelo baixo valor de mercado, isto devido à alta demanda e oferta. É utilizada na fabricação de tintas, materiais de fricção, vidros, plásticos, borrachas, fiberglass, colas, adesivos, cal, como veículo de produtos, na neutralização de ácidos, correção de solos, e em cerâmica como fonte de cal e magnésia para cerâmica branca.

2.1.7. Talco

O Talco é um mineral de estrutura em camadas análogas às da montmorilonita, exceto que os cátions na camada octaédrica somam a 6Mg^{2+} ao invés de $3\text{Al}^{3+} + 1\text{Mg}^{2+}$. Por essa razão, o mineral é mole e cliva facilmente, mas não tem um retículo cristalino expansível. O magnésio pode ser parcialmente substituído pelo cálcio e ferro, o talco pode entrar na composição de uma massa cerâmica como constituinte principal (60% a 90%) de massas para a fabricação de isoladores elétricos de alta frequência. Este tipo de corpo é conhecido como esteatita; na

composição de massa para obtenção de cordierita, que tem como característica principal o baixo coeficiente de dilatação térmica; em quantidades de até 15% em massas de corpos porosos para melhorar a resistência mecânica e reduzir as trincas devido à absorção de umidade. O talco também atua como fundente, substituindo parcialmente o feldspato em massas para a fabricação de corpos semivítreo e vítreo (Norton, 1973; Jordão, 1995).

2.2. Massas Cerâmicas

Em geral as massas cerâmicas são compostas por materiais argilosos e não-argilosos; materiais fundentes e refratários; e aditivos que possam melhorar a reologia das suspensões aquosas, podendo ser orgânicos ou inorgânicos (Ferrari, et; al. 2000).

Mas é necessária que, primeiramente, seja conhecida a propriedade final do produto que se deseja fabricar para que as massas cerâmicas sejam desenvolvidas para atender as especificações solicitadas, principalmente, pelos mercados consumidores. As massas que compõem os corpos cerâmicos, também chamados de biscoito ou suporte, podem ser classificadas de acordo com as matérias-primas empregadas, em (Mota et al; 2002):

- a) **massa simples ou natural:** são aquelas que se referem à utilização de uma só matéria-prima, e que dispensa as necessárias proporções entre os minerais, permitindo a fabricação da peça cerâmica desejada. Como exemplo, pode-se citar as massas para o fabrico de telhas, tijolos e revestimentos via-seca. Podem ainda conter, às vezes, a mistura de mais de uma argila ou de materiais argilo-arenosos;
- b) **massa composta ou artificial:** são aquelas compostas por uma mistura de diversas matérias-primas, cada uma com suas proporções devidamente estabelecidas em peso ou volume. Referem-se, por exemplo, às massas de louças sanitárias e de revestimentos via-úmida.

As matérias-primas que compõem a massa, principalmente a massa composta, são agrupadas em plásticas e não-plásticas. Os materiais plásticos apresentam importantes características na etapa de conformação das peças cerâmicas, como moldagem e resistência mecânica a verde (Motta et al; 2002).

O termo plasticidade diz respeito à capacidade de um material ser deformado plasticamente sem romper, permanecendo no estado deformado (Van Vlack; 1970).

Os materiais não-plásticos atuam também na etapa de conformação e secagem, com a função de diminuir a retração das peças e ajudando na secagem. Estes materiais trabalham em equilíbrio com os materiais plásticos, controlando as transformações e deformações. Os materiais não-plásticos podem se apresentar ainda como inertes, vitrificantes e fundentes, na fase de sinterização (**Motta et al; 2002**).

Os materiais fundentes e refratários devem ser dosados proporcionalmente nas massas cerâmicas, de modo que atendam as características do produto desejado. Uma aplicação demasiada em materiais fundentes, apesar das vantagens que aparentemente proporcionam em relação à diminuição da porosidade e conseqüentemente aumento na resistência mecânica e redução na absorção de água nos revestimentos cerâmicos, pode provocar alguns problemas, como falta de estabilidade dimensional e deformação nas peças obtidas (**Pianaro et, al; 2004**).

Enfim, deve-se considerar três aspectos na avaliação e/ou desenvolvimento de uma massa, que são (**Pianaro et, al; 2004**):

- a) **a fabricabilidade:** que é a aplicação da massa desenvolvida no processo de fabricação, e que seu comportamento seja condizente com as situações reais de uma indústria cerâmica;
- b) **as características do produto final:** as massas devem suprir as características desejadas para o produto final, tais como: resistência mecânica, absorção de água, planaridade e tamanho (estabilidade dimensional);
- c) **aspectos econômicos:** adequar as características finais e a massa desenvolvida à logística de transporte das matérias-primas até a indústria, reduzindo assim custos de fabricação.

2.2. Processo de Fabricação

O processo de fabricação de produtos cerâmicos pode ser dividido basicamente em três etapas: preparação da massa, conformação das peças e tratamento térmico.

2.2.1. Preparação da Massa

A preparação de massa para revestimento cerâmico pode ser por dois métodos: o de via seco e o de via úmida.

2.2.1.1. Moagem a seco

Foi o primeiro método utilizado pelos nossos antepassados. É um método muito econômico quando comparado ao processo a úmido. Geralmente são usados para moagem a seco equipamentos como moinhos pendulares, de martelo, de fricção ou até bolas. Em alguns casos é necessário secar a matéria prima para viabilizar a moagem.

Neste processo não é possível obter um controle total da granulometria do material, além de produzir-se um material com pouca fluidez. Este processo produz peças com grande variação dimensional, por não conseguir uma perfeita conformação das mesmas. Como solução para estas grandes variações dimensionais, algumas indústrias cerâmicas abaixam o patamar de sinterização dos fornos, produzindo peças com elevada taxa de absorção de água, baixa resistência mecânica e alta taxa de expansão por umidade(Jordão, 1995).

A escolha do processo de produção através do processo de moagem a seco por si só não é causa ou explicação do crescimento deste tipo de indústria no Brasil. Além das questões econômico-financeiras, outros aspectos devem ser realçados como a (Manfredini & Schianchi, 2002):

- a) Rapidez na tomada de decisões devido ao pequeno número de níveis hierárquicos na empresa e também por isto, rápidas adequação as necessidades de mercado;
- b) Natureza empreendedora de seus proprietários;
- c) Capacidade de mobilização conjunta em prol de interesses comuns;
- d) Proximidade junto a universidades e instituições importantes de pesquisa;
- e) Grande interesse na disseminação de tecnologia efetuada por fornecedores de equipamentos e insumos pelo fato destes fabricantes encontrarem-se capitalizados e com alto potencial de crescimento. Este fato (motivado também por um aumento de competitividade entre as próprias empresas que utilizam a moagem a seco), tem levado a uma tendência gradativa de aproximação de qualidade técnica e estética entre os processos de via seca e atomizada;
- f) Proximidade das empresas de forma a disseminar novas tecnologias e fomentar parcerias com empresas prestadoras de serviços;
- g) Contínua otimização da qualidade do produto abalizada por um número crescente de empresas através do Centro Cerâmico do Brasil (C.C.B) que teve o início de suas atribuições em 1994 e é credenciado pelo INMETRO;
- h) E, principalmente a mecanismos de gestão da produção que privilegiam culturalmente, a

obtenção dos menores custos possíveis de produção, com a aquisição de equipamentos de última geração para a obtenção de altíssima produtividade. Salienta-se porém o fato de que a indústria não é totalmente homogênea. O aumento da competitividade entre as indústrias entrantes neste processo de produção e as já estabelecidas levou a uma necessidade de maior diversificação deste tipo de produto, sem no entanto perder o foco do custo como principal vantagem competitiva. A técnica de aplicação de engobes e esmaltes a disco têm sido gradativamente substituída por aplicações com campana, e filieras de alta pressão de modo a otimizar o processo de decoração. Têm sido feito um esforço de forma a minimizar aspectos relativos a manchabilidade dos engobes. Os engobes aplicados a campana têm este procedimento ligeiramente facilitado. Os esmaltes brilhantes com fritas alcalinas têm sido gradativamente substituídos por fritas de alto ponto de amolecimentos, tipo “monoporosa” de forma a otimizar a superfície dos produtos, aumentar o brilho, propiciar o desenvolvimento de cores, e melhorar características de resistência ao ataque químico, a abrasão e acido dilatométrico.

O processo de decoração como citado antes, tem sido alvo de melhoria constante de forma a acompanhar a evolução do design que tem como fonte de inspiração os mesmos fornecedores das empresas fabricantes de material atomizado e as mesmas tendências verificadas em feiras internacionais. A diferença básica é a máxima simplificação de operacionalização do processo produtivo, adequando os produtos ao gosto popular brasileiro que têm sido ditado ao longo do tempo, em sua grande maioria, por produtos brilhantes. Esta tendência, aliada aos menores custos de produção fez com que o revestimento cerâmico brasileiro subisse para as paredes, penalizando mais que proporcionalmente a indústria de “azulejos” produzidos por moagem a úmido. Outro aspecto interessante que contribuiu para este fim foi a confecção (por parte de algumas empresas de moagem a seco) de peças complementares simples universais em processo monoqueima e posterior corte terceirizado.

O principal formato de fabricação é o 30x30cm, porém, a tendência é o aumento da diversificação de formatos, inclusive para maiores dimensões. O mercado internacional de revestimentos cerâmicos (e o mercado brasileiro um pouco mais sofisticado) que apresenta tendência de texturas naturais materiais preponderantemente rústicas tem sido abordado de forma crescente por algumas empresas que operam por moagem a seco. Parte das empresas que utilizam este processo têm iniciado o processo de exportação para mercados como: América do Sul, América Central, Caribe e até mesmo os E.U.A (**Manfredini & Schianchi, 2002**).

2.2.1.2. Moagem a úmido

É feito a moagem em moinho de bola com adição de água. A água promove a homogeneização das matérias primas, facilita o seu escoamento (descarga) e possibilita seu peneiramento, além de não poluir o ambiente de trabalho. Damos o nome de barbotina ao material obtido da moagem. Nesta tese não estudamos o processo por moagem a úmido, portanto não vamos aprofundar as discussões por este processo.

2.2.2. Conformação das Peças:

2.2.2.1 - Prensagem (compactação)

É uma das etapas mais importantes do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, pois uma má compactação dos aglomerados pode acarretar vários defeitos nas peças cerâmicas. As partículas das matérias-primas (aglomerados) são comprimidas até um menor volume possível, por meio de uma pressão exercida, obtendo-se um empacotamento e agregação destas partículas. O empacotamento vem a ser o preenchimento total ou parcial dos espaços, com o uso de partículas que podem ser de formatos irregulares ou arredondados. Sendo assim, pode-se obter alta densidade aparente a cru, mas que seja compatível com os problemas de “coração negro” ou desgaseificação, que podem ocorrer durante a etapa de sinterização (Oliveira, 2000).

O que pode contribuir para um bom empacotamento é a forma, o arranjo e a distribuição dos tamanhos das partículas. Uma completa caracterização da barbotina, habitualmente composta por partículas sólidas em suspensão aquosa suficientemente defloculada (dispersa), preparada para a atomização é importante para o processo de produção do pó atomizado, isto inclui sua densidade e viscosidade (Ribeiro, et al; 2001)

2.2.3. Tratamento Térmico

2.2.3.1. Monoqueima

È o método mais moderno que existe. Neste processo, a massa e o esmalte são sinterizados juntos. Produz, portanto, peças resistentes ao impacto e ao gretamento do esmalte. Por esse processo pode-se produzir monoporosa, grés e porcelanato (**Jordão, 1995**).

- a) **Monoporosa:** A temperatura de sinterização está entre 1070 a 1120°C. São monocalibres, isto é, tem estabilidade dimensional. Possuem elevada resistência mecânica apesar de sua alta absorção de água. É indicado para o uso em paredes;
- b) **Grés:** Sua temperatura de sinterização está entre 1150 a 1200°C. Produz peças com baixa absorção de água, portanto com elevado resistência mecânica. É indicado para pavimento;
- c) **Porcelanato:** As argilas e corantes sofrem moagem muito fina. Sua alta temperatura de sinterização (acima de 1200°C) aliada as características da matérias primas produz peças com absorção de água abaixo de 0,5% e elevado resistência mecânica e química. Não utiliza esmalte, portanto possui superfície plena ao desgaste.

2.2.3.2. Biqueima

É um processo antigo. Atualmente está perdendo espaço para o processo de monoqueima. A esmaltação é feita em uma peça já sinterizada. Isto faz-se necessário devido a baixa resistência da peça a crua. Por sinterizar a massa e o esmalte em momentos diferentes, forma uma interface fraca entre eles, produzindo peças com baixa resistência ao impacto. Por sinterizar a peça duas vezes, o consumo de energia é maior, tornando-se menos econômico comparado a monoqueima. Em geral produz peças com alta absorção de água, portanto com baixa resistência mecânica. Atualmente é utilizado para produzir azulejos. Neste tipo de processo de fabrica primeiro é sinterizada a massa (geralmente a 1000°C) e posteriormente se aplica o esmalte e efetua-se a segunda sinterizada (900°C). As peças possui alta absorção d'água (13 a 16%) e baixa resistência mecânica(>150 Kgf/cm²), (**Jordão, 1995**).

2.2.3.3. Terceira Queima

È um processo utilizado para produzir efeitos decorativos especiais. É um método artesanal, porém são utilizados modernos equipamentos de aplicações de esmaltes especiais (ouro, platina, tintas metalizadas). São usadas peças produzidas biqueima ou monoqueima.

Após a aplicação do esmalte, a peça é sinterizada a temperatura de fusão do esmalte, em torno de 800°C(Jordão, 1995).

O processo genérico de fabricação de produtos cerâmicos e apresentado pela Figura 2.1. O processo parte das matérias-primas básicas para compor uma massa cerâmica(argila, quartzo e feldspato) que é moído a úmido, tendo duas opções de caminho, o primeiro e da barbotina ser atomizada para formar grânulos e em seguida ir para prensagem e o segundo caminho é a barbotina ir para um filtro prensa para formar uma massa plástica com mais ou menos 20% de umidade que na seqüência irá para extrusão(conformação). Na seqüência as peças serão secas e em seguida sinterizadas. O processo de fabricação de revestimento cerâmico segue normalmente o primeiro caminho, sendo que alguns produtos de revestimento rústicos segue o processo por extrusão(segundo caminho).

2.3. Uso da Estatística nos Processos Experimentais

Um experimento é um procedimento no qual alterações propositais são feitas nas variáveis de entrada de um processo, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofridas pela variável resposta, como também as razões destas alterações.

A formulação do problema é o início da análise de um processo a otimizar. Se esta formulação for inadequada, com uma concepção prática ou pouco infeliz, o resultado da aplicação dos processos numéricos de otimização podem ser irrelevantes. Tem-se a impressão que se atingiu o ótimo quando apenas pesquisou-se a melhor configuração de uma concepção errada. O ideal prático da otimização aplicada deve corresponder aos seguintes objetivos:

a) Encontrar uma concepção física ou operacional que seja a mais adequada para resolver o problema em questão;

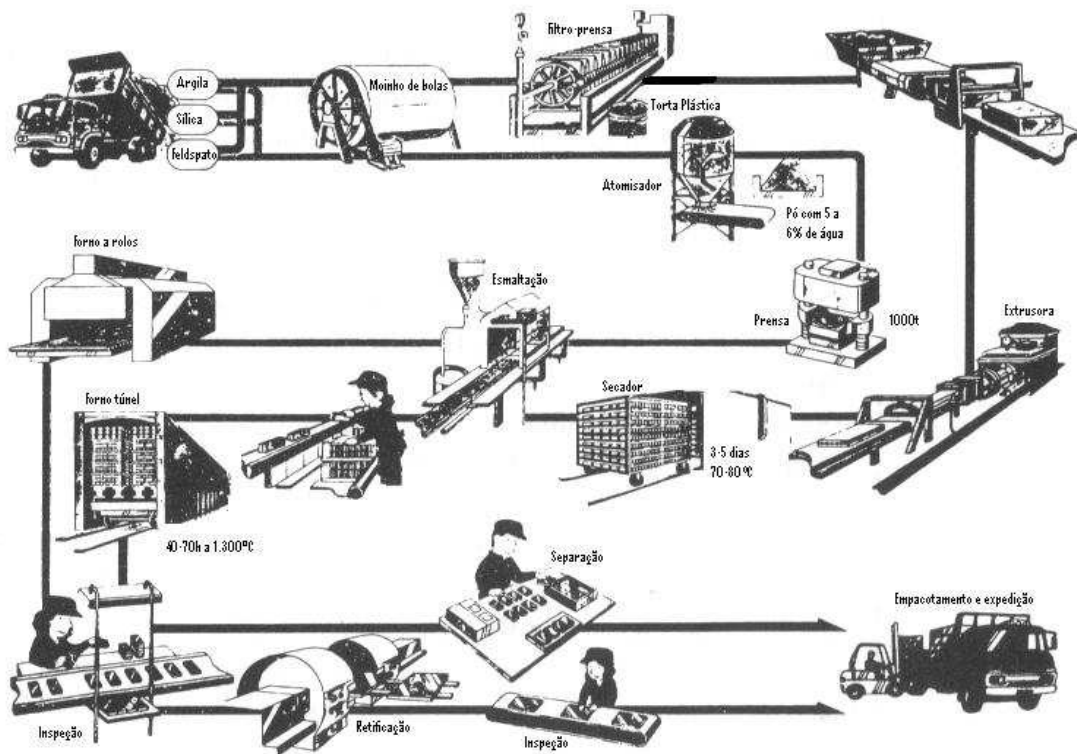


Figura-2.1: Processo genérico de fabricação de produtos cerâmicos(Ring, 1996:2)

- b) Definir os limites físicos para a formulação escolhida, representando fielmente a situação real;
- c) Definir modelo matemático adequado e otimizá-lo, realizando uma análise de sensibilidade dos resultados.

Barros Neto; Scarmínio; Bruns (1995) afirmam que otimizar um sistema significa descobrir quais os valores das variáveis envolvidos que produzem a melhor resposta. O procedimento correto para se obter o melhor rendimento dos valores das variáveis, consiste em fazer variar, ao contrário do que se poderia esperar, todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre variáveis, fenômeno que ocorre freqüentemente, pois raras são as situações em que duas ou mais variáveis atuam de forma independente.

O objetivo esperado é que, utilizando-se planejamentos experimentais baseados em

princípios estatísticos, os pesquisadores possam extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação procurada. A pergunta que sempre ocorre é de como é possível variar tudo ao mesmo tempo?

A primeira coisa a fazer, no planejamento de um experimento, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar.

São três os princípios básicos do planejamento de experimentos: *réplica, aleatorização e formação de blocos*.

Utiliza-se o planejamento do experimento com a formação de blocos quando necessita-se controlar e avaliar a variabilidade resultante da presença de fatores perturbadores conhecidos. O objetivo, neste caso, é avaliar com maior eficiência os efeitos dos fatores de interesse.

Além dos três princípios básicos do planejamento de experimentos procura-se eliminar os Erros Sistemáticos, que são erros que afetam o resultado sempre na mesma direção, seja para mais ou para menos. Por exemplo, uma balança descalibrada.

2.3.1. Planejamento Experimental

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, muitos engenheiros preferem chamar as alterações de “manipulação”, em vez de “controle”. Controle, para eles é o que você quer fazer com a variável dependente, ou seja, a resposta, quando manipula os fatores. Faz um certo sentido, mas vamos ficar com a nossa terminologia, que é a tradicional na literatura de planejamento de experimentos. Podem ser qualitativo como um tipo de massa cerâmica formulada, por exemplo, ou quantitativo, como a temperatura. Às vezes, num determinado experimento, sabemos que existem fatores que podem afetar as respostas, mas que não temos condições de, ou não estamos interessados em, controlar. Precisamos tomar muito cuidado com fatores desse tipo, para que o seu efeito não seja confundido com os efeitos de interesse. (Barros Neto, 2001).

As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados, e que

serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores(as tais manipulações). Também pode ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, podemos ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. A Figura 2.2 ilustra um sistema com fatores de entrada e respostas.

Tendo identificado todos os fatores e respostas, nosso próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo que pretendemos alcançar com os experimentos, para que então possamos escolher o planejamento mais apropriado. Por exemplo, nosso químico pode estar só querendo saber se trocar o catalisador por um mais barato não vai diminuir o rendimento da reação. Ou então, pode querer descobrir que temperatura deve ser usada para se obter o rendimento máximo. Ou ainda, até quando ele pode variar os fatores sem alterar o rendimento ou a qualidade do produto fina, e assim por diante. O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo particular que ele quiser atingir. Objetivos diferentes precisarão de planejamento diferentes(**Barros Neto, 2001**).

Nesta tese, trabalharemos com o planejamento fatorial de três níveis (granulometria da calcita, temperatura de sinterização, tipo de formulação), pois queremos saber a influencia destes fatores sobre as respostas para: Retração Linear, Absorção de Água e Módulo de Ruptura à Flexão em diferentes temperaturas para dois ou três tipos de massa formulada com calcita em varias granulometria.

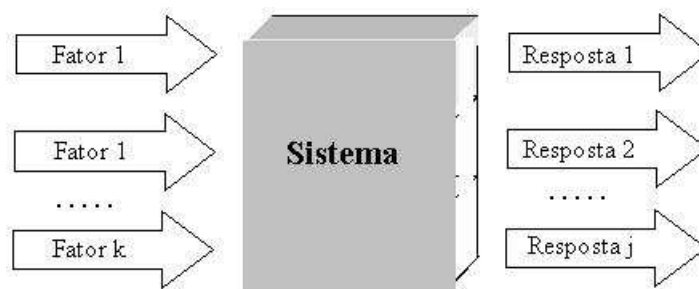


Figura-2.2: Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas(variáveis de saída).

2.3.2. Modelagem de Mistura

O planejamento experimental para o estudo de mistura em massas cerâmicas tem uma fundamental importância, visto que a maioria das massas cerâmicas são compostas de matérias primas que contêm diferentes óxidos que dificultam a previsão das propriedades finais dos produtos cerâmicos.

Quando trabalhamos com mistura a soma de todas as massas que compõem a mistura será 100%, ou seja 1. Para uma mistura de q componentes, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.1)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um.

Se quisermos otimizar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a Equação 2.1. Esse método de Análise de mistura têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria.

Para modelos lineares de três componentes (ou mistura ternária) podem ser desenvolvido conforme a equação a seguir:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2.2)$$

A soma das percentagens dos constituintes é sempre 100%:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2.3)$$

Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, o próximo passo é o ajuste de um modelo quadrático. Se o modelo quadrático ainda não se mostre satisfatório, pode ser usado o modelo cúbico com equação bem mais complexa, o que não foi o caso para este estudo.

Cada tipo de matéria prima tem sua influência nas características do produto. Para composição de revestimento poroso as massas plásticas são compostas de argilas e talco, como estabilizador de estrutura, o quartzo e como formador e controlador de poros os carbonatos, onde é comum o uso dos minerais calcita e/ou dolomita, podendo também ser usadas outras materiais

primas como, por exemplo, rejeitos de mármore, pó de osso animal, etc. A composição granulométrica das matérias primas, o nível de mistura, a qualidade de prensagem e o grau de sinterização durante a análise, estão correlacionados com a qualidade final dos produtos cerâmicos.

2.3.3. Planejamento Fatorial

Para executar um planejamento fatorial, começamos especificando os níveis em que em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores(ou as classes, nos casos qualitativos) que vamos usar para fazer o experimento. Podemos por exemplo estudar o efeito do fator temperatura em quatro níveis, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e o fator do catalisador em três níveis, os catalisadores A, B e C, por exemplo. Para fazer um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido(por exemplo: temperatura de 60°C e catalisador do tipo A), é um ensaio experimental. Havendo quatro níveis num fator e três no outro, como neste exemplo, são necessários $4 \times 3 = 12$ ensaios diferentes, e o planejamento é chamado de fatorial 4×3 .

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível, e observar resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisamos ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, podemos concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis (**Barros Neto, 2001**).

2.3.3.1. Planejamento Fatorial em dois Níveis

Box; Hunter; Hunter (1978) explicam que o planejamento fatorial de dois níveis é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa desta influência. Quando se deseja apenas fazer uma triagem inicial dos fatores, é vantajoso começar pela execução de um planejamento fatorial incompleto, também chamado

planejamento fatorial fracionário.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Havendo k fatores, isto é k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo por isto chamado de planejamento fatorial 2^k . Nos experimentos fatoriais 2^k , os níveis dos fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Dois diferentes operadores (A e B), dois turnos de trabalho de uma indústria (manhã e tarde) e os níveis codificados como “alto” e “baixo” de um fator, são exemplos de níveis qualitativos. Já dois diferentes valores da temperatura (20 e 50°C), da velocidade de rotação de um agitador (1000 e 2000rpm) são exemplos de níveis quantitativos.

2.3.3.2. Modelo Estatístico

No modelo estatístico a repetição dos experimentos permite estimar o erro experimental sendo que a importância de uma interação para um modelo deve decrescer com o número de fatores envolvidos na sua definição. No algoritmo usado para calcular os efeitos, os verdadeiros valores dos níveis dos fatores serão substituídos por códigos. Isto corresponde a uma codificação das variáveis originais. Para transformar, por exemplo, os valores de temperaturas 850°C e 1050°C em códigos, basta subtrair de cada um deles o valor médio, 950°C, e dividir o resultado pela metade da amplitude da variação, que é a diferença entre o valor superior e o valor inferior (**Galdino, 2003**), conforme mostra a Equação (2.4).

$$\frac{\frac{850 - 950}{1050 - 850}}{2} = \frac{-100}{+100} = -1. \quad (2.4)$$

$$\frac{\frac{1050 - 950}{1050 - 850}}{2} = \frac{+100}{+100} = +1.$$

2.3.4. Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzido por G. E. P. Box nos anos cinquenta, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Os textos tradicionais sobre RSM são dirigidos a um público com pouco conhecimento de estatística e por isso mesmo são um tanto redundante, descrevendo em detalhe certas técnicas que na verdade são casos particulares de procedimentos mais gerais, que não discutiremos, pois não será necessário para o desenvolvimento desta tese. Os interessados poderão encontrar um tratamento mais completo em (Cornell, 1990a), (Myers e Monttgomery, 1995) e nos excelentes livros e artigos de G. E. P. Box e seus colaboradores (Box e Wilson, 1951; Box, 1954; Box e Youle, 1955 e Box e Draper, 1987).

2.3.4.1. Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta tem duas etapas distintas – modelagem e deslocamento – que são repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Vamos tentar esclarecer essas noções.

Suponhamos que o nosso amigo químico esteja investigando o efeito de dois fatores, concentração de um reagente e velocidade de agitação, no rendimento de uma determinada reação. Ele já sabe que o processo vem funcionando há algum tempo com os valores desses fatores fixados em 50% e 100rpm, respectivamente, e que os rendimentos médios obtidos têm ficado em torno de 68%. Agora ele gostaria de saber se não seria possível melhorar o rendimento, escolhendo outros níveis para os fatores (Barros Neto, 2001).

Capitulo 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira parte será apresentado um levantamento dos estudos anteriores sobre formulações de massa para revestimento cerâmico poroso e o segundo mostra estudos também de formulações de massa utilizando métodos estatísticos para tratar dados de ensaios cerâmicos.

3.1. Estudo de Massas Para Revestimento Poroso

A análise bibliográfica desta tese, revelou a existência de trabalhos referentes a pesquisa e caracterização tecnológica de matérias primas para revestimento poroso, bem como estudos sobre a influencia de resíduos.

Marino e Boschi(1998), estudou os efeitos da adição de carbonato de cálcio sobre a expansão térmica de uma composição típica de revestimentos classificados pela norma ISO 13006-2/96 como BIII. Os resultados obtidos indicaram que o coeficiente de expansão térmica linear total e aumentado para baixas adições de calcita(até 5%) e diminui para teores mais elevados. A retração linear de sinterização diminui com a adição crescente ate o teor de 20%.

Marino et al.(2000), estudou os efeitos da adição da dolomita sobre a expansão térmica de uma composição típica de revestimentos classificados pela norma ISSO 13006-2/93, com BIII. A introdução da dolomita nas massas de revestimento leva à formação de novas fases (anortita, guelenita, clinoenstatita, etc.) e, dessa forma, altera a expansão térmica do material resultante. Os resultados demonstram os efeitos das fases de cálcio e magnésio e da porosidade sobre a expansão térmica de revestimentos cerâmicos.

Novaes de Oliveira(2000) mostra de forma sintética e objetiva um quadro geral relativo a classificação dos produtos poroso e as suas principais característica técnica e estéticas, subsequentemente enfatizando as matérias primas comumente empregadas, as tecnologias produtivas e os fatores fundamentais que influenciam no processamento e nas propriedades finais dos produtos de revestimento.

Zauberas e Riella (2001), estudaram placas cerâmicas porosas por monoqueima tradicionalmente denominadas monoporosas, que possuem elevado teor de sílica livre (quartzo)

em suas composições. Através da Análise dos resultados obtidos, nota-se uma maior susceptibilidade das massas apresentarem resistência mecânica inadequada com o aumento do teor do quartzo do que com o aumento do tamanho de suas partículas. Pode-se sugerir, então, um controle do teor deste mineral nas matérias-primas e mais importante que o controle de resíduo após a moagem realizada industrialmente.

Tamura et al. (2003), estudou cerâmicas vítreas de $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ preparadas a partir de misturas de resíduo gerado no refino de argila caulinitica (chamada Kira) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A Kira foi misturada com dolomita numa proporção em massa de 65/35 (amostra 1) e 75/25 (amostra 2). Os seguintes resultados foram obtidos:

- a) Misturas de Kira e dolomita nas proporções de massa estudadas podem ser fundidas em temperaturas menores que 1350°C ;
- b) A temperatura de transição vítrea das duas amostras fundidas são 693 e 720°C , e Diopisita e Anortita cristaliza em temperatura $\geq 900^\circ\text{C}$. As quantidades relativas das fases cristalinas são Diopisita > Anortita na amostra 1 e Anortita > Diopisita na amostra 2. A quantidade total de fase cristalina foi 80% na amostra 1 e 75% na amostra 2. As quantidades de fases cristalizadas nas cerâmicas estudadas foram maiores que a apresenta pelas cerâmicas do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, provavelmente devido ao efeito MgO na primeira;
- c) As cerâmicas vítreas apresentaram cor branca. As cerâmicas apresentaram formato arredondado na sinterização, porem a deformação e menor do que no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- d) O modulo de flexão das cerâmicas foram 130MPa para a amostra 1 e 73MPa para a amostra 2. A resistência da amostra 1 foi maior do que a apresentada pelo sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- e) Os valores de dureza Vickers foram $7,4$ e $7,6\text{GPa}$ para as amostras 1 e 2 respectivamente, ligeiramente maior do que aquela apresentada pelo sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- f) Os coeficientes de expansão térmica determinados entre 30 e 380°C foram $6,7 \times 10^{-6}$ e $4,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, e foram menores comparados com valores reportados para outras cerâmicas vítreas;
- g) A durabilidade química das cerâmicas vítrea estudadas foi excelente, especialmente a ácidos.

Menezes et al. (2003), O trabalho teve como objetivo relacionar a EPU e absorção de água de pisos cerâmicos comerciais, com sua composição química e a quantidade estimada de fase vítrea, calculada utilizando-se o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$

e a regra da alavanca. Os resultados obtidos mostram genericamente uma proporcionalidade inversa entre a EPU e a absorção de água, para a maioria das amostras, e a análise utilizando o diagrama de fases sugere uma relação decrescente entre a absorção de água e a quantidade estimada de fase vítrea, e uma relação crescente entre a EPU e a quantidade estimada de fase vítrea.

Okada et al.(2003): Examinou os efeitos da moagem e condições de sinterização na formação de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ em reações de estado sólido de caulinita com CaCO_3 , com o objetivo de obter $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ em camadas. Os resultados mostraram que:

- a) A moagem foi efetiva na redução do tamanho das partículas das misturas do pó e também ativou as partículas moídas, acelerando a desidroxilação da caulinita, decomposição do CaCO_3 e a reação de estado sólido formando $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ amorfo na sinterização;
- b) A moagem exerceu pouca influência sobre a temperatura de cristalização, todas as amostras apresentaram cristalização na sinterização acima de 850°C ;
- c) A moagem influenciou os produtos cristalizados, a principal fase cristalina formada na amostra não moída sendo guelenita, com $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ em camadas sendo formado nas amostras moídas;
- d) O espectro do NMR das amostras moídas mostrou que a estrutura do $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ amorfo é similar aquela do $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ em camadas.

Torres e Alarcon (2004), Estudaram o efeito da proporção de MgO/CaO sobre a microestrutura e microdureza de esmalte cerâmico a base de cordierita. Para esse vidrado proposto, com composição de fase cordierita produzida a partir de um sistema quaternário de $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e, com diferentes proporções de MgO/CaO , foram preparados por fusão. Os resultados indicaram que na variação de temperatura entre 1160°C e 1190°C a única fase detectada foi α cordierita para todos os vidrados. A maior quantidade dessa fase, os cristais mais bem formados, e a dureza mais alta no vidrado cerâmico final foram obtidas para vidrados com proporção intermediária de MgO/CaO .

Zauberas et al. (2004), este trabalho avaliou a utilização de técnicas de planejamento de experimentos com misturas envolvendo variáveis de processo no estudo de formulações para a produção de revestimentos cerâmicos, buscando minimizar o caráter empírico encontrado industrialmente nesta etapa do processamento. Os resultados demonstraram que o potencial de utilização das técnicas de planejamento estatístico de experimento no estudo e desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos.

Sousa e Holanda (2005), estudaram as propriedades físico-mecânicas de uma massa para revestimento cerâmico poroso base vermelha a partir de matérias-primas da região Norte Fluminense. Os corpos cerâmicos sinterizados exibiram baixos valores de retração linear, resultando em boa estabilidade dimensional. A microestrutura é caracterizada por alta porosidade. Além disso, foram atingidas as especificações para revestimento poroso (NBR 13818) em termos de tensão de ruptura à flexão e da absorção de água dos corpos cerâmicos sinterizados, indicando o potencial das matérias-primas cerâmicas do Norte Fluminense para este tipo de aplicação.

3.2. Uso de Métodos Estatísticos para Massas Cerâmicas

Bittencourt et al (2001) apresentou uma metodologia experimental para a formulação de massas de revestimentos cerâmicos porosos em uma única sinterização (monoporosos). Utilizou como principais ferramentas para a formulação as técnicas de diagramas triaxiais e programação linear. O método exposto no trabalho auxilia para uma orientação clara no desenvolvimento de uma formulação de massa e permitiu a obtenção de uma composição adequada ao produto desejado com um preço competitivo no mercado.

Verela et al. (2005) apresentou uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. Por meio de combinação da análise mineralógica qualitativa e da análise química quantitativa, onde os elementos são todos considerados existindo em forma de óxido, têm-se informações suficientes para determinar a composição mineralógica das fases presentes na argila. O método apresentado pelo autor pode ser uma ferramenta rápida e confiável para a determinação quantitativa de fases.

Silveira et al. (2005) sugeriu uma metodologia para formulação de massas cerâmicas usando a função perda de qualidade. A análise de experimento se mostrou eficaz no que se refere à formulação de massas cerâmicas permitindo uma melhor compreensão da influência das matérias-primas e as equações de perdas de qualidade permite selecionar a melhor massa dentre as várias que fazem parte da matriz de planejamento.

Bó et al. (2007) utilizando resíduos da indústria de revestimento cerâmico na fabricação de refratários triaxiais, utilizou planejamento experimental por delineamento de mistura. O método ajudou a visualizar as regiões ótimas de trabalho, facilitando a definição da escolha das características desejáveis pela variação dos percentuais dos componentes originais.

Capitulo 4

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

O Procedimento Experimental para todas as etapas desta tese são apresentados através do fluxograma do processo e caracterização das massas para uso cerâmico mostrado na Figura-4.1.

4.1. Matérias-primas

O desenvolvimento de massa cerâmica para revestimento tem como base o triaxial: Mistura Plástica, responsável pela plasticidade necessária para moldagem do produto, o quartzo, material responsável pela estrutura do produto, e fundente, responsável pela resistência do produto após tratamento térmico. Para o desenvolvimento desta tese foram usadas as seguintes matérias-primas:

- Materiais Plásticos (duas argilas e um talco). As duas argilas também apresentam certa quantidade de fundentes, previamente conhecidos no fornecimento destes materiais.
- Materiais não plásticos (quartzo e calcita). O primeiro responsável por manter a forma do produto e o segundo responsável pelo controle da porosidade, necessária ao tipo de produto de estudo desta tese.

As matérias primas foram fornecidas pela Indústria Armil Minérios Ltda, localizada no município de Parelhas-RN. Essas materiais-primas, segundo a indústria fornecedora, são denominadas de: Argila MC e ST na granulometria de 200#, Talco IP na granulometria de 325#, Quartzo, sem denominação, na granulometria de 200#, e a Calcita, também sem denominação, nas granulometrias de 100, 200 e 325#.

A escolha de duas argilas e um talco para a mistura plástica se deve ao fato de que a Argila ST tem baixo custo, porém apresenta baixa plasticidade sendo necessária uma outra argila com maior plasticidade, para possibilitar a conformação, neste caso sendo usado a Argila MC, que apresenta uma plasticidade bem superior a Argila ST. O Talco na composição tem como característica principal o baixo coeficiente de dilatação térmica; em quantidades de até 15% em massas de corpos porosos para melhorar a resistência mecânica e reduzir as trincas devido à absorção de umidade. O talco também atua como fundente, substituindo parcialmente o feldspato em massas para a fabricação de corpos semivítreo e vítreo (**Jordão, 1995**).

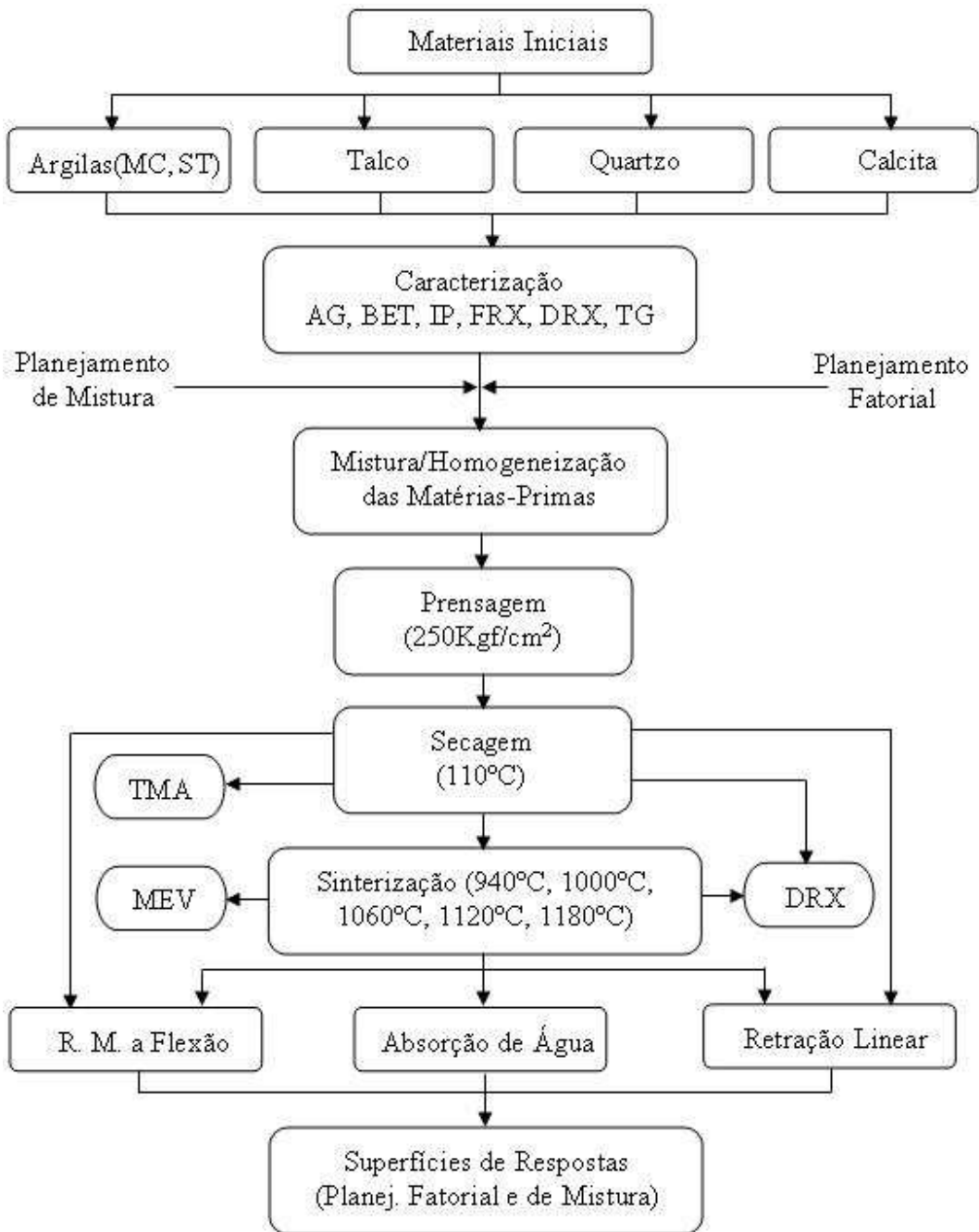


Figura - 4.1: Fluxograma representativo para o processo de caracterização das matérias e produtos usando o planejamento de mistura e fatorial para formulações de massas cerâmicas.

4.2. Caracterizações das Materiais-Primas

As matérias-primas foram caracterizadas por Análise Química (F-RX), Difração de Raios-

X(DRX), Análise de Tamanho de Partícula (AG e BET), Análise Térmica (DTA e TMA). A Figura 4.1 resume o planejamento e metodologia usada no desenvolvimento desta tese.

4.2.1. Análise Química

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Geoquímica/Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, e seus resultados apresentados em porcentagem de óxidos presentes. Os ensaios foram realizados em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, marca *Philips*, modelo PW 2400-00, com tubo Rh

4.2.2. Difração de Raios-X

Para a identificação da estrutura cristalina, as amostras moídas, passadas em peneira nº 200 ABNT, os experimentos foram realizados utilizando-se radiação Cu-K α , com tensão acelerada 40kV e corrente de 40mA, com varredura de 5° a 60° para 2 θ , com velocidade de varredura de 2°/min. A Análise qualitativa das fases presentes foi realizada através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos do difratograma com cartas padrões existentes no software JCPDF para identificação cristalográfica. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.2.3. Análise Térmica das Matérias-Primas

O comportamento térmico das matérias primas foi estudado por análise termogravimétrica. Foi utilizado aparelho *PERKIN-ELMER_TG 7*. As amostras moídas e passadas em 200# para as argilas e o quartzo e 325# para o Talco e de 100, 200 e 325# para a Calcita, que foram aquecidas até 1100°C, com razão de aquecimento de 10°C/min, e para atmosfera do forno foi usado ar na vazão de 50cm³/min. Os ensaios foram realizados no Laborat. de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.2.4. Distribuição de Tamanho de Partículas e Área Superficial

A distribuição granulométrica das amostras foi realizada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, utilizando um Granulômetro a Laser modelo 920L do fabricante *Cilas*, tendo sido usado o programa *The Particle Expert*, com água como meio de dispersão.

A Área superficial específica das matérias primas foi calculada utilizando o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir de sistemas de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos pode se obter suas características morfológicas. Elas compreendem o conjunto de informações que definem a morfologia do pó que são o tamanho de poros e a área de superfície específica (**German, 1994**). Os ensaios foram realizadas no analisador de partículas BET, modelo ASAP-2370 da Micromeritics, existente no Laboratório de Química/Departamento de Química/UFRN.

4.2.5. Determinação da Plasticidade (Limites de Atterberg)

A plasticidade de uma matéria-prima ou Mistura Plástica está relacionada à propriedade de uma massa mudar sua forma sem ruptura, sob ação de uma força externa, bem como manter a nova forma após a retirada da força. Dessa forma, o termo trabalhabilidade pode ser como sinônimo de plasticidade. A plasticidade de um solo pode ser medida pelos limites de Atterberg correspondente á plasticidade mínima de água para o sistema solo+água formar uma massa de consistência plástica (**Souza Santos, 1989**).

A plasticidade das duas argilas (Argila MC e ST) e da massa denominada de Mistura Plástica (60% Argila MC + 30% Argila ST + 10% de Talco IP) foi obtida através do cálculo dos limites de Atterberg de acordo com as normas **NBR 6459/84** (limite de liquidez) e **NBR 7180/84** (limite de plasticidade), sendo possível determinar o índice de plasticidade pela Equação 4.1.

$$IP = LL - LP \quad (4.1)$$

Onde: LL → Limite de liquidez

LP → Limite de plasticidade.

4.3. Preparação das Massas

Para definição das formulações de massa foi tomado como base dados literários. O percentual de cada matéria-prima na formulação foi escolhido em intervalos de forma a garantir que a otimização estivesse sempre entre o valor mínimo e máximo para cada matéria-prima. Inicialmente preparou-se uma massa, denominada de Mistura Plástica, utilizando uma argila de baixa plasticidade, Argila ST, e uma outra de melhor plasticidade, denominada Argila MC, e um Talco. Para essa massa foi definido uma mistura contendo 60% da Argila MC, 30% da Argila ST e 10% de Talco. Essa proporção foi definida com base em caracterização preliminar apresentado pelo fornecedor das matérias primas, onde mostra que a Argila MC apresenta uma plasticidade superior a Argila ST porem um percentual de ferro bem maior que essa última. O percentual dessa Mistura Plástica nas formulações ficou no intervalo de 45% a 75%. Para o quartzo foi definido um intervalo entre 20 e 50%. Para a Calcita foi definido um intervalo de 5 a 35%. Pretende-se viabilizar o uso de carbonatos com elevadas concentrações em massas para revestimento poroso diminuindo-se a granulometria do carbonato. A porcentagem de cada matéria-prima são apresentados na Tabela 4.1 e ilustrados nas Figuras 4.2 e 4.3.

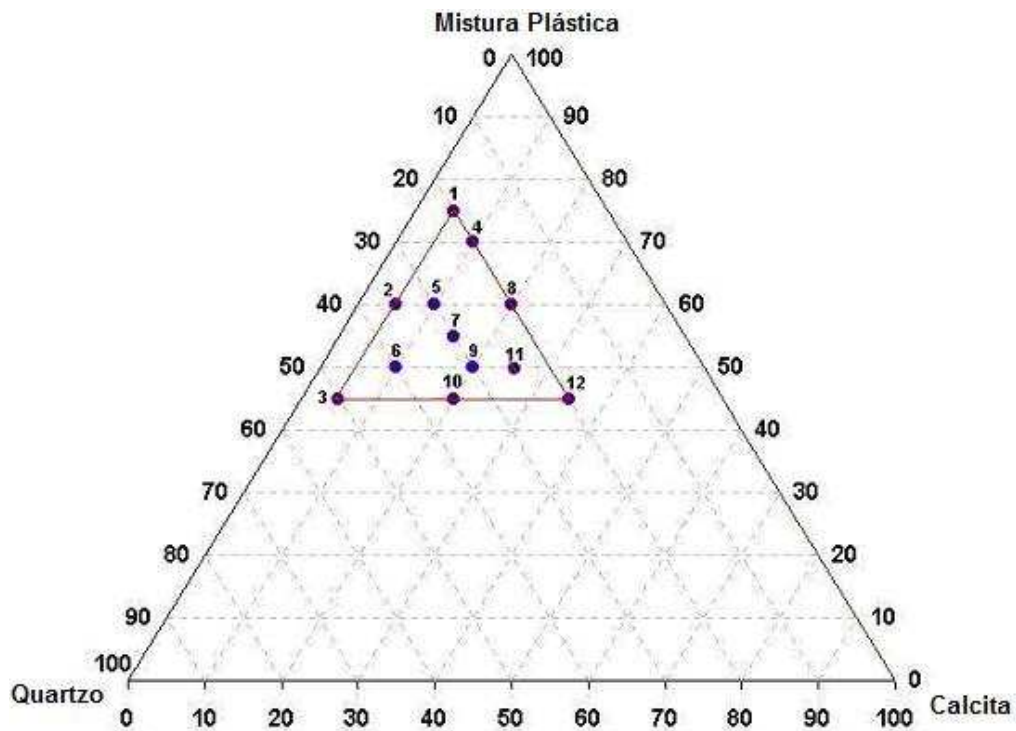
4.4. Planejamento Experimental

Nesta tese trabalhou-se com formulação de massa para revestimento poroso a partir das matérias primas: duas argila, sendo uma de ótima plasticidade e outra de baixa plasticidade, um talco, quartzo e calcita. Sendo todas as matérias primas fornecidas pela Industria Armil Minérios Ltda.

O planejamento foi dividido em duas etapas. Na primeira, estudaram-se as formulações a partir das matérias-primas já relacionadas, usando como suporte o pacote computacional Statistica, através do planejamento de mistura, com a finalidade de selecionar a região com os melhores resultados para as propriedades dos corpos cerâmicos. Na segunda etapa estudaram-se as formulações com os melhores resultados conforme os dados obtidos através do planejamento de mistura. Novas formulações foram elaboradas, idênticas as do planejamento de misturas, apenas variando a granulometria da calcita de 100# a 325#. Nesta etapa, mais uma vez utilizou-se o pacote computacional Statistica, agora para o Planejamento Fatorial.

Tabela 4.1: Distribuição dos percentuais das matérias-primas nas formulações.

Formulações		Mistura Plástica(%)			Quartzo(%)	Calcita(%)
N ^o	Cód.	Argila MC	Argila ST	Talco		
1	F ₁	45,0%	22,5%	7,5%	20,0%	5,0%
2	F ₂	36,0%	18,0%	6,0%	35,0%	5,0%
3	F ₃	27,0%	13,5%	4,5%	50,0%	5,0%
4	F ₄	42,0%	21,0%	7,0%	20,0%	10,0%
5	F ₅	36,0%	18,0%	6,0%	30,0%	10,0%
6	F ₆	30,0%	15,0%	5,0%	40,0%	10,0%
7	F ₇	33,0%	16,5%	5,5%	30,0%	15,0%
8	F ₈	36,0%	18,0%	6,0%	20,0%	20,0%
9	F ₉	30,0%	15,0%	5,0%	30,0%	20,0%
10	F ₁₀	27,0%	13,5%	4,5%	35,0%	20,0%
11	F ₁₁	30,0%	15,0%	5,0%	25,0%	25,0%
12	F ₁₂	27,0%	13,5%	4,5%	20,0%	35,0%

**Figura 4.2** – Ternário(Mistura Plástica, Quartzo e Calcita) representando a região de estudo.

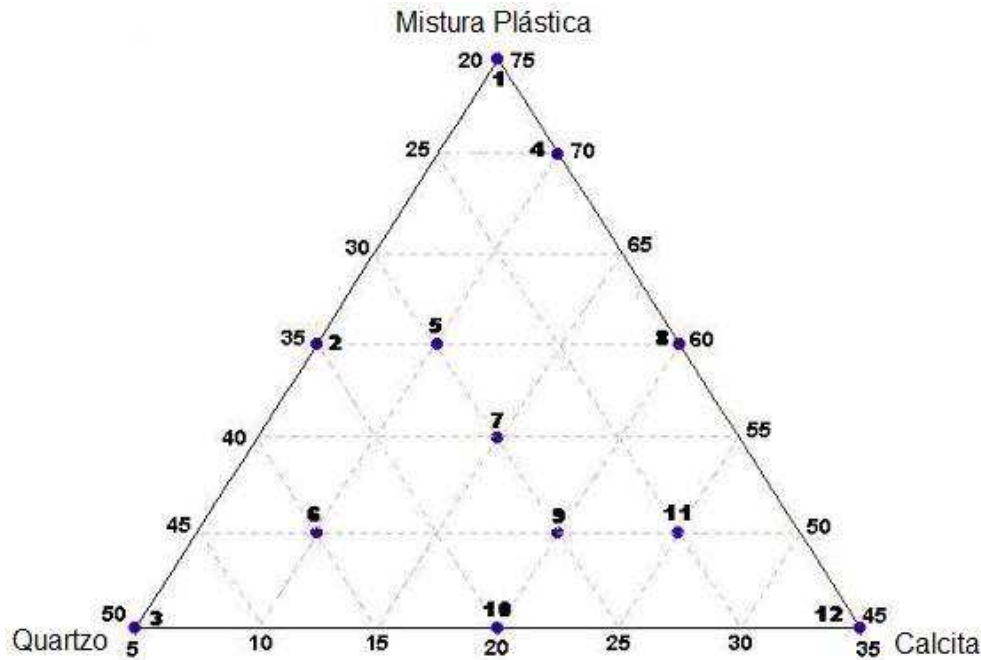


Figura 4.3 – Representa a região de estudo ampliada para as formulações.

4.4.1. Planejamento de Mistura

Os planejamentos experimentais para o estudo de mistura têm encontrado larga aplicação na ciência, engenharia e particularmente na indústria (Cornell, 1990a). Foram realizadas 12 (doze) formulações diferentes, conforme apresentado na Tabela 4.1. Todas as formulações foram preparadas em quadruplicatas, conforme são apresentados nas planilhas do Anexo-01. Considerando a quantidade de quartzo presente nas argilas MC(9,46%) e ST(40,69%) calculados segundo Ries (1928), os percentuais da Tabela 4.1 serão alterados para os novos valores, conforme são apresentados pela Tabela 4.2. Conforme apresentado na Tabela 4.1, e ilustrado nas Figuras 4.2 e 4.3, os percentuais de mistura plástica nas formulações varia de 45% nas formulações F₁, F₃ e F₁₂ a 75% na formulação F₁, o quartzo varia de 20% nas formulações F₁, F₄, F₈ e F₁₂ a 50% na formulação F₃, a calcita varia de 5% nas formulações F₁, F₂ e F₃ a 35% na formulação F₁₂. Todas as formulações obedecem à equação $\sum x_i = 1$, onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a 1. Por exemplo a formulação F₁ apresenta 5% de calcita, 20% de quartzo e 75% de mistura plástica, onde somando-se os três componentes o resultado será 1 ($0,05 + 0,20 + 0,75 = 1$).

Tabela 4.2: Distribuição dos percentuais das matérias-primas para as formulações considerando os teores de quartzo nas argilas.

Formulações		Mistura Plástica(%)			Quartzo(%)	Calcita(%)	Total(%)
Nº	Cód.	Argila MC	Argila ST	Talco			
1	F ₁	40,74%	13,34%	7,50%	33,41%	5,00%	100%
2	F ₂	32,59%	10,68%	6,00%	45,73%	5,00%	100%
3	F ₃	24,45%	8,01%	4,50%	58,05%	5,00%	100%
4	F ₄	38,03%	12,46%	7,00%	32,52%	10,00%	100%
5	F ₅	32,59%	10,68%	6,00%	40,73%	10,00%	100%
6	F ₆	27,16%	8,90%	5,00%	48,94%	10,00%	100%
7	F ₇	29,88%	9,79%	5,50%	39,84%	15,00%	100%
8	F ₈	32,59%	10,68%	6,00%	30,73%	20,00%	100%
9	F ₉	27,16%	8,90%	5,00%	38,94%	20,00%	100%
10	F ₁₀	24,45%	8,01%	4,50%	43,05%	20,00%	100%
11	F ₁₁	27,16%	8,90%	5,00%	33,94%	25,00%	100%
12	F ₁₂	24,45%	8,01%	4,50%	28,05%	35,00%	100%

4.4.2. Planejamento Fatorial

A partir dos resultados obtidos no Planejamento de Mistura foram escolhidas algumas formulações para serem trabalhadas no Planejamento Fatorial. A escolha dessas formulações será apresentada e discutidas no Capítulo de Resultados e Discussões.

Para o Planejamento Fatorial as variáveis de entrada serão: granulometria do carbonato(calcita), temperatura de sinterização e massa formulada. Com isso, serão três os fatores estudados neste planejamento. A granulometria da calcita apresenta-se em três níveis: 100#, 200# e 325#. A temperatura de sinterização, em cinco níveis, que são: 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C. A quantidade de níveis para as formulações dependerá dos pontos escolhidos, conforme já mencionada. Conforme já apresentado, foi usado o planejamento com 3(três) fatores: massa formulada, granulometria da calcita e temperatura de sinterização. Para a realização do planejamento fatorial, foi escolhida a região que corresponde as seguintes formulações: F₄, F₅, F₇, F₈ e F₉, conforme ilustrado pela Figura 4.4.

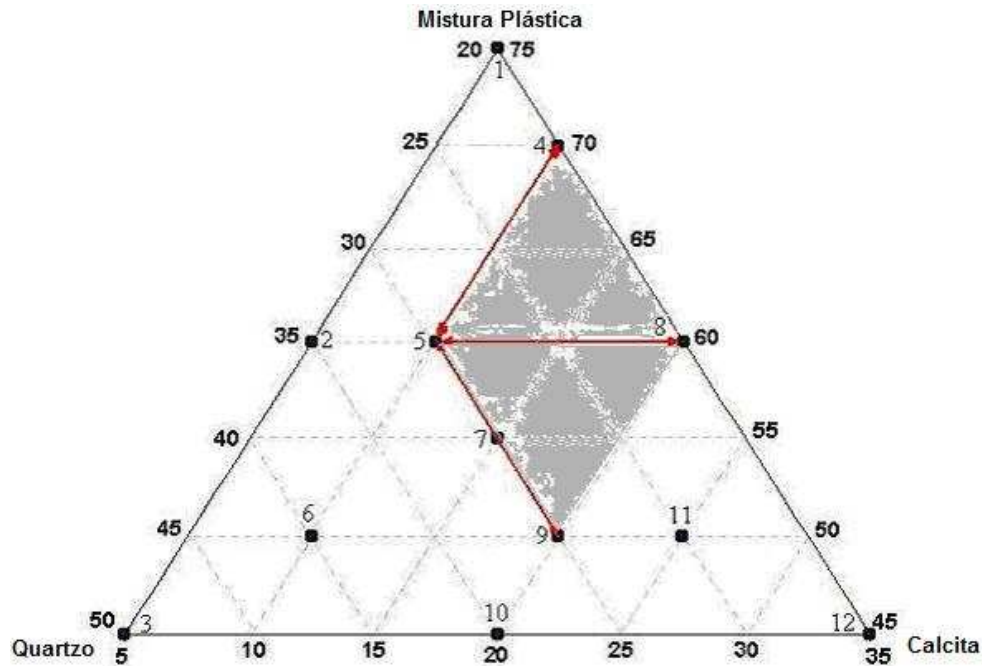


Figura 4.4: Mostra a região escolhida para o estudo usando planejamento fatorial.

Nesta área foram inseridos os três vetores para o planejamento fatorial. No primeiro vetor, formado pelas formulações F_4 e F_5 , com concentração de calcita constante, variou-se a razão mistura plástica e quartzo. No segundo vetor, formado pelas formulações F_5 e F_8 , a mistura plástica é constante a varia-se a relação quartzo/calcita. Já o terceiro vetor é formado pelas formulações F_5 , F_7 e F_9 , neste vetor a porcentagem de quartzo é constante e quem varia é a relação mistura plástica/calcita.

4.4.2.1. Determinação dos Códigos para o Planejamento Fatorial

Para o planejamento fatorial serão três os fatores estudados (granulometria da calcita, temperatura de sinterização e massa formulação) que serão codificados, conforme descrição a seguir.

Para a granulometria da calcita, adotou-se os níveis 100# e 300#, como mínimo e máximo respectivamente, sendo, 200# o valor médio e 325# uma extrapolação. Desta forma os códigos serão:

Para 100#:

$$\frac{100-200}{300-100} = \frac{-100}{+100} = -1.$$

Para 200#:

$$\frac{200-200}{300-100} = \frac{0}{+100} = 0.$$

Para 300(%):

$$\frac{300-200}{300-200} = \frac{+100}{+100} = +1.$$

Para 325#:

$$\frac{325-200}{300-200} = \frac{+125}{+100} = +1,25.$$

Para os níveis de temperatura indicados, foram adotados os níveis 1000°C e 1120°C, como mínimo e máximo, respectivamente. Sendo, o nível médio 1060°C, e os níveis 940°C e 1180°C extrapolações negativa e positiva, respectivamente. Desta forma a codificação ficara:

Para 940°C:

$$\frac{940-1060}{1120-1000} = \frac{-120}{+60} = -2$$

Para 1000°C:

$$\frac{1000-1060}{1120-1000} = \frac{-60}{+60} = -1$$

Para 1060°C:

$$\frac{1060-1060}{1120-1000} = \frac{0}{+60} = 0.$$

Para 1120°C:

$$\frac{1120-1060}{1120-1000} = \frac{+60}{+60} = +1$$

Para 1180°C:

$$\frac{1180-1060}{1120-1000} = \frac{+120}{+60} = +2$$

Para os níveis referentes às massas formuladas, quando dois níveis adotam-se -1 e +1 como níveis mínimo e máximo, respectivamente. Quando forem três massas selecionadas, uma delas, por condicionamento do programa Statistica, deve obrigatoriamente ser uma mistura intermediária as massas formuladas entre o nível máximo e mínimo. Por exemplo: Para as formulações escolhidas F₅, F₇ e F₉. Será adotado o nível mínimo e máximo respectivamente para as formulações F₅ e F₉. A formulação F₇ que é uma mistura de 50% de F₅ com 50% de F₉ será o

nível médio e receberá o código 0.

Os resultados para os códigos nos três planejamentos fatoriais são resumidos nas Tabelas 4.3 a 4.5. A tabela com códigos e os respectivos dados dos ensaios são apresentados no Anexo-01.

4.4.3. Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada nesta tese como suporte para facilitar as interpretações dos resultados, com o objetivo de selecionar uma região ótima da superfície investigada, observando o comportamento das propriedades de retração linear, absorção de água, porosidade e módulo de ruptura à flexão, buscando sempre as propriedades cerâmicas dentro dos limites exigidos por normas técnicas.

4.5. Preparação dos Corpos de Prova

As massas cerâmicas foram submetidas a um processo de compactação e moldadas pelo método de prensagem de massas semi-secas ou semiplásticas, em uma matriz uniaxial de aço, numa prensa mecânica, sob pressão de 250Kg/cm^2 , obtendo-se corpos de prova no formato retangular, com as seguintes dimensões: 60mm x 20mm x 5mm (Santos, 1989). Foram usados cerca de 12g de massa semi-secas por corpo de prova, com a umidade de aproximadamente 10%. Foram preparadas 12(doze) formulações com teores de matéria-prima diferentes, e sinterizadas em 5 (cinco) diferentes temperaturas (940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C), além disso, a calcita foi estudada em 3(três) diferentes granulometrias 100#, 200# e 325#.

4.5.1. Secagem e Sinterização dos Corpos de Prova

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa na temperatura de 110°C, durante 24 horas e resfriados naturalmente até temperatura ambiente, em seguida, foram submetidos aos ensaios de características cerâmicas: Retração Linear(%) e Módulo de Ruptura à Flexão(MPa).

Tabela 4.3: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F₄ e F₅.

Formulação		Granulometria C.#				Temperatura(°C)			
F ₅	F ₄	100	200	325	940	1000	1060	1120	1180
-1	+1	-1	0	+1,25	-2	-1	0	+1	+2

Tabela 4.4: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F₅ e F₈.

Formulação		Granulometria C.#				Temperatura(°C)			
F ₅	F ₈	100	200	325	940	1000	1060	1120	1180
-1	+1	-1	0	+1,25	-2	-1	0	+1	+2

Tabela 4.5: Códigos das variáveis controladas para o planejamento fatorial com as formulações F₅, F₇ e F₈.

Formulação			Granulometria C.#				Temperatura(°C)			
F ₅	F ₇	F ₉	100	200	325	940	1000	1060	1120	1180
-1	0	+1	-1	0	+1,25	-2	-1	0	+1	+2

A etapa de sinterização dos corpos prensados foi realizada em um forno elétrico de resistências Jung, modelo 2314, em atmosfera normal. As temperaturas de sinterização utilizadas foram: 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C. O tempo do ciclo de sinterização utilizado foi de 62,5min, 68,5min, 74,5min, 80,5min e 86,5min respectivamente, e consistiu de três etapas, sendo a primeira de aquecimento entre as temperaturas de 30°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, a segunda de 800°C até o patamar de sinterização, com taxa de aquecimento de 10°C/min e permanecendo neste patamar por 10 min e a terceira e última etapa o resfriamento natural até a temperatura ambiente, conforme ilustrado pela Figura 4.5.

Em seguida os corpos de prova foram submetidos aos ensaios cerâmicos de: Cor, Retração Linear(%), Absorção de Água(%) e Módulo de Ruptura à Flexão(MPa). Todos os ensaios foram feitos em quadruplicadas, e os resultados são apresentados como média de seus valores.

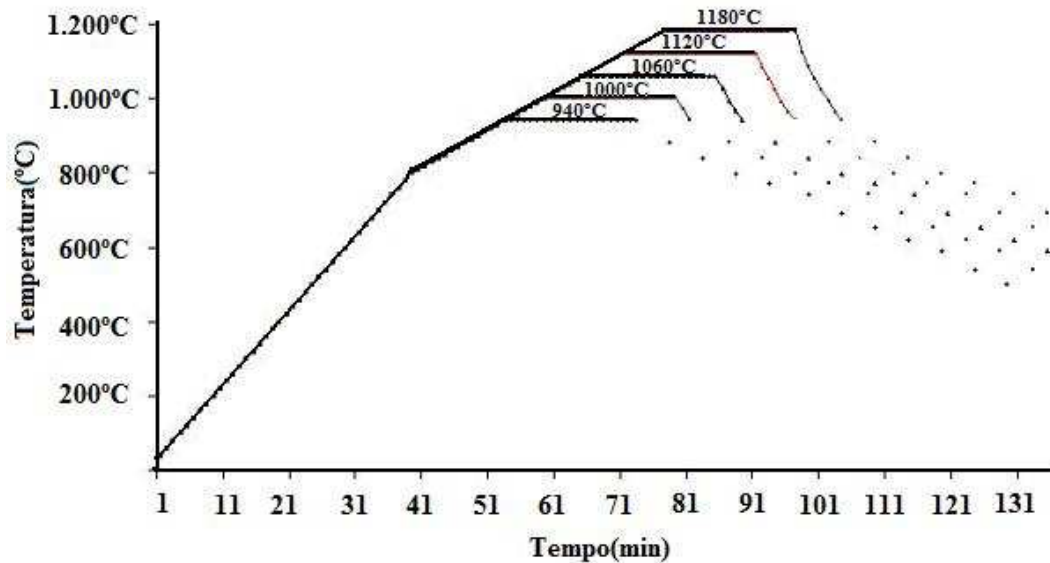


Figura 4.5 – Curvas representativas da sinterização que os corpos de prova foram submetidos para patamares de temperaturas entre 940 e 1180°C

4.6. Determinação das Propriedades dos Corpos de Prova

4.6.1. COR

A cor foi determinada por observação visual, sobre um fundo branco, nos corpos de provas, cru e sinterizados nas temperaturas descritas na seção 4.5.1.

4.6.2. Retração Linear, RL(%)

Na retração linear os corpos de prova após secagem a 110°C e sinterizadas a 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C, foram resfriados naturalmente até temperatura ambiente, e em seguida, foram medidas suas variações lineares, observando-se a ocorrência de retração ou expansão. Os valores dessas medidas foram determinados pela Equação 4.2 e 4.3 e são apresentados em porcentagem de retração linear. Para facilitar o entendimento na apresentação

dos resultados de retração linear, convencionando-se como positivo, quando houver retração, e negativo quando houver expansão.

$$RL_S = (L_U - L_S / L_S) \times 100 \quad (4.2)$$

$$RL_Q = (L_Q - L_S / L_S) \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo: RL_S e RL_Q = Retração Linear de secagem e sinterização respectivamente.

L_U = comprimento do corpo cerâmico úmido.

L_S = comprimento do corpo cerâmico seco.

L_Q = comprimento do corpo cerâmico sinterizado.

4.6.3. Absorção de Água, AA(%)

O percentual de água absorvida pelos corpos de prova seco após imersão em água, foi medido utilizando a norma NBR 6480-85 (ABNT), e de acordo com a Equação(4.4):

$$AA (\%) = (P_U - P_S / P_S) \times 100 \quad (4.4)$$

Sendo: $AA (\%)$ = Absorção de água,

P_U = peso do corpo de prova úmido

P_S = peso do corpo de prova seco

3.6.4. Resistência Mecânica à Flexão, RMF(MPa)

A tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos) suportada pelos corpos de prova sinterizados foi medida de acordo com a norma C674-77 (ASTM), em um aparelho do fabricante Shimadzu, AG-1 100KN, numa taxa de carregamento de 0,5mm/min. Os resultados calculados pela Equação:

$$\text{TRF(MPa)} = 3.P.L / b.h^2 \quad (4.5)$$

Sendo: TRF = Tensão de ruptura à flexão (MP)

P = Carga atingida no momento da ruptura(N)

L = Largura entre os cutelos de apoio (mm)

b = Largura do corpo de prova (mm)

h = a espessura do corpo de prova (mm)

4.7 – Caracterização das Massas Formuladas e Corpos Sintetizados

4.7.1. Caracterização das Massas formuladas

Com o objetivo de identificar o comportamento das massas formuladas durante o tratamento térmico foram realizados ensaios de análise térmica DTG/TMA. Também determinou-se a análise química teórica das massas a partir do resultado da análise química das matérias primas e do percentual de cada matéria-prima na massa formulada.

4.7.1.1. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétrica (TG) foi realizada utilizando-se analisador térmico Thermogravimetric analyzer – TGA 51 da Shimadzu. A massa utilizada nas análises foi de aproximadamente 15mg sob um fluxo de ar sintético de 50ml/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min entre 30°C e 1180°C. A análise dos resultados foi feita utilizando-se o software TA-60, fornecido pela Shimadzu. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.7.1.2. Análise Dilatométrica

As análises dilatométricas das massas formuladas para esta tese foram realizadas utilizando-se corpos de prova prensados com massa semi-secas, em uma matriz uniaxial de aço, numa prensa mecânica, sob pressão de $250\text{Kg}/\text{cm}^2$, obtendo-se corpos cilíndricos com diâmetro de 8mm e massa de aproximadamente 1g. Os resultados foram obtidos por um analisador termomecânico (TMA-50) fabricado pela Shimadzu. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1120°C , numa atmosfera de ar sintético a uma vazão de $50\text{ml}/\text{min}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.7.2. Caracterização dos Corpos Cerâmicos

Nesta etapa de caracterização foram realizados Difratomogramas de Raios-x para identificar as fases remanescentes e as novas fases que foram formadas durante o processo de sinterização dos corpos cerâmicos. A etapa seguinte foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Primeiro para identificar as fases cristalinas remanescente e as novas fases formadas e segundo para determinar a distribuição e tamanho de poros.

4.7.2.1. Difração de Raios-X

Para realização da Difração de Raio-x os corpos de provas após sinterizados foram triturados e moídos em um almofariz até passar totalmente em peneira de 200mesh. Os experimentos foram realizados utilizando-se radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com tensão aplicada 40kV e corrente de 40mA, com varredura de 5° a 60° para 2θ , com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise qualitativa das fases presentes foi realizada através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos do difratograma com cartas

padrões existentes no software JCPDF para identificação cristalográfica. As análises foram realizadas no Laboratório de Ensaaios de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.7.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Para visualização dos poros foram realizados exame na superfície de fratura dos corpos de prova. As amostras foram colocadas em um porta-amostra, aderidas por uma fita de carbono dupla face para orientar a amostra dentro do aparelho. Estas foram submetida a metalização com uma fina camada de ouro com a finalidade de tornar as amostras condutoras de elétrons. As amostras foram analisadas empregando-se um detector de eletros retro espalhado.

Para visualização da microestrutura as amostras foram submetido a um ataque químico com ácido fluorídrico a 10% por um intervalo de 15min na temperatura de 20°C. As amostras foram analisadas empregando-se um detector de eletros retro espalhado, bem como microanálise por espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS), no sentido de se analisar a composição química elementar pontual das amostras.

Os ensaios foram realizados com um microscópio eletrônico, marca Shimadzu, modelo SSX-550 do Laboratório de Ensaaios de Materiais do CTGAS-ER.

Capitulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

A apresentação dos resultados foi dividido em três etapas. Na primeira será apresentado os resultados da caracterização das matérias-primas, na segunda a caracterização das massas formuladas e na terceira e última etapa a caracterização dos corpos de provas.

5.1. Caracterizações das Matérias-Primas

Os resultados da caracterização das matérias-primas são apresentados para análise química (F-RX), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica, análise de tamanho de partícula (BET e granulometria a laser), conforme detalhado na seqüência.

5.1.1. Análise Química (F-RX)

Os resultados das análises químicas realizadas nas matérias-primas: Argila-MC, Argila-ST, Talco, Quartzo e Calcita, estão representadas na Tabela 5.1.

O argilomineral mais presente nas duas amostras de argila é a caulinita, com uma presença em menor quantidade do argilomineral illita nestas duas argilas e do argilomineral montmorilonita apenas na Argila ST, conforme apresentado nos DR-X que será discutido no próximo tópico. Para o principal argilomineral presente, nas duas argilas em estudo, constata-se que os percentuais de sílica (SiO_2), estão acima do percentual teórico da sílica da caulinita (46,5%), o que evidencia a presença de sílica livre nessas argilas, principalmente a Argila ST, que apresenta 69,1% de SiO_2 . Já o percentual de alumínio (Al_2O_3) nas amostras de argilas está abaixo do percentual teórico do alumínio da caulinita (39,5%), portanto, pode-se concluir que todo o alumínio dessas amostras é proveniente da caulinita e do feldspato quando houver.

Tabela 5.1: Resultados das Análises Químicas por F-RX, e Análise Racional.

Determinações	Argila MC	Argila ST	Talco	Calcita	Quartzo
P.F.(1000°C)	8,68	7,25	6,67	43,05	0,35
SiO₂	54,00	69,10	57,65	2,00	98,12
Al₂O₃	28,57	20,15	2,85	0,35	0,71
Fe₂O₃	2,15	1,05	5,73	0,12	0,09
Cão	0,25	0,25	0,74	53,85	0,13
MgO	0,65	0,55	25,54	0,37	0,12
Na₂O	0,82	0,43	0,02	0,40	0,71
K₂O	3,07	1,20	0,12	0,03	0,15
TiO₂	0,98	0,52	0,08	0,10	0,02
MnO	0,02	0,01	0,10	nd	0,01
Somatório	99,19	100,52	99,49	100,27	100,41
Rel. (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	1,89	2,18	-	-	-
Fundentes(Σ)(%)	6,94	3,48	-	-	-
Temperatura de Fusão(*)	1.399,21	1.415,92	-	-	-
Análise Racional Calculada(Ries, 1928)					
Quartzo(%)	9,46	40,69	-	-	-
Feldspato(%)	25,10	10,74	-	-	-
Subst. Arg.(%)	65,43	48,57	-	-	-

Relação Teórica da Caulinita(SiO₂/Al₂O₃) : (46,5/39,5) = 1,17(Santos, 1989)

* Calculado pela fórmula de Schuen.($Temperatura \dots de \dots Fusão = \frac{360 + Al_2O_3 - RO}{0,228} \dots em \dots C$)

Onde: Al₂O₃ é o teor de alumínio da argila calcinada e RO é a soma dos outros óxidos (SiO₂, Fe₂O₃, CaO MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO e CuO).

O baixo teor de óxido de ferro nas argilas MC e ST de (2,15 %) e (1,05%) respectivamente, caracteriza-as como argilas de cor clara. O ferro está presente na argila na forma de hidróxidos, como por exemplo, a goetita (α -Fe₂O₃. H₂O) ou em substituição parcial ao alumínio na rede cristalina dos argilominerais. Os teores de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) nas argilas são baixos, podendo estar presente nas argilas fazendo parte dos feldspatos, ou na estrutura cristalina de argilominerais da illita. Os teores de óxidos alcalinos terrosos (CaO e MgO)

nas argilas são baixos, e estão geralmente associados à presença de minerais como calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nas argilas (**Santos, 1989**).

Argila com maior percentual de fundente tem maior contribuição na resistência mecânica dos produtos cerâmicos sinterizado e maior redução da absorção de água. Neste sentido a Argila MC apresenta maior influencia em relação a Argila ST. A Argila MC apresentou percentual de fundentes (6,94%), sendo, no entanto bem maior que o teor da Argila ST(3,48%), o que justifica a menor temperatura de fusão dessa argila(1.399,21°C), mesmo a Argila ST apresentando menor porcentagem do óxido de alumínio(20,15%).

Por análise racional, também se justificar a menor temperatura de fusão da Argila MC. Visto que, essa argila apresenta na sua composição mineralógica o alto percentual de Feldspato (25,10%), bem superior ao da Argila ST, que é de 10,74%. Em ambas o Feldspato predominante é o Ortoclásio, pela concentração do óxido K_2O , conforme análise química apresentado na Tabela 5.1.

Para o talco os óxidos majoritários são SiO_2 , MgO e Fe_2O_3 . O talco é um silicato de magnésio com forma teórica $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$, e pode apresentar dolomita, quartzo e compostos de ferro como impurezas(**Wesolowski, 1984**). O teor de SiO_2 pode estar associado a estrutura do talco ou em forma de sílica livre. O teor de MgO pode estar associado a estrutura do talco ou á presença da dolomita.

O teor de ferro no talco é relativamente alto podendo influenciar na cor dos produtos cerâmicos. No entanto nas formulações de massa desta tese o maior percentual de talco foi de 7,5% na Mistura Plástica e corresponde a um teor de Fe_2O_3 na formulação F_1 , que apresenta a maior concentração desse mineral, de 0,43% ($5,73 \times 7,5/100$).

A Calcita é um carbonato de cálcio com forma teórica CaCO_3 e pode apresentar como impurezas dolomita(CaMgCO_3) e quartzo. O teor de MgO (0,37%) e um indicativo de que a dolomita ocorre em teores pouco significativo. Já a concentração de 2% de SiO_2 pode está associado à presença de sílica na sua forma livre, ou ligada na estrutura de argilominerais como a caulinita (**Galdino, 2003**). Na Difração de Raios-X, a ser apresentado no próximo item, verifica-se que o teor de SiO_2 é proveniente da sílica livre presente, e não de argilominerais. Verifica-se que os teores de alcalinos e de ferro são baixos. A perda ao fogo está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio. Para a amostra de Quartzo, o elevado teor do óxido de silício SiO_2 (98,12%) está relacionado ao alto teor de pureza dessa matéria prima, sendo considerado de excelência para uso em massas cerâmica de revestimento.

5.1.2. Difração de Raios-X(DR-X)

As Figuras 5.1 a 5.5 apresentam os resultados das análises de Raios-X, para as matérias primas estudadas.

A Argila MC, mostrado na Figura 5.1, apresentou reflexões características dos argilominerais caulinita e illita, além dos não argilosos quartzo e feldspato.

A Argila ST, conforme mostra a Figura 5.2, apresentou reflexões para os argilominerais caulinita, illita e montmorilonita, com quartzo e Feldspato como minerais não argilosos presentes. Nas duas argilas o argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos bastante intensos e de forma bem definidas.

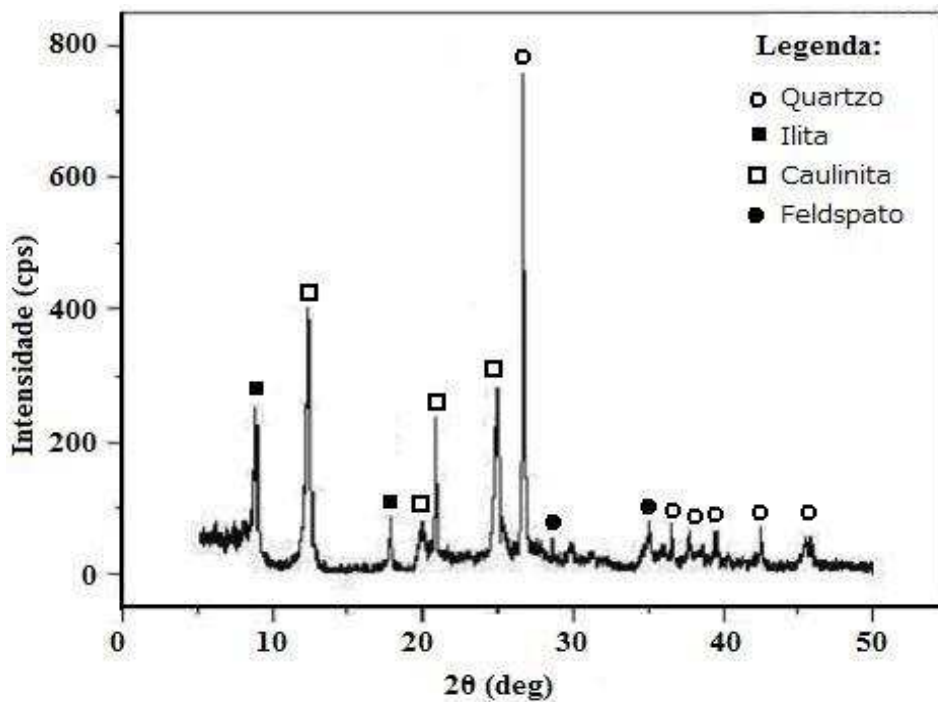


Figura 5.1: Difratograma de Raios-X da Argila MC.

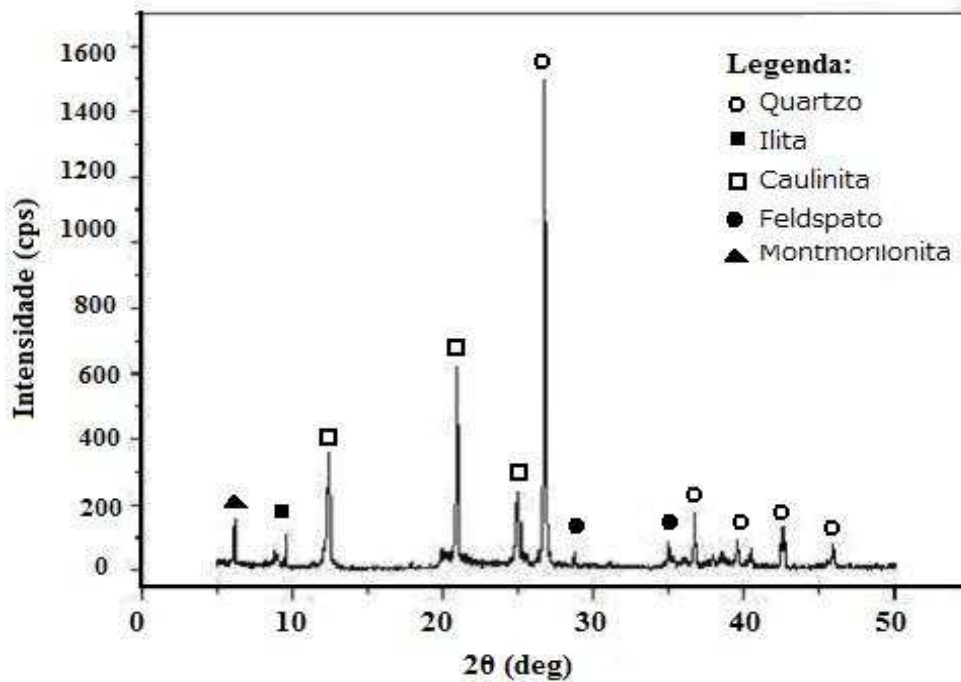


Figura 5.2: Difratograma de Raios-X da Argila ST.

A amostra de Calcita apresenta reflexões características do CaCO_3 e do quartzo, como mostra a Figura 5.3, evidenciando que essa matéria prima apresenta pequenas quantidades de quartzo conforme pode ser confirmado na análise química que apresentou 2% do óxido de SiO_2 .

Na Figura 5.4 é apresentado o difratograma de raios-X do Talco. Além dos picos característicos do talco, existem picos característicos da dolomita e do argilomineral caulinita.

O quartzo, conforme difratograma de raios-X representado pela Figura 5.5, apresenta picos característicos apenas para esse mineral. A não identificação de outros minerais é uma comprovação de que essa matéria prima apresenta alta pureza. A análise química reforçou essa evidencia, mostrando que 98,12% dos óxidos presentes é de SiO_2 .

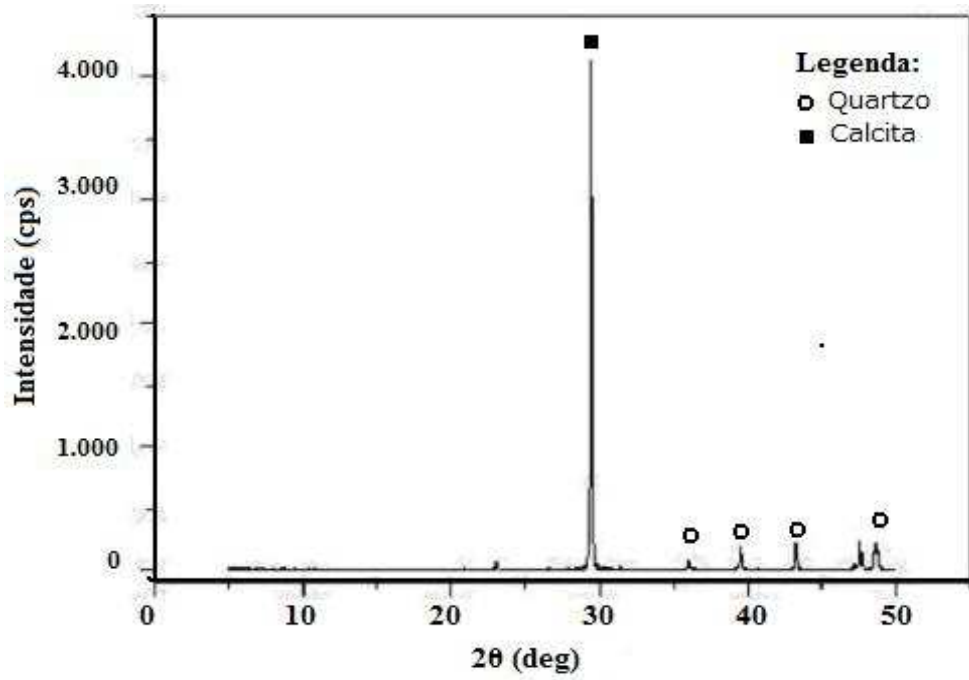


Figura 5.3: Difratoograma de Raios-X da Calcita

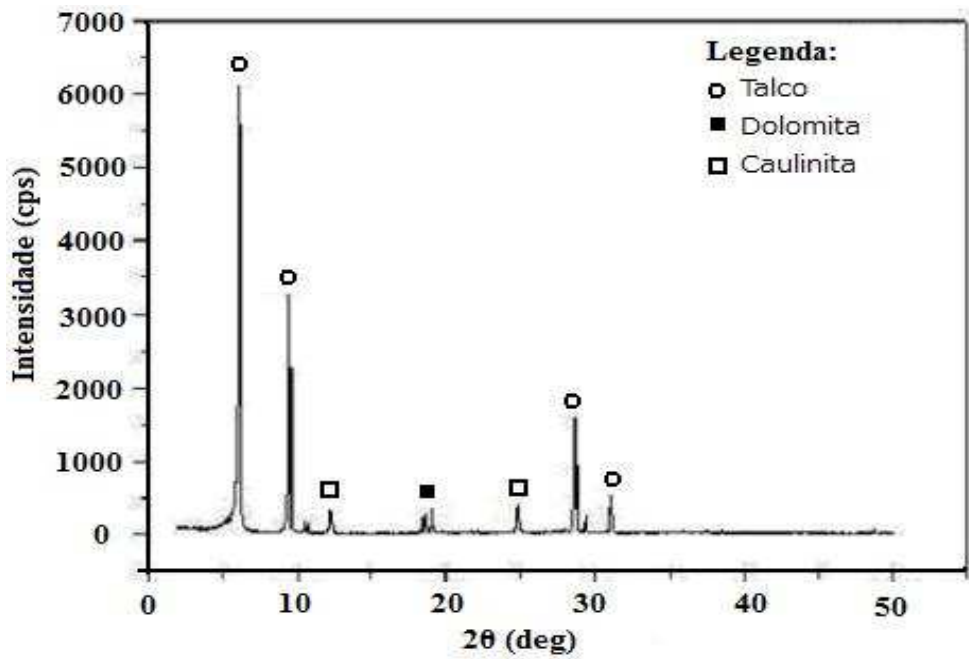


Figura 5.4: Difratoograma de Raios-X do Talco

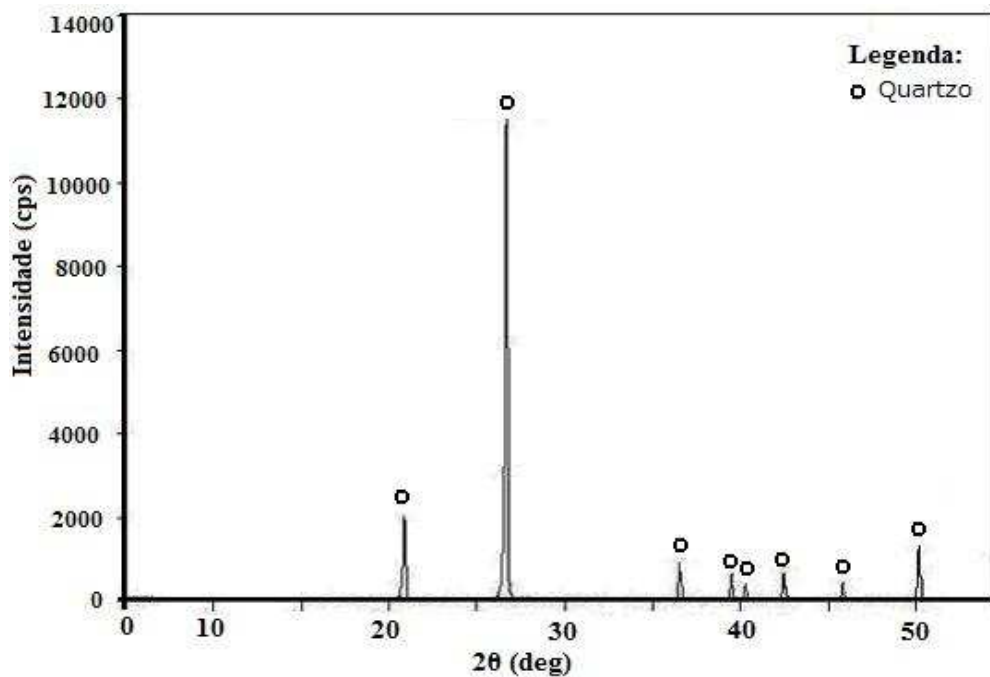


Figura 5.5: Difratograma de Raios-X do Quartzo

5.1.3. Análise Termogravimétrica (TG)

Os comportamentos térmicos das matérias primas são apresentados pelas Figuras 5.6 a 5.10. A Figura 5.6 mostra a curva da análise térmica para a Argila MC. Nota-se dois picos de perda de massa, sendo o primeiro, por volta de 67°C, com 2,20% de perda de massa relacionado à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. O segundo pico, por volta de 571°C, com perda de massa de 6,15%, que corresponde a desidroxilação dos argilominerais Ilita e caulinita, já confirmado pelo Difratograma de Raios-X, que mostrou picos característicos desses argilominerais.

A Figura 5.7 apresenta a curva da análise térmica para a Argila ST. Observam-se dois picos de perda de massa, sendo o primeiro, por volta de 56°C, com 0,44% de perda de massa relacionado à saída de água livre. Já o segundo pico, por volta de 572°C, com perda de massa de 6,07%, que corresponde à desidroxilação dos argilominerais Ilita, caulinita e montmorilonita, já confirmado pelo difratograma de raios-X.

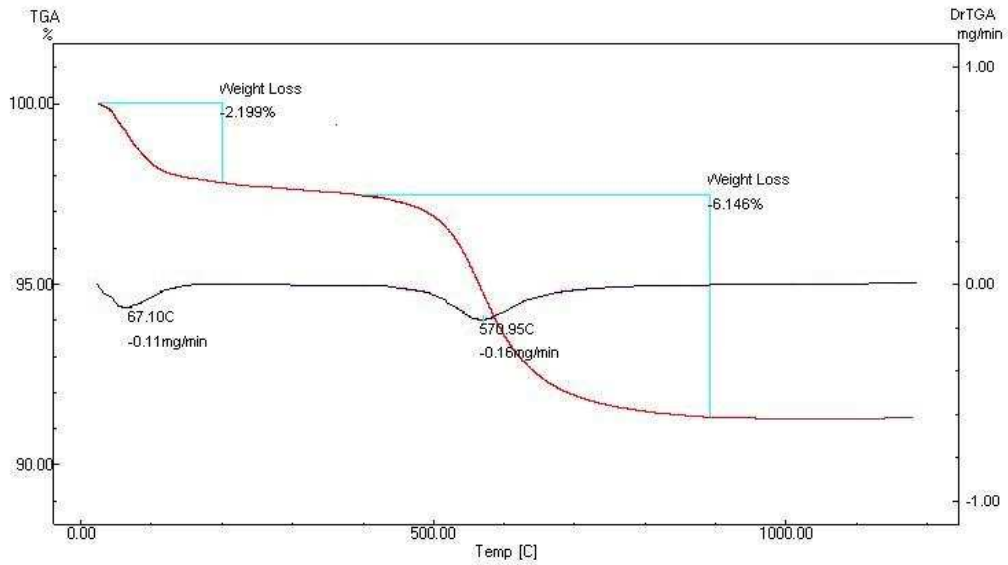


Figura 5.6: Análise Termogravimétrica da Argila MC

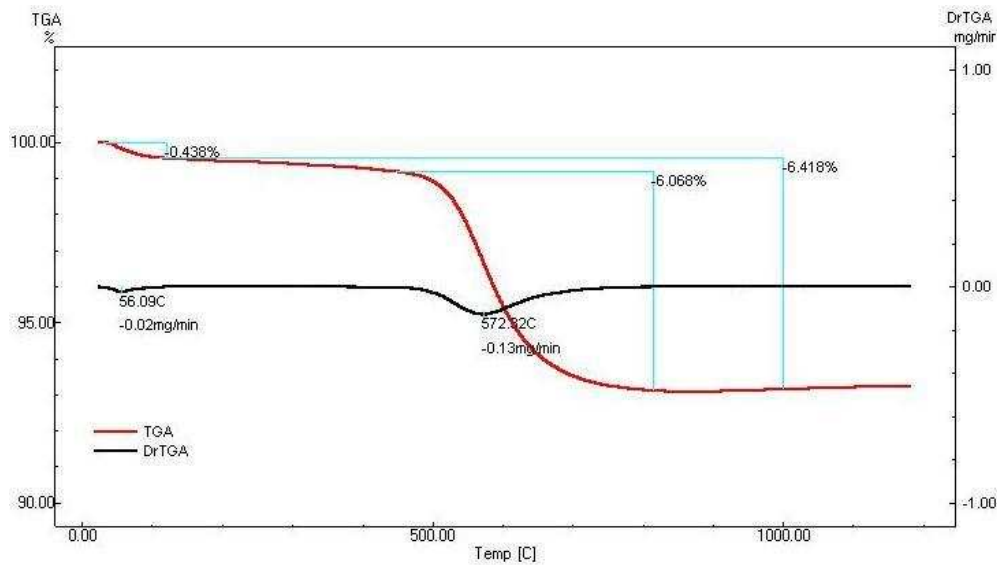


Figura 5.7: Análise Termogravimétrica da Argila ST.

A Figura 5.8 apresenta a curva da análise térmica para o Talco. Foram quatro picos de perda de massa, sendo o primeiro na temperatura de 90°C, com 5,94% de perda de massa relacionada à saída de água livre. Já o segundo pico, em 215°C, com perda de 1,18%, corresponde à decomposição de matéria orgânica presente nessa amostra, a terceira perda de massa de 1,07% ocorreu por volta de 620°C e corresponde a desidroxilação do argilomineral caulinita somado a decomposição do carbonato dolomita, também presente nessa matéria prima.

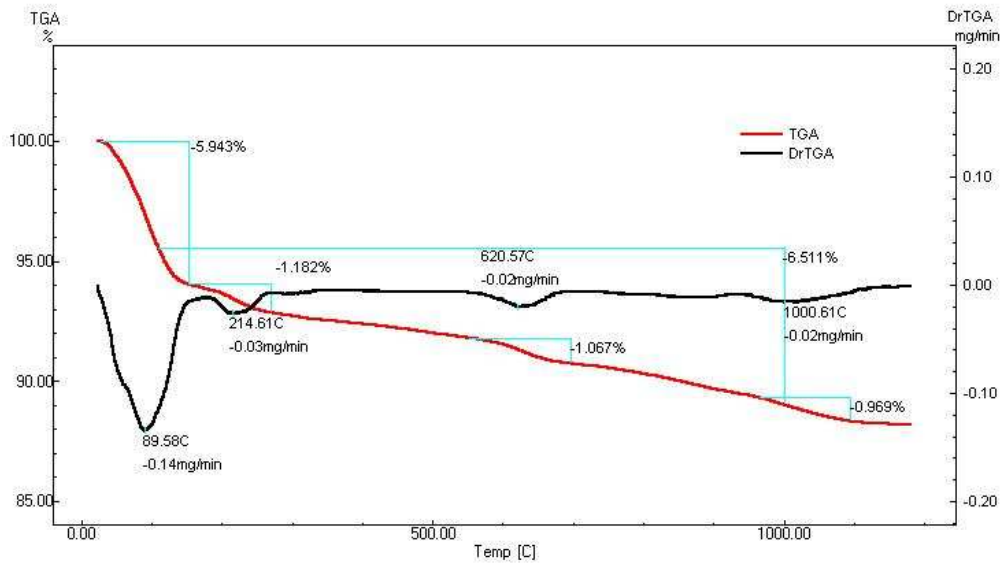


Figura 5.8: Análise Termogravimétrica do Talco

A Figura 5.9 apresenta o comportamento térmico para a Calcita. Nota-se uma perda de massa de 42,83%, no intervalo de temperatura de 700 a 950°C, que corresponde à decomposição desse carbonato. Esse percentual de perda de massa é muito próximo do encontrado na perda ao fogo da análise química, mostrando que se pode usar o método de análise termogravimétrica para determinação da perda ao fogo para análise química com muita eficácia. A decomposição da calcita ocorre com a liberação de CO₂ para formar óxido de cálcio (CaO), conforme demonstrado na Equação 5.1.



Para o quartzo, Figura 5.10, não houve perda de massa, como pode ser observada pela linha da derivada da TGA, que não apresentou picos de derivação, ao contrário, houve um pequeno ganho de massa de 0,46% provocado provavelmente pela oxidação de impurezas presente nessa amostra.

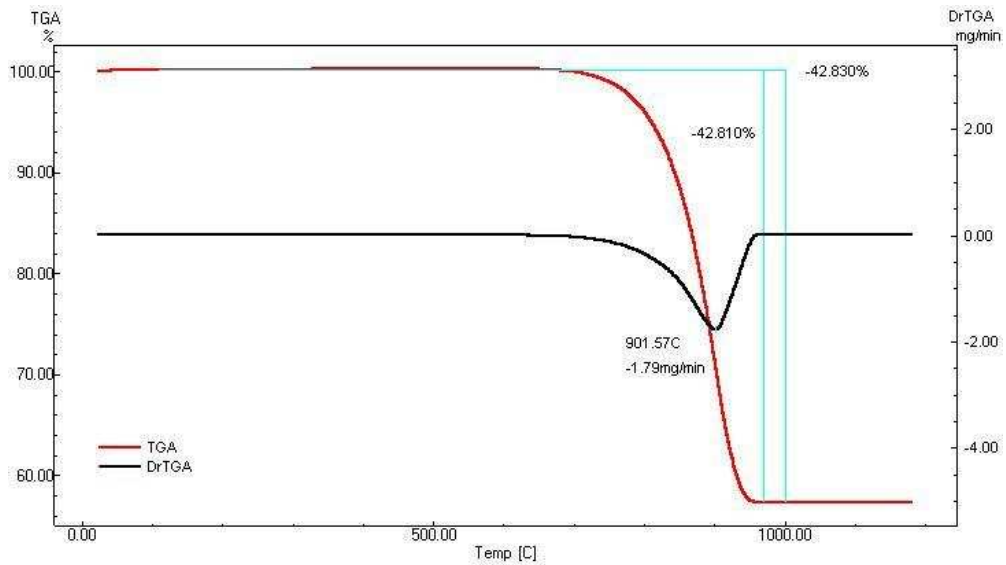


Figura 5.9: Análise Termogravimétrica da Calcita

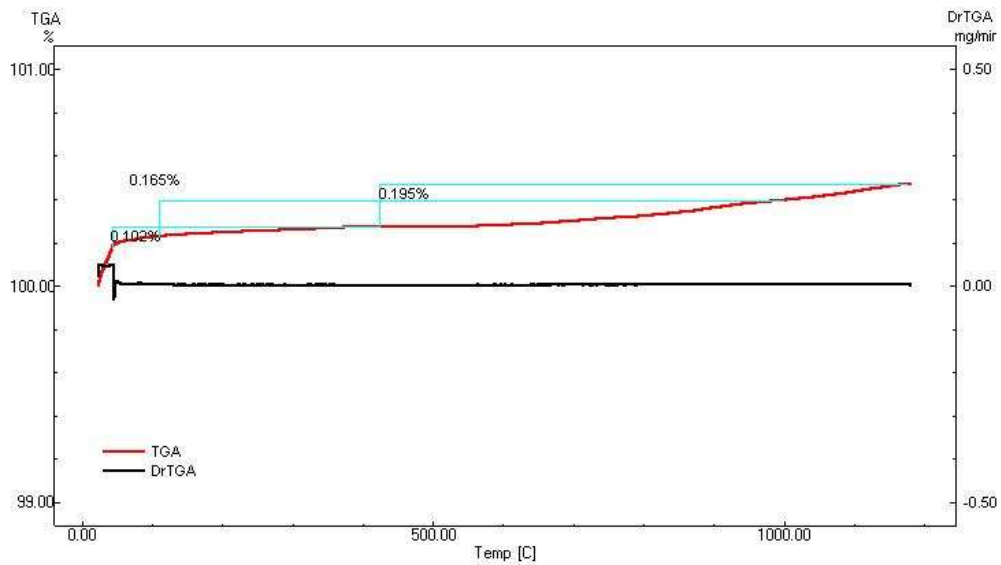


Figura 5.10: Análise Termogravimétrica do Quartzo

5.1.4. Distribuição de Tamanho de Partículas

Os resultados das análises de tamanho de partículas são mostrados nas curvas de distribuição granulométricas apresentados pelas Figuras de 5.11 a 5.17 e os dados resumidos são

apresentados na Tabela 5.2.

A Argila MC (Figura 5.11), apresentou uma distribuição granulométrica do tipo bimodal (dois pontos de máximos), com os maiores diâmetros de partículas em torno de 15 μ m. Com 30% das partículas com diâmetro inferior a 2 μ m, o que equivale ao percentual teórico de argilomineral presente nesta amostra, 60% das partículas entre 2 e 10 μ m e 5% entre 10 e 100 μ m. O diâmetro médio obtido a partir do gráfico da Figura 5.11, com base em 50% das partículas e de aproximadamente 3,5 μ m. A área superficial específica, obtido a partir do BET, e de 74,48m²/g.

A Argila ST (Figura 5.12) apresentou uma distribuição granulométrica também do tipo bimodal (dois pontos de máximos). Com 35% das partículas com diâmetro inferior a 2 μ m, o que equivale ao percentual teórico de argilomineral presente nesta amostra, 55% das partículas com diâmetro entre 2 e 10 μ m, não ultrapassam 30 μ m. O diâmetro médio a partir do gráfico da Figura 5.12, com base em 50% das partículas também e de aproximadamente 3,5 μ m. Essa amostra apresenta percentual de partícula com tamanho de argilomineral superior a Argila MC, mas também apresenta 10% a mais de partículas com tamanho entre 2 e 10 μ m, o que contribui para uma área superficial específica menor, conforme obtido a partir do BET, sendo essa de 52,31m²/g.

A Argila MC apresenta menor quantidade de partícula com diâmetro inferior a 2 μ m em relação à Argila ST, no entanto apresenta maior quantidade entre 2 e 10 μ m, o que confere a Argila MC uma maior área específica como também uma melhor plasticidade em relação a Argila ST, conforme mostrado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Distribuição de tamanho de partículas das matérias primas.

Tamanho de Partícula	Matérias Primas						
	Argila MC 200#	Argila ST 200#	Talco 325#	Quartzo 200#	Calcita		
					100#	200#	325#
< 2 μ m	30	35	6	14	5	8	12
2 \leq \emptyset \leq 10 μ m	65	55	28	16	9	15	22
10 \leq \emptyset \leq 100 μ m	5	10	66	70	70	74	66
> 100 μ m	0	0	0	0	16	3	0
*AE(m ² /g)	74,48	52,31	115,11	11,94	nd	94,27	nd
**DM	4,19	4,50	18,60	24,75	58,51	31,56	20,91

* Área específica determinado por BET, ** Diâmetro Médio.

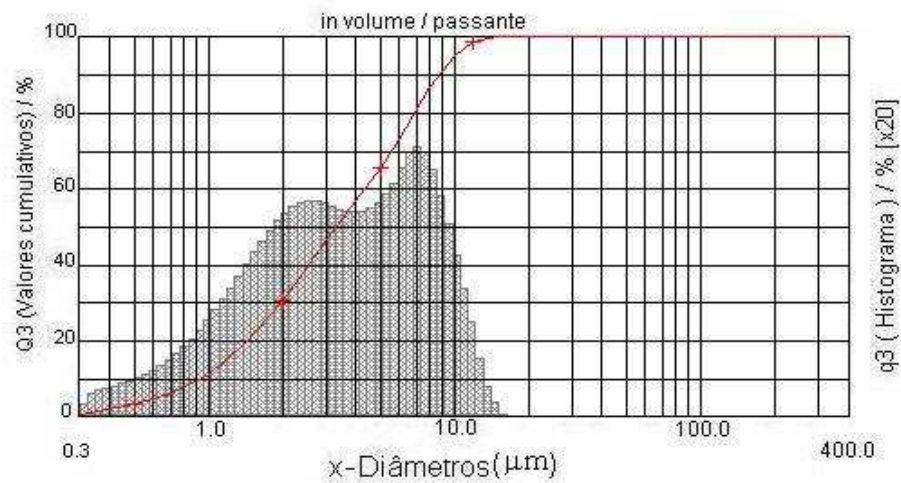


Figura 5.11: Análise Granulométrica da Argila MC

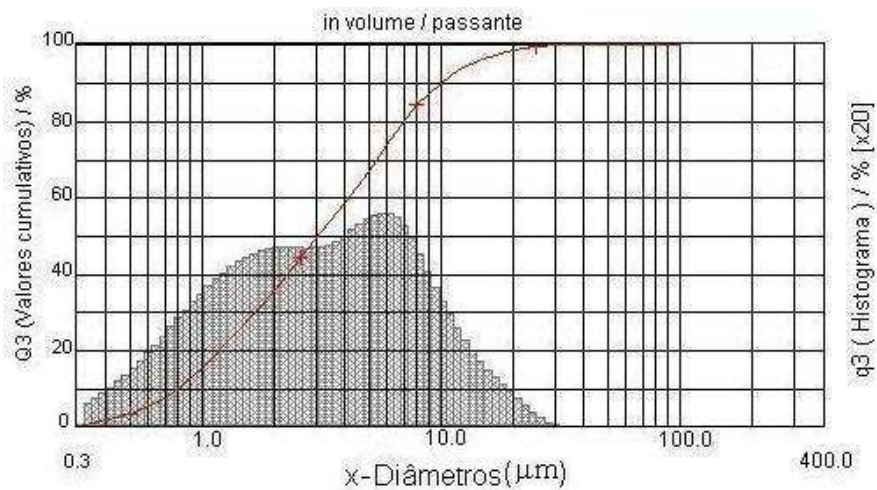


Figura 5.12: Análise Granulométrica da Argila ST

O Talco IP, conforme Figura 5.13, apresenta 6% das partículas diâmetro inferior a 2 μm , 28% das partículas com diâmetro entre 2 e 10 μm e 66% das partículas entre 10 e 100 μm , as maiores partículas não ultrapassaram 80 μm . A área superficial específica determinada a parti do BET, é de 115,11 m^2/g .

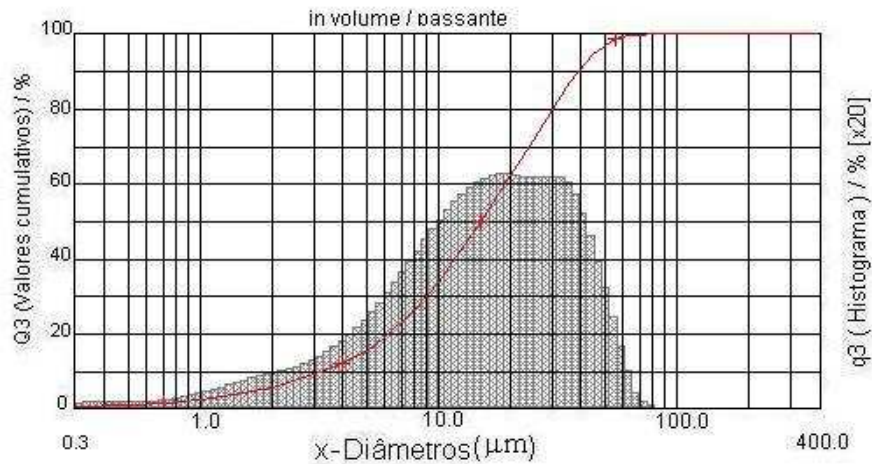


Figura 5.13: Análise Granulométrica do Talco IP 325#

As distribuições granulométricas da calcita são mostradas nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente para 100, 200 e 325#, conforme Tabela 5.2. A calcita na granulometria de 100# apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 5% menor que $2\mu\text{m}$, 9% entre 2 e $10\mu\text{m}$, 70% entre 10 e $100\mu\text{m}$ e 16% das partículas maior que $100\mu\text{m}$. A calcita na granulometria de 200# apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 8% de partícula com granulometria abaixo de $2\mu\text{m}$, 15% entre 2 e $10\mu\text{m}$, 74% entre 10 e $100\mu\text{m}$ e 3% das partículas maiores que $100\mu\text{m}$. A calcita passada em peneira de 325# apresentou em média 12% de partícula com granulometria abaixo de $2\mu\text{m}$, 22% entre 2 e $10\mu\text{m}$ e 66% entre 10 e $100\mu\text{m}$. As maiores partículas não ultrapassam $80\mu\text{m}$. A calcita mais fina (325#) apresenta em média 20% a mais de partículas com até $10\mu\text{m}$, comparado com a calcita mais grossa (100#). Essa última também apresentou 27% de partículas com diâmetro superior a $80\mu\text{m}$, enquanto que a calcita mais fina não apresentou partículas acima de $100\mu\text{m}$. Os efeitos da granulometria nas propriedades dos produtos cerâmicos serão apresentados nos itens referentes aos ensaios cerâmicos.

As distribuições granulométricas do quartzo é apresentado pela Figura 5.17 e mostrou a seguinte distribuição granulométrica: 14% menor que $2\mu\text{m}$, 16% entre 2 e $10\mu\text{m}$, 70% entre 10 e $100\mu\text{m}$ e não apresentou partículas maior que $100\mu\text{m}$.

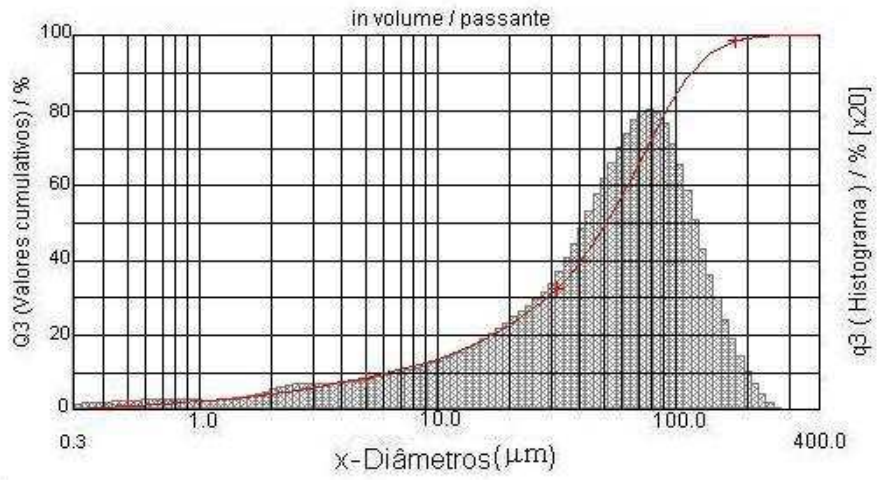


Figura 5.14: Análise Granulométrica da Calcita 100#

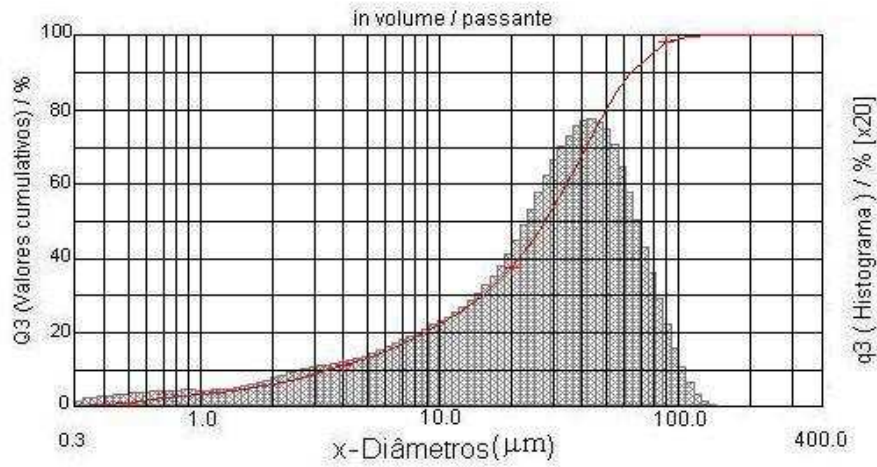


Figura 5.15: Análise Granulométrica da Calcita 200#

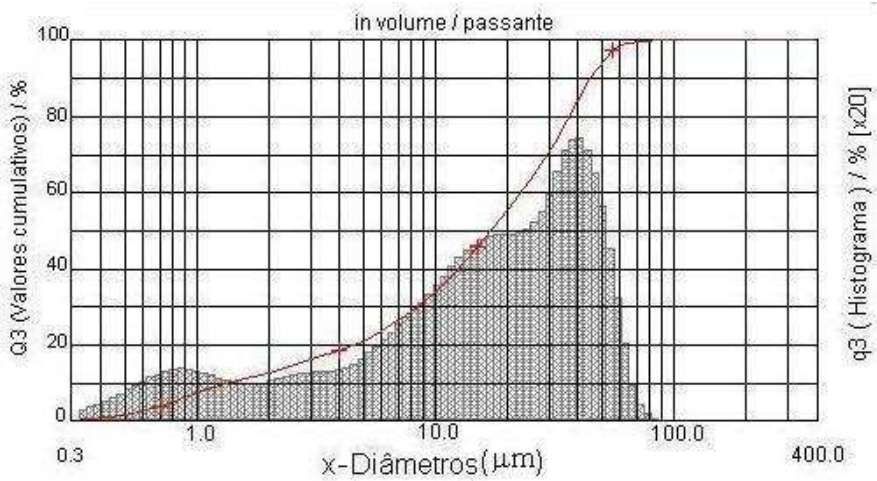


Figura 5.16: Análise Granulométrica da Calcita 325#

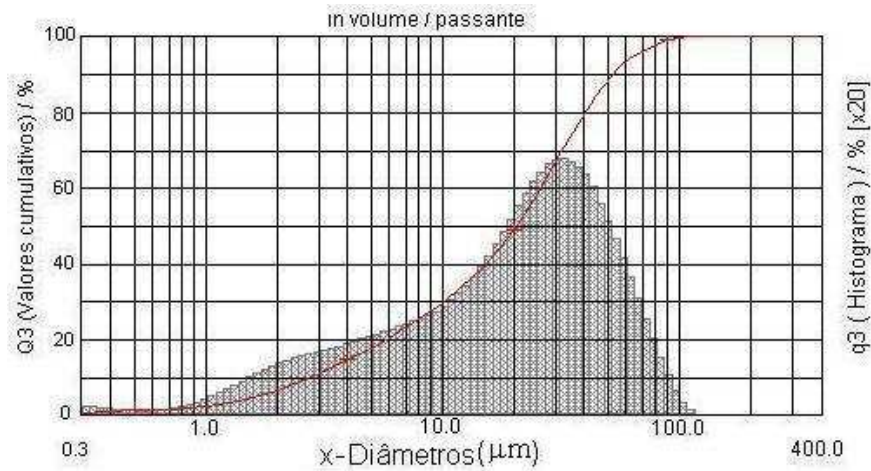


Figura 5.17: Análise Granulométrica do Quartzo 200#

5.1.5. Plasticidade das Argilas e da Mistura Plástica

A Tabela 5.3. apresenta os limites de consistência de Atterberg obtidos para as argilas MC e ST e a Mistura Plástica utilizadas. De acordo com a literatura (**Sánchez et.al. 1996**), valores do Índice de Plasticidade adequados para argilas usadas em revestimento cerâmico variam de 10 a 25%. A Argila MC apresentou maior plasticidade em relação a Argila ST, isto pode ser explicado devido ao menor teor de SiO_2 (54%) e maior teor de Substâncias Argilosa (65,43%) da Argila MC em relação a argila ST, que apresentou um teor de SiO_2 (69,10%), e Substância Orgânica de (48,57 %), conforme Tabela 5.1. A argila MC com um $\text{IP} = 19$, está dentro da faixa de revestimento cerâmico, podendo ser considerada uma argila de alta plasticidade, enquanto a argila ST de $\text{IP} = 7$, fora da faixa para revestimento cerâmico, pode ser considerada uma argila de baixa plasticidade. Já a Mistura Plástica utilizada por ser uma mistura composta de 60% da Argila MC + 30% da Argila ST + 10% de Talco, conforme Tabela 5.3, apresentou $\text{IP} = 14$, um valor intermediário, porém, dentro dos valores usados na produção de revestimento cerâmico.

Tabela 5.3: Limites de consistência de Atterberg para as argilas e para Mistura Plástica.

Matéria Prima	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade
Argila MC	46	27	19
Argila ST	30	23	7
Mistura Plástica	41	27	14
F ₁	40	28	12
F ₃	30	26	4
F ₇	36	25	11
F ₈	34	24	10
F ₉	32	23	9
F ₁₂	31	27	4

Quanto às formulações constata-se que as formulações F₁, F₇ e F₈ apresentam respectivamente índice de plasticidade de 12%, 11% e 10%, que estão dentro da faixa de revestimento cerâmico segundo **Sánchez et.al. 1996**, entre 10 e 25%. Já as formulações F₉, F₃ e F₁₂, que apresentam as maiores concentrações de materiais não plástico, apresentam os índices 9% para a primeira e 4% para as duas últimas. As formulações F₃ por ser a de maior concentração de quartzo e a F₁₂ a de maior concentração de calcita. Essas três formulações apresentam índice de plasticidade inferior a faixa de revestimento cerâmico, entre 10 e 25%, segundo **Sánchez et.al. 1996**. Seguindo essa lógica as formulações F₆, F₁₀ e F₁₁, também terão índice de plasticidade inferior a 10% e as formulações F₂, F₄ e F₅ terão índice superior a 10%.

5.2. Caracterização das Massas Formuladas

5.2.1. Análise Química

O percentual de óxido para as formulações foi determinado teoricamente com base nos dados das Tabelas 4.1 e 5.1 usando a equação genérica apresentada a seguir:

$$\%A(F_n) = \%X \cdot \alpha + \%Y \cdot \beta + \%Z \cdot \mu + \%W \cdot \omega + \%K \cdot \gamma \quad (5.2)$$

Onde: %A \Rightarrow Percentual do óxido (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , ...) a ser determinado na formulação F_n ;

F_n \Rightarrow Formulações, onde n varia de 1 a 12.

X, Y, Z, W e K \Rightarrow São os percentuais do óxido A presente nas matérias primas, respectivamente para: Argila MC, Argila ST, Talco, Quartzo e Calcita;

α , β , μ , ω e γ \Rightarrow Percentuais das matérias primas, nessa seqüência Argila MC, Argila ST, Talco, Quartzo e Calcita, presente na formulação F_n .

A Equação 5.2 foi aplicada a cada uma das formulações obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 5.4.

O teor de SiO_2 num produto de classificação BIII varia entre 59 e 65%, o teor de Al_2O_3 entre 16 e 20%, o teor de CaO não deve ser superior a 6,5% e a perda ao fogo deve estar entre 8 e 11% (Bittencout, et al., 2001), conforme Tabela 5.5. As formulações F_1 , F_4 , F_5 , F_7 , F_9 e F_{10} estão com os percentuais de SiO_2 dentro desses parâmetros. Quanto aos percentuais de Al_2O_3 apenas as formulações F_1 e F_4 estão conforme parâmetro especificado. Para o CaO as formulações F_1 a F_6 estão com percentuais abaixo de 6,5%.

Utilizando-se destes parâmetros como base para seleção de formulações de massa para uso em revestimento poroso, apenas as formulações F_1 e F_4 seriam escolhidas. Nesta tese propõe-se, como um dos objetivos, viabilizar o uso de massas em outras faixas de concentração para os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e CaO e para perda ao fogo, isto através da diminuição da granulometria da calcita presente nas massas para uso em revestimento poroso.

Os dados obtidos por cálculos teóricos são apresentados na Tabela 5.4, a perda ao fogo são similares aos valores determinados por análise termogravimétrica entre as temperaturas de 110°C e 1000°C, mostrando consistência entre o método teórico e os resultados por Florescência de Raios-X.

Tabela-5.4: Resultados da Análise Química teórica para as formulações.

OXIDO	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉	F ₁₀	F ₁₁	F ₁₂
P.F.	8,26	7,11	5,95	10,01	9,24	8,47	10,99	13,51	12,74	12,36	14,88	18,76
SiO₂	63,90	69,80	75,70	61,05	64,97	68,90	61,84	55,36	59,28	61,24	54,48	46,83
Al₂O₃	17,80	14,30	10,90	16,61	14,33	12,06	13,18	14,30	12,02	10,88	12,00	10,83
Fe₂O₃	1,66	1,34	1,03	1,55	1,35	1,14	1,24	1,35	1,14	1,04	1,14	1,04
Cão	2,94	2,92	2,89	5,62	5,60	5,59	8,28	10,98	10,96	10,95	13,64	19,01
MgO	2,37	1,93	1,48	2,24	1,94	1,64	1,80	1,96	1,67	1,52	1,68	1,55
Na₂O	0,63	0,64	0,66	0,62	0,63	0,64	0,62	0,60	0,61	0,61	0,59	0,56
K₂O	1,69	1,38	1,07	1,58	1,38	1,17	1,27	1,36	1,16	1,05	1,15	1,04
TiO₂	0,57	0,46	0,35	0,54	0,47	0,39	0,43	0,48	0,40	0,37	0,41	0,38
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
SOMA	99,8	99,9	100,0	99,8	99,92	100,0	99,95	99,91	99,99	100,0	99,98	100,0
Quart.	33,41	45,73	58,05	32,52	40,73	48,94	39,84	30,73	38,94	43,05	33,94	28,05
Feldsp.	13,71	10,97	8,23	12,80	10,97	9,14	10,06	10,97	9,14	8,23	9,14	8,23
S. Arg.	47,88	38,30	28,72	44,68	38,30	31,92	35,10	38,30	31,92	28,72	31,92	28,72
Calcita	5,00	5,00	5,00	10,00	10,00	10,00	15,00	20,00	20,00	20,00	25,00	35,00
*ΣF(%)	7,63	6,87	6,10	10,06	9,55	9,04	11,97	14,90	14,40	14,13	17,06	22,16

*Somatório de fundentes.

Tabela 5.5: Alguns parâmetros tecnológicos das massas cerâmicas preparadas com base em óxidos para produtos de classificação BIII (Bittencout, et al., 2001).

Elementos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	Perda ao Fogo(%)
Parâmetros	59 – 65	16 – 20	≤ 6,5	8 – 11

Para uma melhor visualização das formulações e das matérias-primas trabalhadas nesta tese os resultados das análises químicas apresentados na Tabela 5.4 foram plotados no Triaxial (Al₂O₃)-(SiO₂)-(RO+R₂O), conforme mostra a Figura 5.18. Desta forma pode-se observar que todas as formulações encontram-se dentro da região formada pela figura geométrica determinada a partir dos pontos referente às matérias-primas. Qualquer combinação dessas matérias primas deve formar uma mistura contida dentro dessa área.

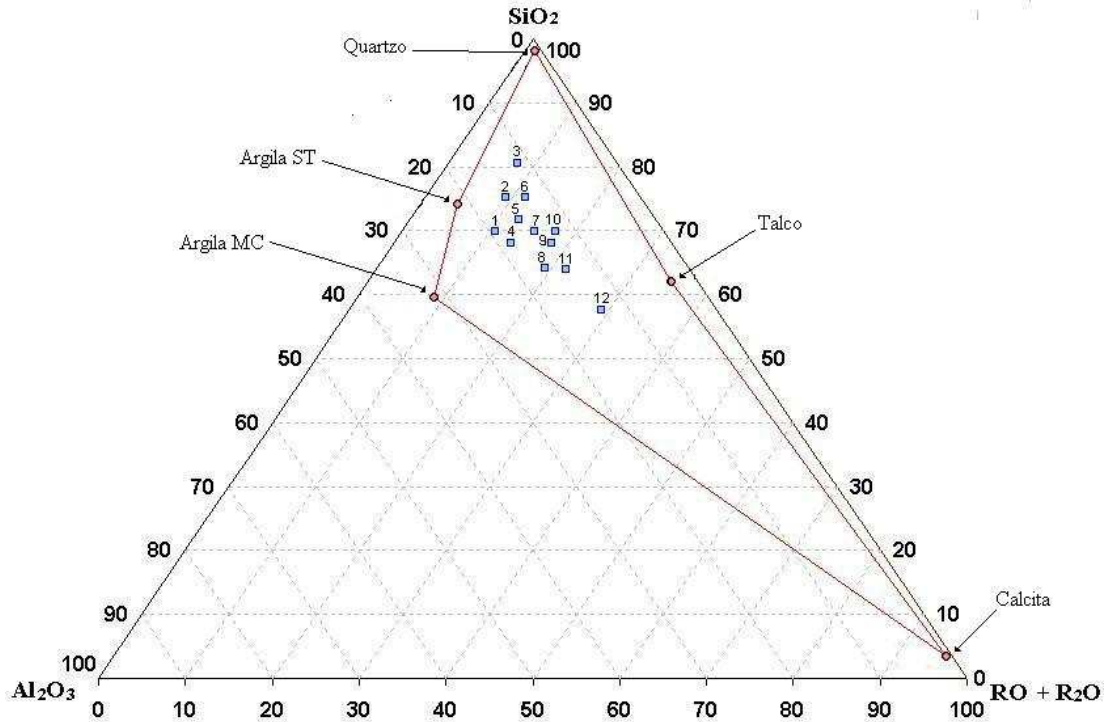


Figura 5.18: Triaxial SiO₂, Al₂O₃, RO+R₂O para matérias primas e formulações.

Em formulação de materiais cerâmicos geralmente busca-se resolver sistemas cujas incógnitas são exatamente as quantidades de cada matéria-prima que irão compor as massas cerâmicas. Desta forma cada ponto situado dentro da região formada pelas matérias-primas representa uma formulação. Necessariamente, qualquer composição que se deseje formular deverá obrigatoriamente estar contida dentro da referida região. Como exemplo vamos determinar a quantidade de SiO₂ na formulação F₇ utilizando a Equação 5.2.

$$%A(F_n) = \%X \cdot \alpha + \%Y \cdot \beta + \%Z \cdot \mu + \%W \cdot \omega + \%K \cdot \gamma \tag{5.2}$$

Onde:

A, β, μ, ω e γ ⇒ Percentuais das matérias primas, nessa seqüência Argila MC, Argila ST, Talco, Quartzo e Calcita, presente na formulação F_n.

X, Y, Z, W e K ⇒ São os percentuais do óxido A presente nas matérias primas, respectivamente para: Argila MC, Argila ST, Talco, Quartzo e Calcita;

Logo: α = 33,0%, β = 16,5%, μ = 5,0%, ω = 30,0%, γ = 15,0% X = 54,0 Y = 69,10, Z = 57,65, W = 98,12, K = 2,00. Substituindo esses valores na Equação 5.1 teremos:

$$\%SiO_2(F_7) = 54,00 \times 33\% + 69,10 \times 16,5\% + 57,65 \times 5,0\% + 98,12 \times 30,0\% + 2,00 \times 15,0\%$$

$$\%SiO_2(F_7) = 17,82 + 11,40 + 2,88 + 29,44 + 0,30 \longrightarrow \underline{\underline{\%SiO_2(F_7) = 61,84\%}}$$

5.2.2. Difração de Raios-X

Para as massas formuladas foi escolhido como referencia o difratograma de Raios-X antes da sinterização, a formulação F₇ por estar no ponto central em relação as demais amostras. Não foi realizado DRX para todas as formulações, visto que todos os picos característicos para cada formulação podem ser previstos a partir dos resultados de DRX das matérias primas. O difratograma para a formulação F₇ foi determinado com a intenção de se mostrar às fases existentes antes do tratamento térmico, bem como, estudar as transformações mineralógicas ocorridas ao longo do tratamento térmico. O resultado do DRX dessa formulação será apresentado juntamente com os difratogramas dos produtos no item 5.3.2.

5.2.3. Análise Termo Mecânica (TMA)

Os resultados da Análise TMA são apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20. Na primeira figura são apresentado os resultados para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂, todos com a calcita na granulometria de 200#. Observa-se que a formulação F₃, que contém maior percentual de quartzo, apresenta o maior coeficiente de dilatação em relação as demais formulações. A formulação F₁, com maior percentual de material plástico expande até aproximadamente 600°C, permanece estático até 680°C, e a partir dessa temperatura iniciá-se a retração. A formulação F₃, que apresenta o maior percentual de quartzo, expande até aproximadamente 650°C, permanece estático até 700°C, e a partir dessa temperatura começa a retrair. A formulação F₇, uma mistura intermediária das formulações, expande até aproximadamente 650°C, permanece estático até 720°C, em seguida retrai até 1020°C e a partir dessa temperatura começa a expandir novamente. A formulação F₁₂ expande até aproximadamente 700°C, permanece estático até 780°C, em seguida retrai até 990°C e a partir dessa temperatura começa a expandir.

No geral para a faixa de temperatura entre 200°C e 650°C, a expansão das formulações aumentou na seguinte seqüência: F₃ > F₇ > F₁ > F₁₂, que pode ser explicado pelo teor de quartzo respectivamente de 50%, 30% 20% e 20% e de mistura plástica (talco + argilominerais) respectivamente de 45%, 55%, 75% e 45%. O maior teor de quartzo favorece a expansão devido a sua inversão de fase, e o teor de mistura plástica implica em menor retração devido à perda de água estrutural dos argilominerais (Galdino, 2003; Neto, 2007) e também pela presença do talco.

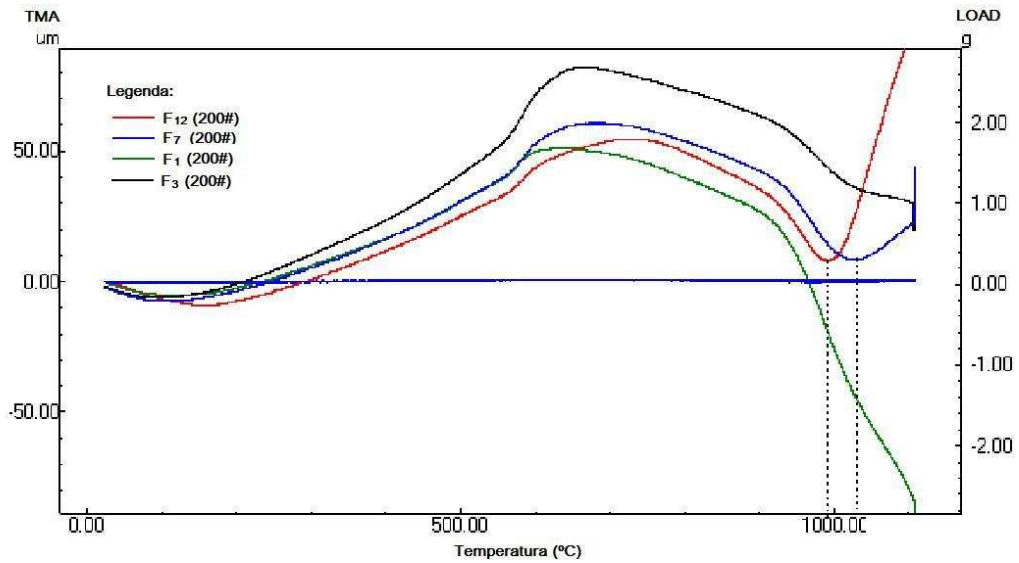


Figura 5.19: Curvas de TMA para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂ com calcita na granulometria de 200#.

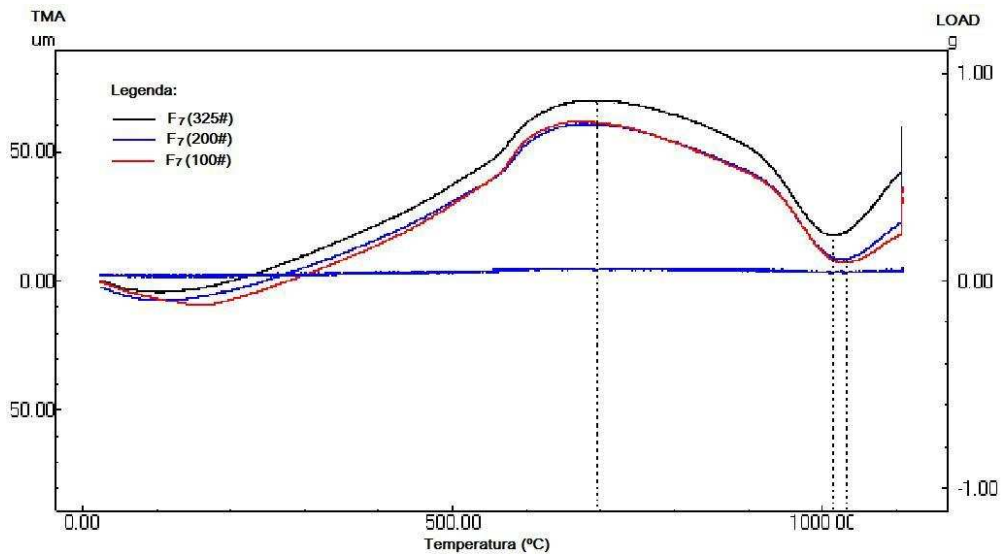


Figura 5.20: Curvas de TMA para a formulação F₇ com calcita na granulometria de 100#, 200# e 325#.

Na faixa de temperatura entre 650°C a 1100°C, na curva da formulação F₁ entre 600°C a 940°C, observa-se que o corpo cerâmico retraiu pouco, devido ao baixo teor de calcita (5%), ao atingir 940°C, a retração é abrupta, devido à reação dos óxidos de metálicos, com o SiO₂ proveniente da decomposição dos argilominerais formando fase líquida que promove, por ação de força de capilaridade a densificação do corpo cerâmico. A formulação F₃ apresentou o mesmo

comportamento da F_1 entre 650°C a 940°C, por apresentar o mesmo teor de calcita de 5%, porém, ao atingir 940°C a retração foi mais suave em virtude do teor da mistura plástica ser menor 45%, contra 75% da formulação F_1 . As formulações F_7 e F_{12} , na faixa de temperatura entre 650°C – 1100°C apresentaram uma retração bem mais acentuada do que as da formulação F_1 e F_3 , sendo que, a da formulação F_{12} foi mais acentuada devido ao seu maior teor de calcita de 35%, em relação à formulação F_7 que é de 15%. Observa-se nas curvas dilatométricas das formulações F_7 e F_{12} , a formação de um ombro de expansão por volta de 1000°C, que se torna mais pronunciado na formulação F_{12} por apresentar maior teor de calcita 35%, em relação à formulação F_7 com teor de calcita de 15%, essa expansão reduz a retração linear de sinterização, e é decorrente da formação de fases ricas em cálcio que apresenta menor densidade que as fases originais, e sofrem expansão, conforme **Cava, et al., 2001**.

A variação da granulometria da calcita teve uma influência significativa no comportamento das curvas dilatométricas das formulações, conforme mostrado pela Figura 5.20. Nas formulações F_7 a variação da granulometria da calcita teve uma influência significativa no comportamento das curvas dilatométricas devido ao teor de calcita de 15%. Observando o conjunto de curvas da formulação F_7 verifica-se que o comportamento dilatométrico difere significativamente somente a partir da temperatura de aproximadamente 600°C, com a formulação com calcita a 325# apresentando menor retração, seguida da calcita com 200#, e por último a calcita com 100# com maior retração, isto acontecendo até aproximadamente a 1000°C. A partir de 1000°C os corpos cerâmicos começam a se expandir devido à formação de fases cristalinas de cálcio, segundo a literatura (**Cava, et al., 2001**).

5.2.4. Análise Termogravimétrica (TG)

Os comportamentos térmicos para as formulações são apresentados pelas Figuras 5.21 a 5.26. A Figura 5.21 mostra a curva da análise térmica para formulação F_1 . São três regiões de perda de massa, a primeira, por volta de 62,5°C, com 1,145% de perda de massa relacionado à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. A segunda região, por volta de 559°C, com perda de massa de 3,97%, que corresponde a desidroxilação dos argilominerais presente nessa formulação e a terceira região em 739°C, com perda de massa de 2,76%, que corresponde a decomposição da calcita e do talco, presentes num percentual de 5% e 7,5% respectivamente.

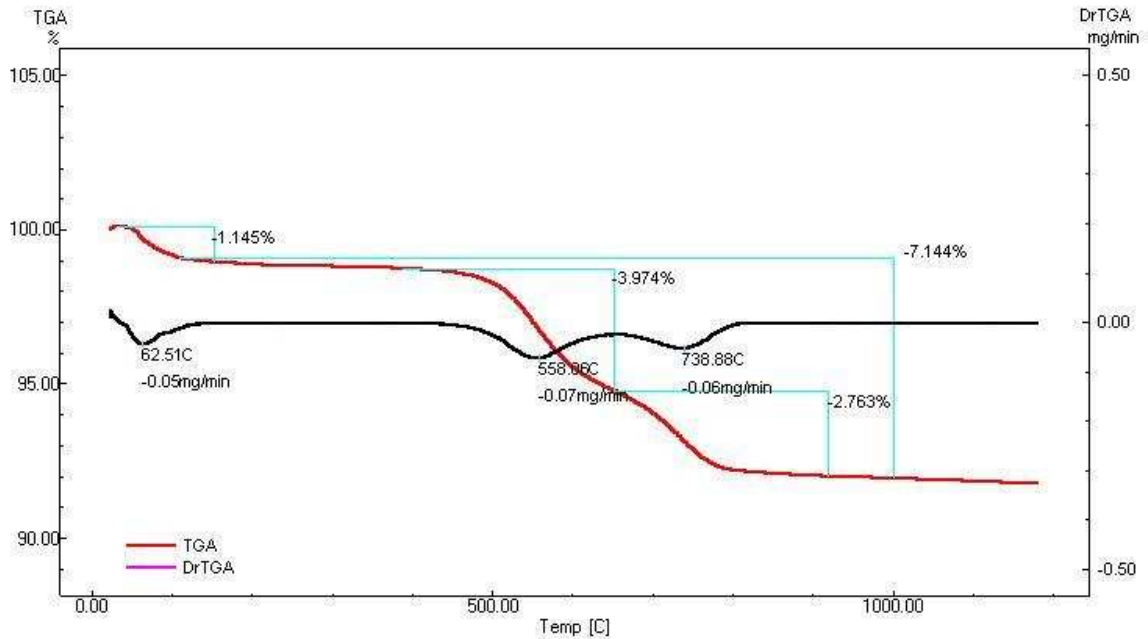


Figura 5.21: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F₁ com calcita na granulometria de 200#

A Figura 5.22 mostra a curva da análise térmica para a formulação F₃ que apresenta um percentual de calcita de 5% na granulometria de 200#. Nota-se três regiões de perda de massa, sendo a primeira, por volta de 59,6°C, com 0,77% de perda de massa relacionado à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. A segunda região, por volta de 554°C, com perda de massa de 2,33%, que corresponde a desidroxilação dos argilominerais ilita, caulinita e caulinita na mistura plástica que faz parte dessa formulação, e a terceira região em 760°C, com perda de massa de 2,19%, que corresponde à decomposição da calcita que está presente nessa matéria-prima num percentual de 5% e do talco presente num percentual de 4,5%..

A formulação F₇, apresentado na Figura 5.23, mostra curva da análise termogravimétrica com três regiões de perda de massa, a primeira, por volta de 63°C, com 0,38% de perda de massa relacionado à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. A segunda região, a 550°C, com perda de massa de 1,92%, que corresponde a desidroxilação dos argilominerais dos argilominerais presente nessa formulação e a terceira região em 813°C, com perda de 9,36%, referente à decomposição da calcita(15%) e do talco(5,5%) presentes nessa formulação.

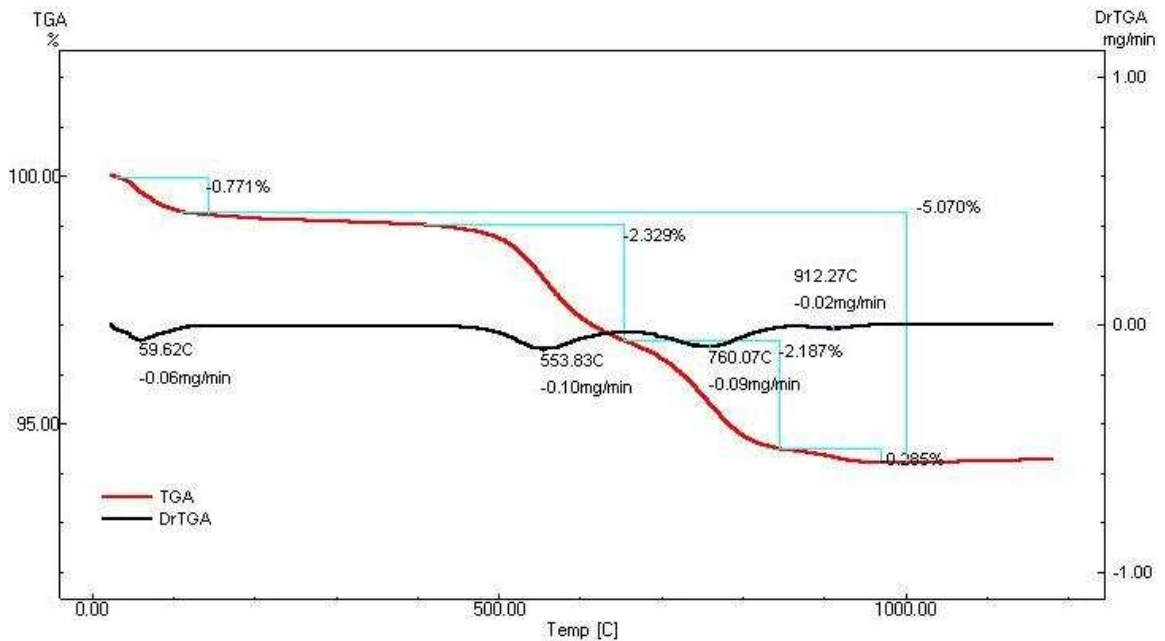


Figura 5.22: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F_3 com calcita na granulometria de 200#

Para a formulação F_{12} a análise termogravimétrica foi apresentada nas três granulometrias de 100#, 200# e 325#. Essa formulação apresenta concentração de calcita em massa de 35%. As curvas termogravimétricas são apresentadas através das Figuras 5.24, 5.25 e 5.26 respectivamente para as formulações com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#. Nas três composições observou-se que existe em comum de três regiões de perda de massa sendo o primeiro ente 60°C e 70°C que corresponde a 0,85%; 0,75% e 0,70% respectivamente para calcita a 100#, 200# e 325#, que estão relacionados à água fisicamente adsorvida na superfície das partículas. Na segunda região entre as temperaturas 450°C e 600°C com perdas de massas de 2,35%, 2,49% e 2,37 respectivamente para calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325# e na terceira região entre as temperaturas de 650°C a 900°C com perdas de massa de 17,78%, 18,77% e 18,17% respectivamente para as formulações com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#.

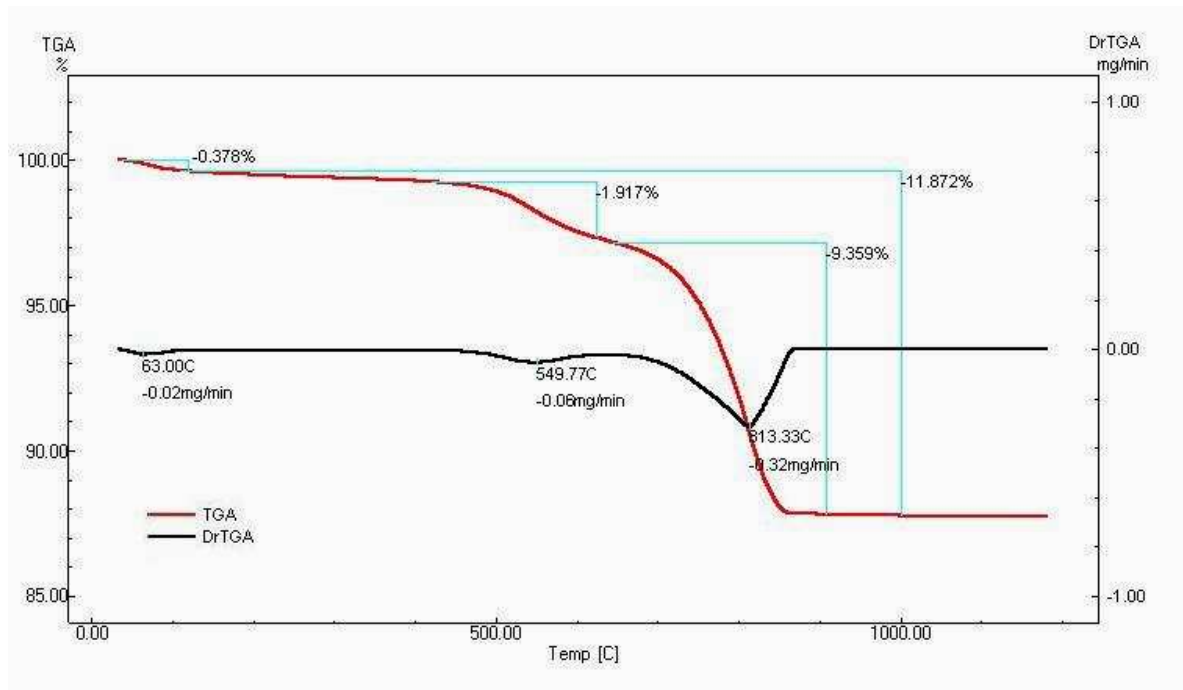


Figura 5.23: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F₇ com calcita na granulometria de 200#

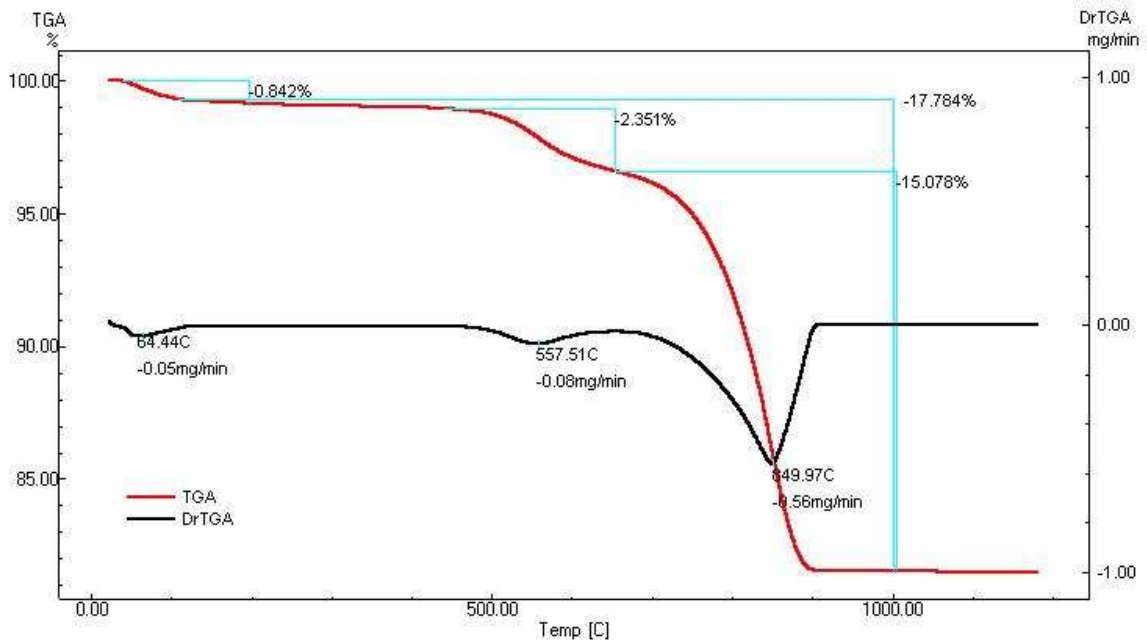


Figura 5.24: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F₁₂ com calcita na granulometria de 100#

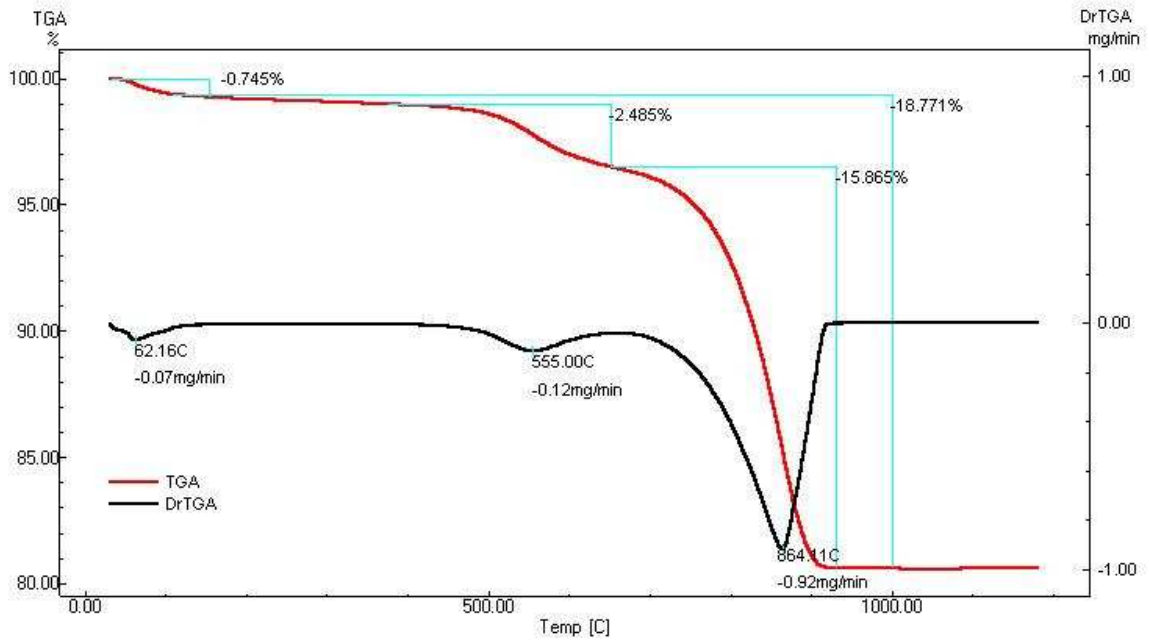


Figura 5.25: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F₁₂ com calcita na granulometria de 200#

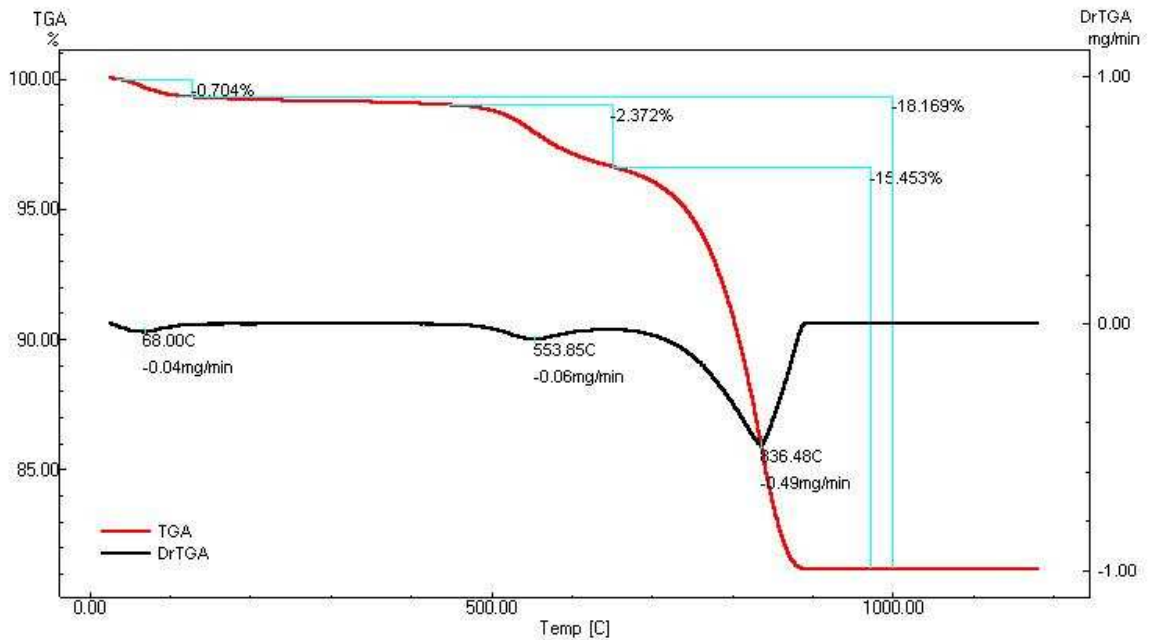


Figura 5.26: Curvas de Análise Termogravimétrica da formulação F₁₂ com calcita na granulometria de 325#

Os valores das perdas de massa das matérias-primas e das formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂ foram comparados aos determinados na perda ao fogo da análise química, conforme apresentado na Tabela 5.6, e observou-se que esses valores são bastante aproximados mostrando que o método de DTG pode ser perfeitamente usado para determinar a perda ao fogo nas análises químicas de matérias-primas para uso cerâmico.

5.3. Caracterização dos Corpos de Provas

5.3.1. Difração de Raios-X

Os resultados dos DRX para a formulação F₇ sinterizada em temperaturas de 940°C a 1180°C são apresentados na Figura 5.27. Para os corpos sinterizados a 940°C observa-se a existência de picos característicos para as fases mineralógicas do quartzo e da calcita, e as demais fases estão na forma amorfa. O quartzo por permanecer inerte e a calcita por ainda não ter ocorrido a total decomposição nesta temperatura.

Durante a sinterização pode-se observar que a medida em que se aumenta a temperatura de sinterização, ocorre diminuição da intensidade dos picos característicos do quartzo, resultado semelhante foi encontrado por **Vieira, 2004, Moreira et al., 2003 e Mothé Filho et al., 2001**, que pode estar reagindo com a guelenita para forma anortita, possivelmente toda guelenita foi convertida para anortita, visto que não apareceram no DRX picos característicos da guelenita. Verifica-se ainda, que a intensidade dos picos característicos da anortita começa aumentar. Durante a sinterização de massas cerâmicas contendo carbonatos, pode ocorrer uma seqüência preferencial de reações, metacaulinita → guelenita → anortita, nesta ordem. Primeiramente, a guelenita é cristalizada, como uma fase intermediária e metaestável, a partir da metacaulinita, proveniente da decomposição dos carbonatos (**Jordán et al, 2001**). Em seguida, a anortita é formada a partir da guelenita que se combina com sílica e alumina provenientes da metacaulinita ou partículas finamente divididas de quartzo remanescente (**Traoré et al., 2003**), conforme demonstra as equações 5.3 e 5.4.

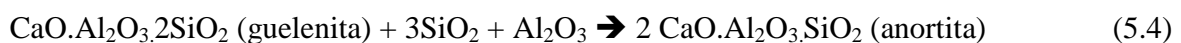
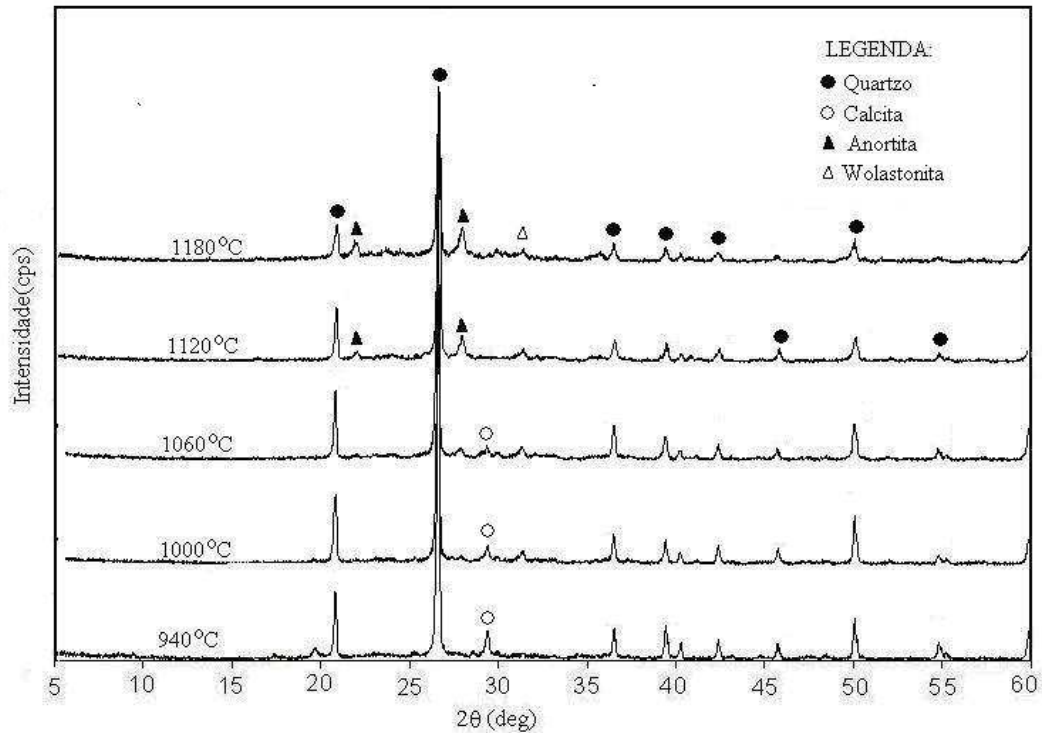


Tabela 5.6: Relação entre perdas de massas por Perda ao Fogo e por DTG.

FORMULACAO	Perda ao Fogo (determ. e teórico)	Perda de Massa (determ. por DTG)	Perda de Massa (diferença)
Argila MC	8,68*	6,15	-2,53
Argila ST	7,25*	6,41	-0,84
Talco	6,67*	6,51	-0,16
Quartzo	0,35*	-0,16	-0,51
Calcita	43,05*	42,83	-0,22
F ₁ - calcita 200#	8,26**	7,41	-0,85
F ₃ - calcita 200#	5,95**	5,07	-0,88
F ₇ - calcita 200#	10,99**	11,87	0,88
F ₁₂ - calcita 200#	18,76**	18,77	0,01
F ₁₂ - calcita 100#	18,76**	17,78	0,98
F ₁₂ - calcita 325#	18,76**	18,17	0,59

* determinado, ** teórico.

**Figura 5.27:** Difratograma de Raios-X para formulação F₇ com Calcita a 200# nas temperaturas de sinterização de 940°C a 1180°C.

Até 1060°C ainda existe um pequeno pica característico da calcita que desaparece completamente na sinterização a 1120°C, visto que nessa temperatura inexistente pico característico desse mineral. Na temperatura de 1120°C também surge a formação de outra fase mineralógica característico da Anortita, que e um aluminossilicato de cálcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Na sinterização a 1180°C não há formação de novas fases apenas a confirmação das fases que começaram a ser formadas a 1120°C.

A Figura 5.28 apresenta o difratograma para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂ sinterizadas a 1120°C. Nesta temperatura, os picos característicos para o quartzo ocorreram, conforme era esperado, em todos os difratogramas. A calcita aparece com picos de baixa intensidade nos difratogramas das formulações F₁ e F₁₂. Na primeira, formulações F₁, por ser a formulação com maior quantidade de talco (7,5%) e argilominerais presentes na mistura plástica que dificulta a decomposição da calcita e a segunda, formulações F₁₂, por ser a que apresenta a maior concentração de calcita, 35%. Nestas duas formulações também ocorre a presença de picos característicos da Wolastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). A Anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ocorre nas formulações F₁, F₇ e F₁₂.

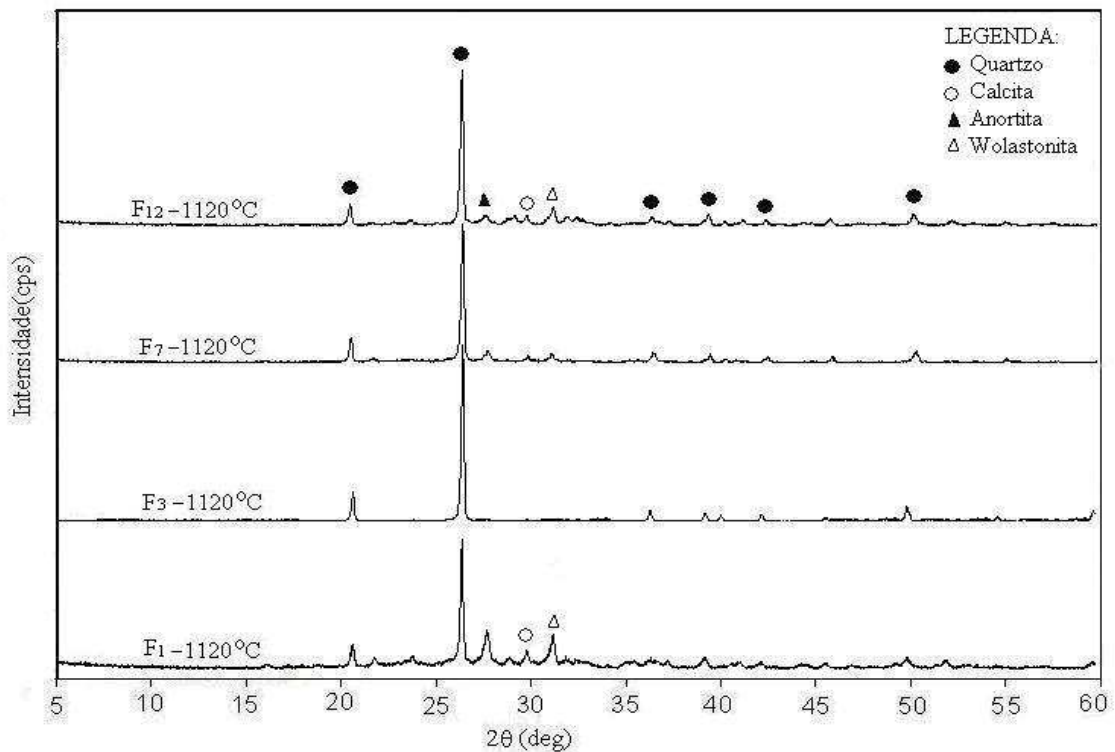


Figura 5.28: Difratograma de Raios-X para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂ sinterizadas a 1120°C com calcita na granulometria de 200#.

A Figura 5.29 apresenta o difratograma para a formulação F₇, que tem 15% de concentração de calcita, porém apresenta-se em três diferentes granulometria 200# e 325#, tendo sido sinterizadas a 1060°C. Observa-se que na granulometria de 200# nesta temperatura a calcita ainda não foi totalmente decomposta, enquanto que na granulometria de 325#, a mais fina, não mais existe pico característico da calcita o que garante que todo o carbonato foi decomposto em CaO com liberação do gás CO₂. Nesta mesma figura pode-se observar que os picos característicos dos argilominerais Caulinita e Montmorilonita, presente na formulação F₇ a 110°C, são totalmente transformados em outras fases cristalinas, como por exemplo a Anortita a 1060°C, ou em materiais amorfos.

Já o quartzo permanece inerte durante todo o processo de sinterização, conforme pode ser constatado pelo difratograma da Figura 5.29, com pouca variação de intensidade devido a transformação de parte desse quartzo, os mais finos, que reagem para formar outras fases cristalinas, como a Anortita e a Wolastonita.

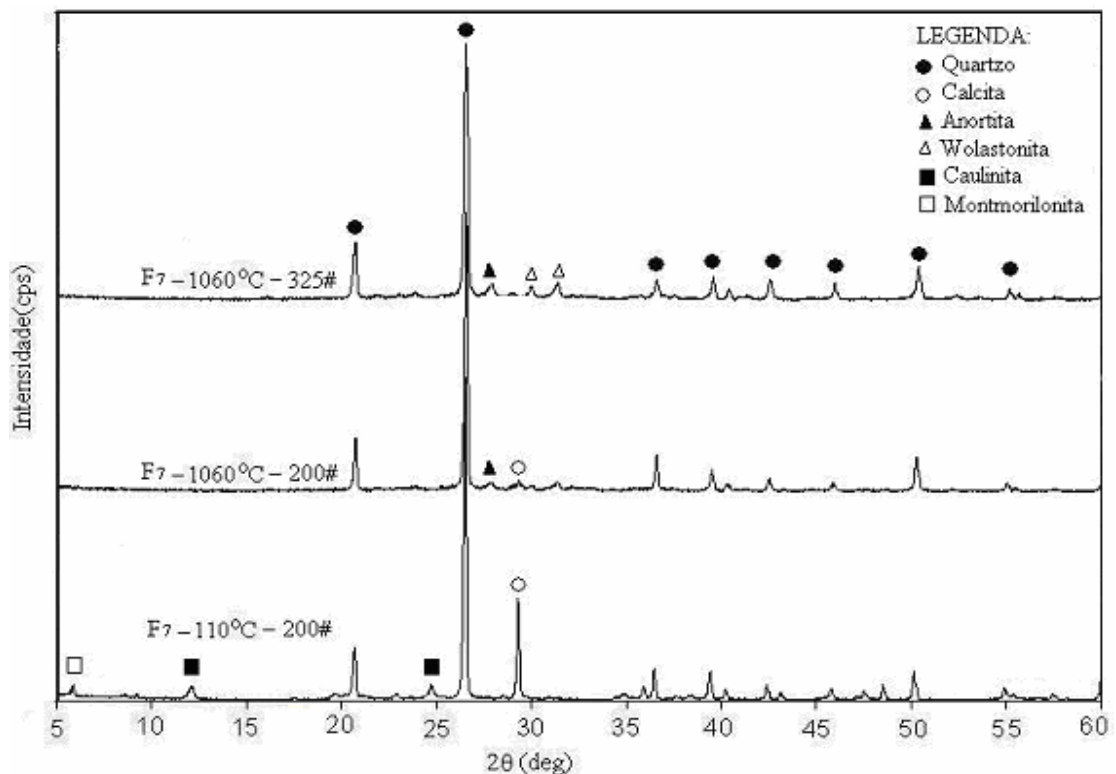


Figura 5.29: Difratograma de Raios-X para a formulações F₇ antes da sinterização(110°C) para calcita a 200# e após sinterizada a 1060°C para calcita a 200# e 325#.

Quando comparamos os difratogramas da formulação F₇ a 200# e 325#, observamos que além da decomposição total da calcita na granulometria 325#, também houve a formação de uma nova fase cristalina, a wollastonita (CaO.SiO₂), que ocorre com maior intensidade na formulação com calcita na granulometria mais fina. Tal fenômeno pode ser explicado pela disponibilidade de CaO, proveniente da decomposição da calcita, que é maior na amostra com calcita na granulometria de 325#. Na formulação F₇ a 200# ocorre pico característico de quartzo, anortita e ainda de calcita, já na formulação F₇ com calcita na granulometria de 325# além dos picos característicos do quartzo e da anortita surgiu um novo elemento cristalino que é a wollastonita e não mais aparece pico característico da calcita, evidenciando que toda a calcita já sofreu decomposição.

5.3.2. Caracterização Microestrutural por MEV

5.3.2.1. Porosidade

O uso da microscopia é importante na correlação entre o crescimento e a morfologia dos cristais e a sua estrutura cristalina em partículas cujas dimensões são da ordem de micros, pelo uso combinado da microscopia e da difração de raios X (Souza Santos e Souza Santos, 1963). Quatro formulações foram escolhidas para o estudo, dando preferência às amostras situadas nos vértices do triaxial e uma formulação do ponto central, conforme a Figura 5.30.

Inicialmente os resultados dos MEV's foram usados para comparar as morfologias para as diferentes formulações a uma mesma temperatura, 1120°C, com calcita na granulometria de 200#, conforme mostram a Figura 5.31. Pode-se constatar, por observação visual, que a formulação F₁₂ foi a que apresentou maior porosidade aberta. Isto ocorre devido a grande quantidade de calcita nesta amostra (35%). Já a formulação F₁, por ter menor percentual de quartzo e baixa concentração de calcita foi a que apresentou aparentemente o menor número de poros. Essa hipótese foi confirmada pelos ensaios cerâmicos, onde os resultados de absorção de água foram de 13,72%, 17,52%, 19,16% e 28,84%, respectivamente para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂.

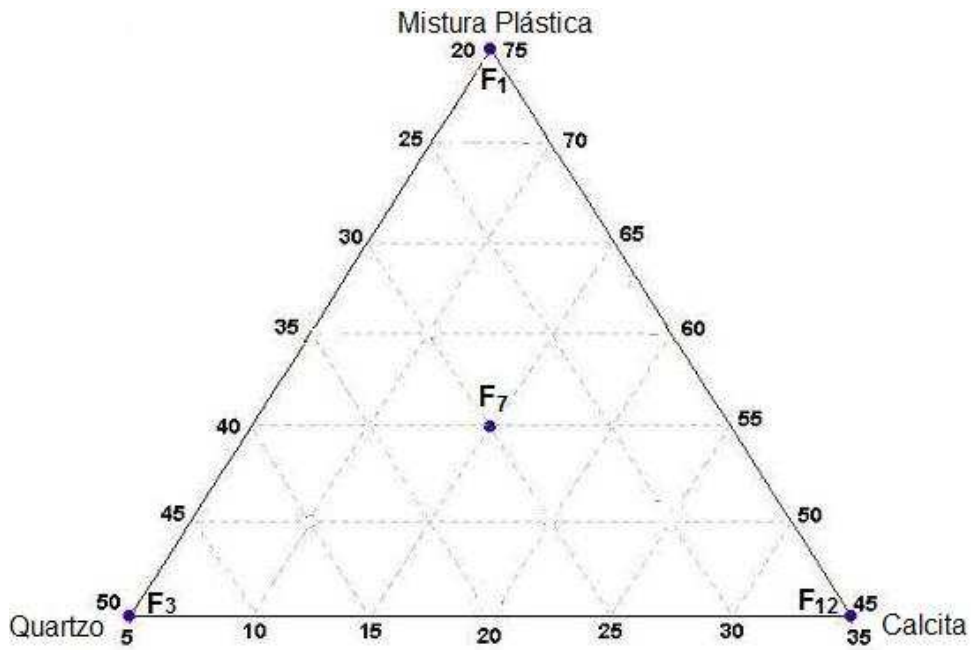


Figura 5.30: Triaxial da Mistura Plástica, do Quartzo e da Calcita.

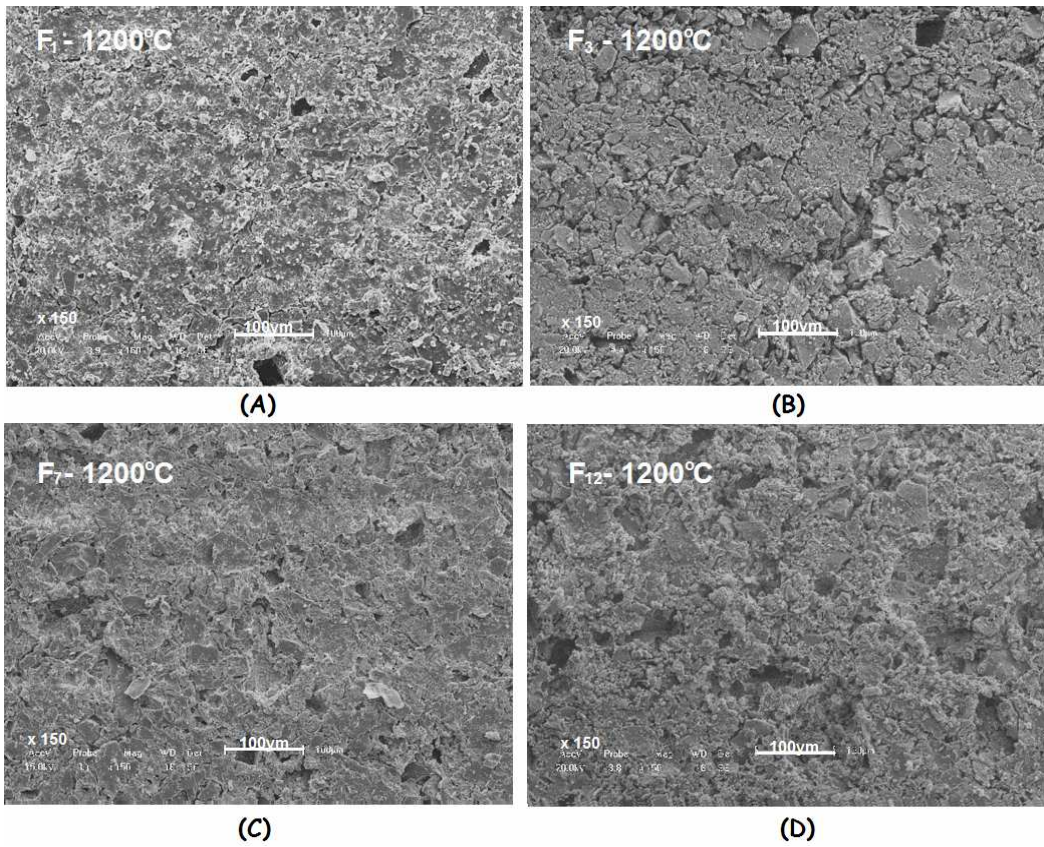


Figura 5.31: Micrografia por MEV de superfície de fratura para as formulações F₁(A), F₃(B), F₇(C) e F₁₂(D) sinterizadas a 1200°C com calcita na granulometria de 200#(x150).

Na Figura 5.31(B) é possível observar grande quantidade de grãos bem preservados, que possivelmente é de quartzo, por ser essa amostra a que apresenta a maior quantidade para esse mineral(50%). Já a formulação F₁, Figura 5.31(A) apresenta na superfície uma aparência de uma massa vítrea fundida, por ser essa amostra a que tem a maior quantidade de fundentes(7,63%) e de talco(7,5%) e de uma menor concentração de quartzo(25%) em relação as demais formulações. O tamanho de poros abertos nas formulações F₁, F₃ e F₇ variam de unidades de micro até aproximadamente 50µm, já a formulação F₁₂ apresenta poros com tamanhos acima de 100µm medidos em algumas direções.

Analisando as imagens relativas à formulação F₇ com calcita a 200#, sinterizadas a 940°C e 1180°C, apresentadas pelas Figuras 5.32(A) e (B), pode-se observar que houve uma forte evolução da sinterização para um delta de temperatura de 240°C(1180-940). A Figura 5.32(A) apresenta uma superfície áspera com grãos de quartzo aparentemente intactos, enquanto que a Figura 5.32(B) apresenta uma superfície sedosa, com brilho vítreo, bem característico do produto da sinterização acima do ponto de amolecimento dos fundentes presente na formulação e da fundição dos grãos mais finos de quartzo. Fica evidente que a sinterização ocorre de forma mais intensa a parti da temperatura de 1120°C, pois nessa temperatura muitos grãos de quartzo permaneciam praticamente inalterados, conforme pode ser observado pelas Figuras 5.33(A) e (B). Esse efeito foi comprovado pelas propriedades dos corpos cerâmicos que será apresentado e discutidos nos próximos itens.

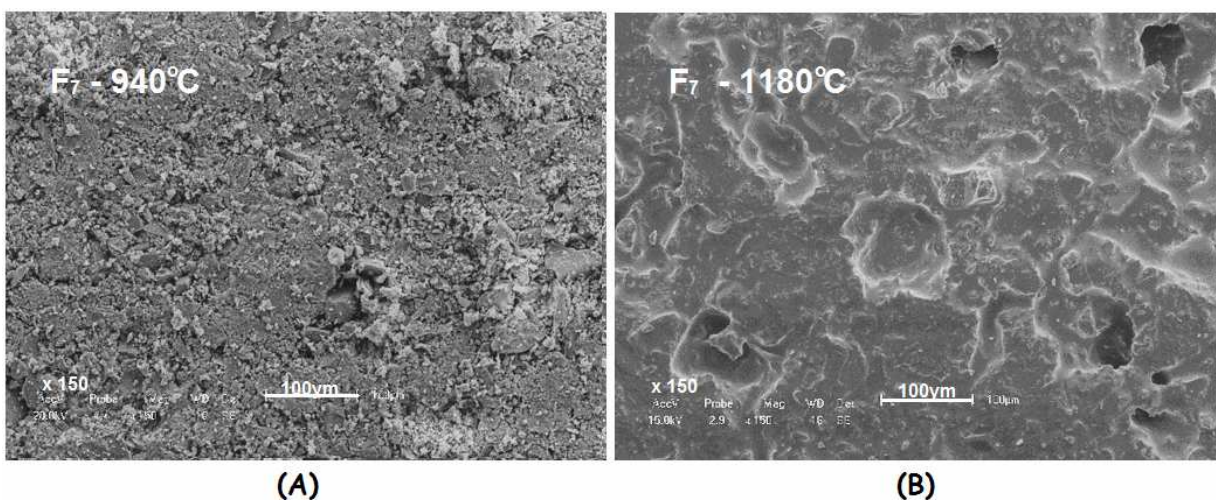


Figura 5.32: Micrografia por MEV da superfície de fratura da formulação F₇ sinterizada a 940°C(A) e 1180°C(B) com calcita na granulometria de 200#.

As Figuras 5.33(A) e 5.33(B) apresentam as imagens de microscopia respectivamente para a formulação F₇ com calcita na granulometria de 100# e 325#. Essa formulação apresenta em sua composição 15% de calcita. Observa-se que para formulação com calcita mais fina, granulometria de 325#, Figura 5.33(B), existe um maior numero de poros, porém com uma distribuição mais homogênea e poros de tamanhos menores, enquanto que a essa mesma formulação com a presença de calcita na granulometria de 100#, Figura 5.33(A), apresentou poros bem maiores com distribuições aleatórias e tamanhos de poros bastante heterogêneos. A granulometria mais fina atua de forma favorável em duas vertentes. A primeira diz respeito à decomposição da calcita que ao gerar CO₂ a partir de partículas mais finas, gera poros menores e mais bem distribuído, o que contribui de forma positiva nas propriedades dos corpos cerâmicos, como a resistência mecânica à flexão. A segunda vertente diz respeito à reatividade das partículas, que por serem mais finas a decomposição ocorre mais rápido com conseqüente formação do CaO que atuará como fundente na sinterização em temperaturas mais elevadas, acima de 1060°C. Segundo **Souza Santos, 1989**, massas cerâmicas com alta porcentagem de fundentes (Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO, Na₂O e K₂O) e também de sílica livre, têm seu ponto de fusão mais alto em comparação às massas de mesma composição química.

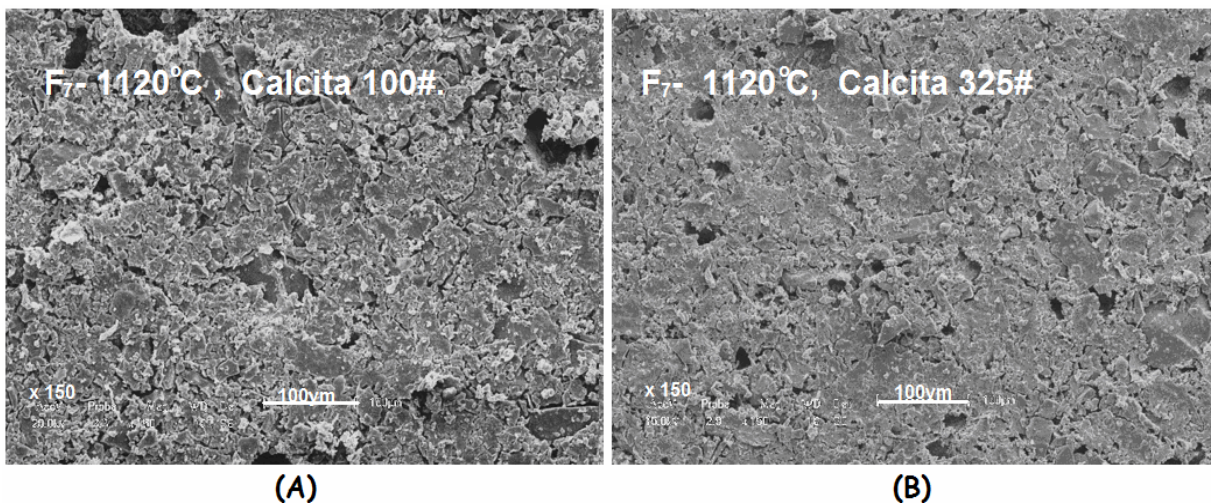


Figura 5.33: Micrografia por MEV da formulação F₇ sinterizada a 1120°C com calcita nas granulometrias de 100#(A) e de 325#(B).

5.3.2.2. Caracterização Mineralógica dos Corpos de Prova

Na identificação de pequenos teores de impurezas minerais, teores da ordem de 1% de minerais usuais em argilas podem não ser identificado por difração de raios X, porém, se tiverem morfologias características, poderão ser identificados por difração eletrônica; da mesma forma teores elevados de haloisita, por exemplo, podem passar despercebido na difração de raios X, no entanto são facilmente identificados por microscopia (**Brindley e Comer, 1956; Brindley, Souza Santos e Souza Santos, 1963**). Para a identificação mineralógica, as amostras após serem sinterizadas foram atacadas quimicamente durante 15min, a 20°C, com uma solução aquosa de HF a 10%. As Figuras 5.34 a 5.39 apresentam as microestruturas da superfície de fratura para as formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂, com calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C, atacadas quimicamente por 15min, a 20°C, com uma solução aquosa de HF a 10%, analisadas sob microscopia eletrônica de varredura e por espectrograma de energia dispersiva - EDS.

Na Figura 5.34, micrografia da formulação F1 com calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C, observa-se uma estrutura formada por grão interligados, caracterizando formação de fase vítrea entre grão de forma indefinida (**Moreira, 2003**), o que indica que a esta temperatura o material evoluiu significativamente no processo de sinterização, onde os espaços vazios entre os grãos foi a fase amorfa removido pelo HF(20%) no processo de tratamento químico. Os pontos A e B nesta mesma figura, 5.34, indicam que estes têm a mesma composição, sendo formado pelos elementos químicos Si, Al, O, Mg e K.

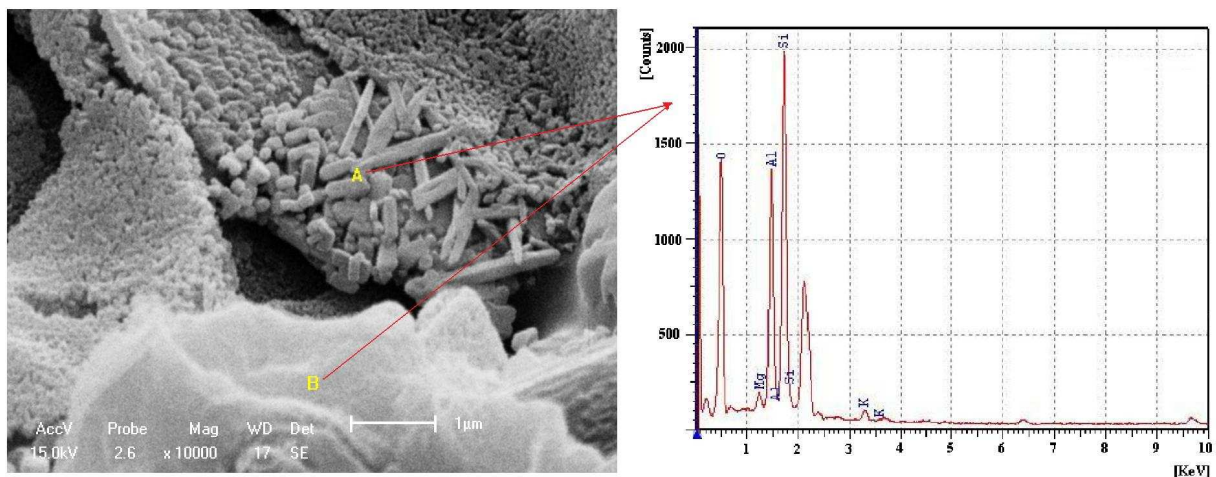


Figura 5.34: Micrografia por MEV(X 10.000) da superfície de fratura para formulação F₁ (calcita a 200#, sinterização a 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, HF a 10%).

A Figura 5.35, micrografia da formulação F₃ com calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C, observa-se uma estrutura formada por grão de quartzo remanescente da formulação inicial envolvidos por pequenos cristais de mulita, apresentado no detalhe pela Figura 5.36, conforme pode ser comprovado na espectrometria de microanálise dos pontos A, B e C que são basicamente composto por silício e oxigênio. Isso ocorre devido a composição dessa formulação, que é a base de quartzo(50%).

A micrografia da formulação F₇ com calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C, pode ser observada pela Figura 5.37 e 5.38. Verifica-se pela Figura 5.37 partícula de quartzo remanescente da massa inicial, conforme a espectrometria de microanálise dos pontos A, B que mostra picos apenas para os elementos químicos Si e O. Nessa mesma figura é evidenciando uma fratura da partícula de quartzo que pode ter ocorrido durante o processo de compactação. A Figura 5.38 mostra grão de quartzo de tamanhos heterogêneos envolvidos por uma matriz de pequenos cristais. A microanálise no quartzo (dos pontos A, B) mostra a presença dos elementos Si e O, já a microanálise da matriz que envolve o quartzo apresenta os seguintes elementos químicos, Si, Al, O, Ca e K. Os elementos Si, Al, O e Ca são componentes da Anortita que já foi constatado pelo DRX mostrado anteriormente.

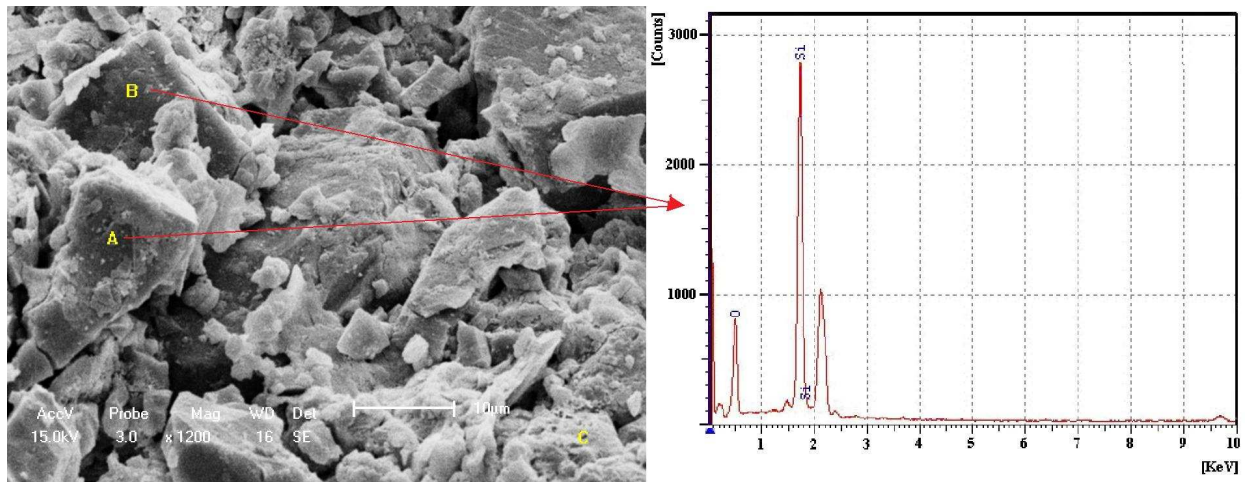


Figura 5.35: Micrografia por MEV(X1.200) da superfície de fratura para formulação F₃ (calcita de 200# e sinterizada a 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%).

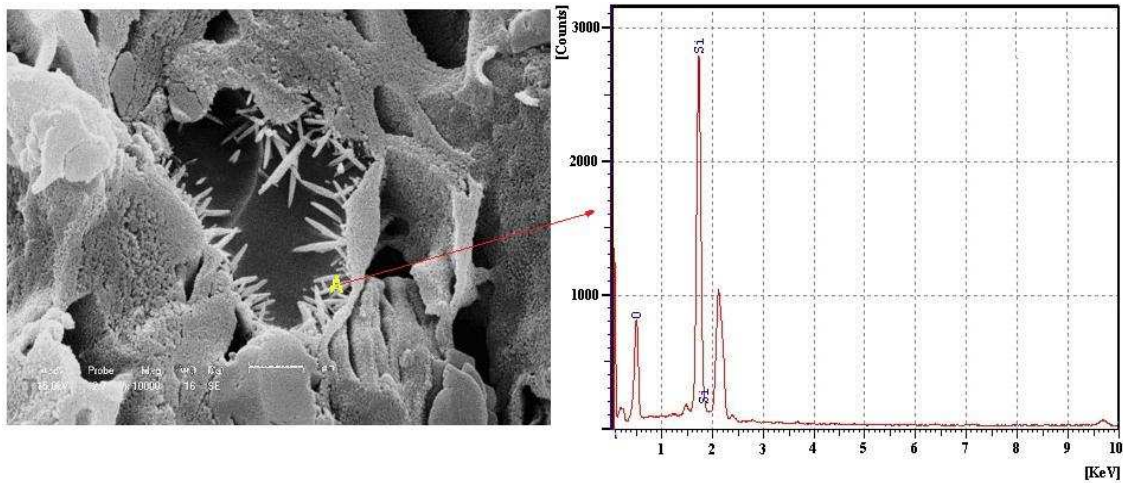


Figura 5.36: Micrografia por MEV(X 10.000) da superfície de fratura para formulação F₃ com Calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C com espectrograma EDS.

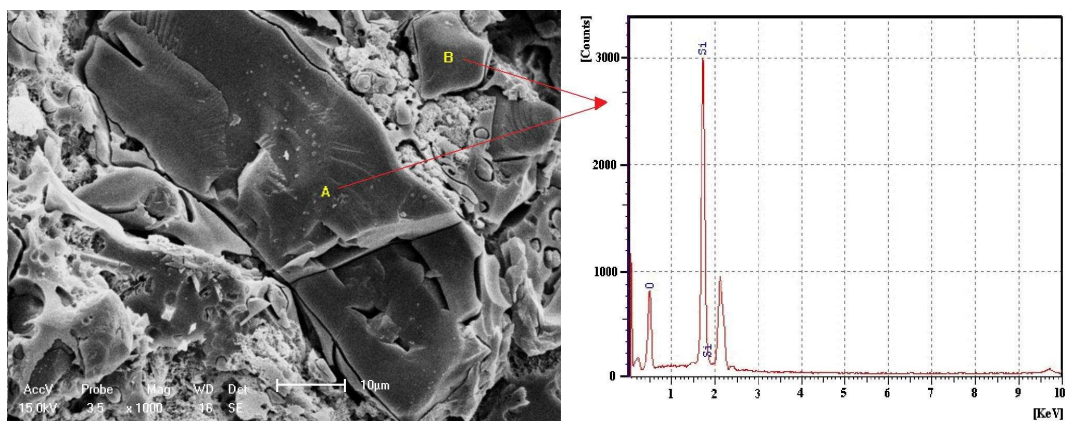


Figura 5.37: Micrografia por MEV(X 1.000) da superfície de fratura para formulação F₇ (calcita de 200#, 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%).

A micrografia da formulação F₁₂ com calcita na granulometria de 200# e sinterizada a 1120°C, Figura 5.39, apresenta cristais com hábitos tabulares envolvidos por cristais menores. Foi constatado por microanálise, EDS, que os cristais tabulares apresenta os elementos químicos Si, O e Ca e traços de K e Mg. Os elementos Si, O e Ca são os componentes da Wolastonita (CaO.SiO_2). Já a matriz de cristais menores apresenta os elementos Si, Al, O e Ca, componentes da Anortita ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), confirmando o DRX.

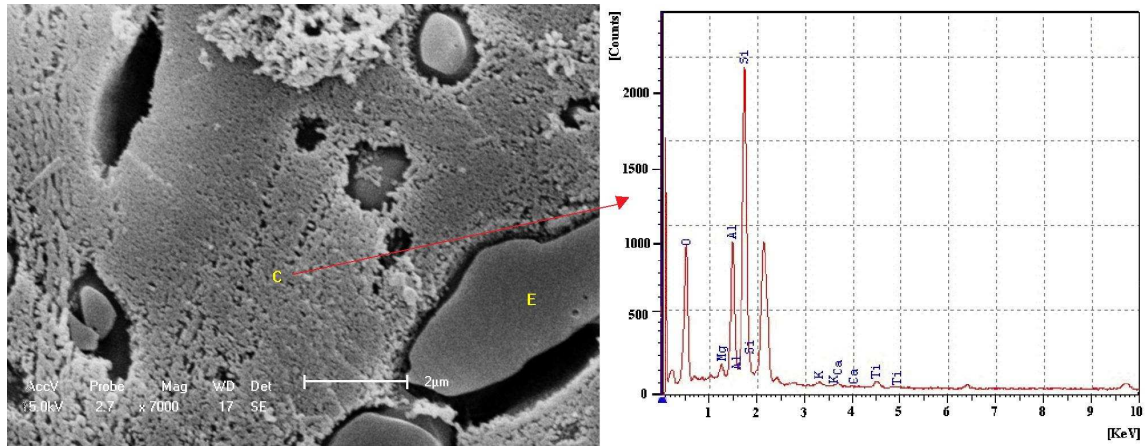


Figura 5.38: Micrografia por MEV(X 7.000) da superfície de fratura para formulação F₇ (calcita de 200#, 1120°C, atacada durante 15min, a 20°C, por HF a 10%).

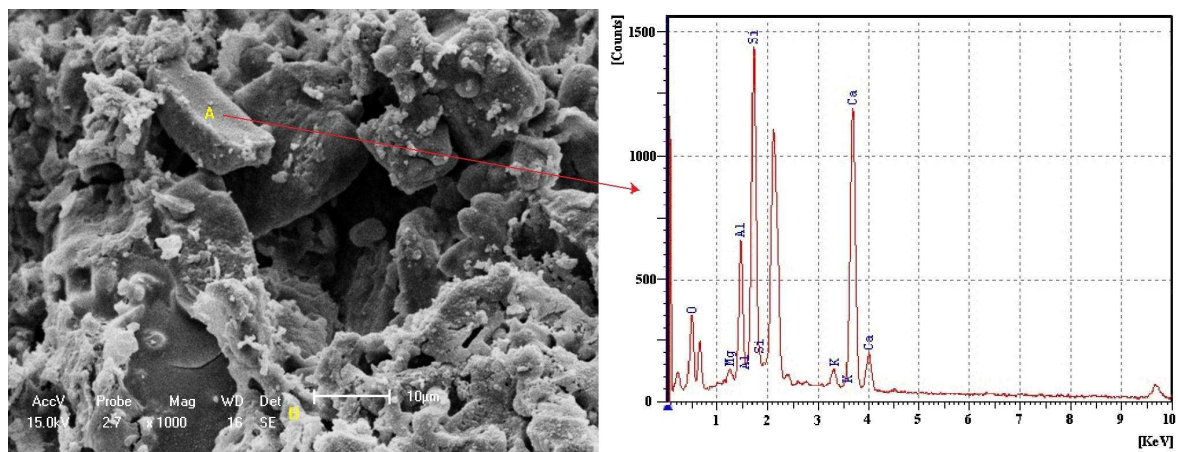


Figura 5.39: Micrografia por MEV da superfície de fratura para formulação F₁₂ (calcita de 200#, sinterização a 1120°C, atacada quimicamente por 15min, a 20°C, HF a 10%, X 1.000).

5.8. Propriedades Cerâmicas

Todas as massas formuladas apresentaram cor variando do creme claro ao cinza esverdeado. A cor creme claro predominou até a temperatura de 1120°C, tornando-se cinza esverdeado na temperatura de 1180°C, conforme Figura 5.40. Elementos em concentração traço podem estar presentes nas massas e provocar a cor. Os elementos de transição apresentam múltiplos estados de valência, o que possibilita variação nas cores com uso de mesmo cátion. Como no caso de obtenção de pigmentos de dióxido de titânio em tons verdes com adição de Cr^{3+}

e em tons de rosa com adição do mesmo íon num estado de oxidação diferenciado (Cr^{6+}), esse comportamento é verificado em outros sistemas contendo íons de transição (**Santos e Ogasawara 2001**). Os resultados dos ensaios cerâmicos são apresentados na Tabela 5.7. De acordo com a literatura (**Escardino, 1993, Galdino et al., 1999**) na etapa de secagem, para evitar problemas de trincas e fissuras localizadas, é conveniente manter as variações dimensionais a valores compreendidos entre 0 e 0,3%. Observa-se que praticamente 100% das formulações atendem a esse critério, com exceção da formulação F_4 que apresentou uma variação de 0,37%. Observa-se que para os resultados de resistência mecânica nos corpos secos a 110°C , as massas formuladas com maiores teores de Quartzo e de Calcita apresentam baixa resistência e chega a inviabilizar o uso de formulações como F_3 e F_{12} , com resistência abaixo de $2,50\text{N/mm}^2$. A principal matéria responsável pela resistência a seco dos corpos cerâmicos é a mistura plástica, que estar presente nessas formulações com apenas 45%, o que justifica a baixa resistência. No caso de monoqueima, os valores de tensão de ruptura a flexão das peças após secagem deverão ser superiores a $2,5\text{MPa}$ para que as peças suportem a etapa de esmaltação (**Oliveira, 2000**).

Os resultados serão discutidos com mais detalhes após o tratamento estatístico dos dados apresentado nos Anexos 01 e 05. Inicialmente através dos resultados do tratamento de mistura, onde será observado a tendência das melhores propriedades cerâmicas dentro do triaxial (Mistura Plástica, Quartzo e Calcita), e na sequência serão analisados pelo tratamento fatorial para os melhores pontos entre as formulações, como também serão analisados os efeitos da granulometria da calcita juntamente com o efeito da temperatura de sinterização.

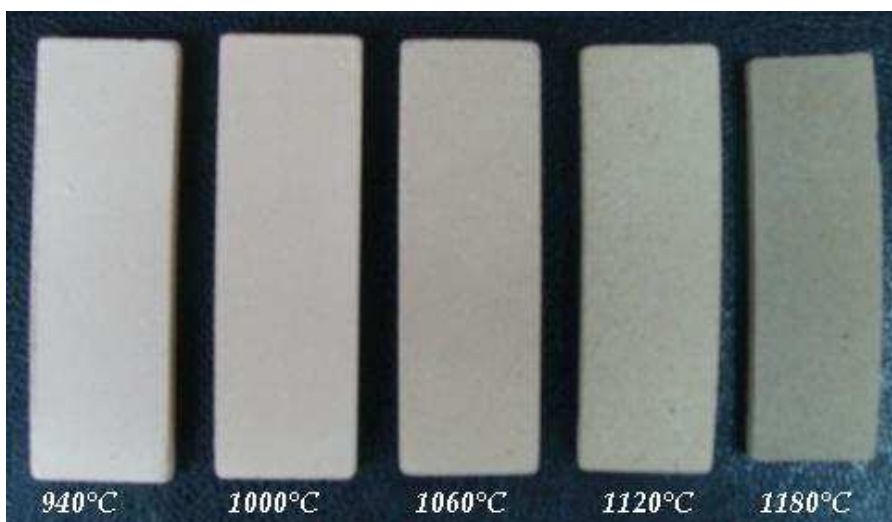


Figura 5.40: Cor dos corpos (formulação F_7) cerâmicos após sinterização entre 940 e 1180°C .

Tabela 5.7: Resultados dos ensaios e cerâmicos das misturas a secas 110°C e sinterizados a 940°C, 1000°C, 1060°C, 1120°C e 1180°C(média de quatro amostras).

Formulações	110°C	940°C	1000°C	1060°C	1120°C	1180°C
Retração Linear(%)						
F ₁	0,31	0,14	0,31	0,72	2,96	6,04
F ₂	0,19	0,04	0,19	0,31	1,82	3,76
F ₃	-0,05	-0,01	-0,05	-0,05	1,34	1,79
F ₄	0,37	0,23	0,37	0,57	2,69	4,79
F ₅	0,07	0,17	0,07	0,12	1,84	4,21
F ₆	-0,08	0,01	-0,08	-0,11	1,16	2,62
F ₇	-0,09	0,17	-0,09	-0,29	1,04	3,16
F ₈	0,02	0,25	0,02	-0,22	1,05	2,58
F ₉	-0,18	0,09	-0,18	-0,50	0,65	2,82
F ₁₀	-0,27	0,01	-0,27	-0,65	0,47	3,43
F ₁₁	-0,22	0,19	-0,22	-0,57	0,30	2,17
F ₁₂	-0,31	0,25	-0,31	-1,13	-0,70	0,58
Absorção de Água(%)						
F ₁	Nd	18,41	18,28	16,33	13,72	2,74
F ₂	Nd	17,62	18,25	16,78	15,58	8,49
F ₃	nd	18,56	18,89	18,17	17,52	13,72
F ₄	nd	17,86	17,60	17,41	14,80	4,05
F ₅	nd	18,43	18,53	18,63	18,28	6,85
F ₆	nd	18,79	18,91	19,63	18,43	11,95
F ₇	nd	18,91	20,22	19,92	19,16	7,89
F ₈	nd	19,08	20,67	20,47	20,63	11,79
F ₉	nd	19,89	22,30	21,60	22,36	11,23
F ₁₀	nd	20,94	22,73	22,19	22,20	11,90
F ₁₁	nd	21,64	23,57	23,42	24,30	10,83
F ₁₂	nd	23,60	27,32	27,87	28,84	17,17
Tensão de Ruptura a Flexão(N/mm² = MPa)						
F ₁	2,65	5,76	6,65	8,86	15,30	24,48
F ₂	2,29	4,30	4,63	4,68	10,24	18,48
F ₃	1,54	3,45	3,10	2,50	8,36	15,07
F ₄	2,51	9,37	8,43	8,48	14,12	19,31
F ₅	2,22	8,43	5,48	4,70	11,37	16,76
F ₆	1,79	7,14	5,52	5,21	9,66	14,68
F ₇	2,19	10,11	8,29	6,34	12,54	17,10
F ₈	2,18	9,81	10,46	8,85	12,93	15,49
F ₉	1,81	10,19	8,50	7,62	10,16	15,56
F ₁₀	1,80	10,33	7,89	7,20	11,65	15,57
F ₁₁	1,60	10,52	8,01	7,23	12,55	15,37
F ₁₂	1,48	8,27	7,39	6,81	12,81	11,23

5.9. Análise Estatística dos Ensaio Cerâmicos

Neste tópico serão analisados os resultados dos ensaios cerâmicos obtidos através do tratamento dos dados pelo planejamento de mistura e pelo planejamento fatorial usando como ferramenta o Soft Statistic. Os resultados referentes a Retração Linear, Absorção de Água e Resistência Mecânica a Flexão são apresentados nas Tabelas I a VI do Anexo-01 e nas Tabelas VII a IX do Anexo-05. Os resultados apresentados na Tabela 5.7 são media das quatro medidas experimentais, apresentadas nos Anexos 01 e 05 e são referentes às formulações que contém calcita na granulometria de 200#.

5.9.1. Análise Pelo Tratamento de Mistura

Os resultados do planejamento de mistura serviram como base para escolha da melhor área a ser estudada no através do planejamento fatorial. Neste último planejamento sendo incrementado uma nova variável denominada de "granulometria da calcita". O Anexo-02 apresenta todos os resultados referentes aos modelos, equações e percentuais de R^2 (percentagem de variação explicada pela regressão), obtidos pelo planejamento de mistura.

O modelo escolhido para representar cada uma das propriedades cerâmicas foi o quadrático. O critério para escolha do modelo teve como base os valores de R^2 , que demonstra o quanto o modelo é representativo, sendo considerado os percentuais de R^2 sempre superiores a 90%. Todos os modelos e seus respectivos R^2 são apresentados no Anexo-02, conforme já mencionado.

As equações que representam a Retração Linear, Absorção de Água e Tenção de Ruptura a Flexão, após tratamento estatístico, para processo de sinterização a 1120°C e modelo quadrático, são respectivamente:

$$RL = 1,320.q - 0,729.c + 3,102.m + 0,657.q.c - 1,363.q.m + 0,007.c.m \quad (5.5)$$

$$AA = 18,515.q + 23,758.c + 18,242.m - 0,537.q.c - 2,549.q.m - 7,434.c.m \quad (5.6)$$

$$TRF = 8,318.q + 12,800.c + 15,224.m + 2,977.q.c - 5,592.q.m - 3,968.c.m \quad (5.7)$$

Onde: q, m e c representam respectivamente os percentuais de Quartzo, Mistura Plástica e Calcita.

As equações apresentadas foram originadas usando o modelo quadrático, visto que apresentou R^2 sempre superior a 0,9. Esses valores foram: 0,9753, 0,9674 e 0,9017 respectivamente para Retração Linear, Absorção de Água e Tensão de Ruptura a Flexão.

A grande vantagem desse modelo é que se podem prever os resultados de ensaios cerâmicos para outras formulações usando-se as Equações 5.5, 5.6 e 5.7. Essas equações são limitadas às matérias primas apresentadas nesta tese e aos procedimentos aqui desenvolvidos. Tal limitação deve-se ao fato de que matérias primas como argilas, que dependendo de sua natureza, apresentam grandes variações de propriedades, e também variam com forme as variáveis do processo, como pressão de compactação, taxa de aquecimento e patamares de sinterização que interferem de forma significativa nas propriedades finais dos produtos cerâmicos. Portanto, essas equações podem prever propriedades como RL(%), AA(%) e TRF(N/mm²) para processos onde a pressão de compactação e a curva de sinterização sejam conforme descritos no planejamento experimental desta tese.

Vejamos um exemplo de como determinar as propriedades cerâmicas usando-se as equações apresentadas. Para uma formulação contendo 20% de Quartzo, 10% de Calcita e 70% de Mistura Plástica, quais os resultados esperados para a RL(%), a AA(%) e para a TRF(N/mm²)?

Substituindo-se os percentuais das matérias-primas na equação 5.5 determina-se a Retração Linear:

$$RL(\%) = 1,32 \times 0,2 - 0,729 \times 0,1 + 3,102 \times 0,7 + 0,657 \times 0,2 \times 0,1 - 1,363 \times 0,2 \times 0,7 + 0,007 \times 0,1 \times 0,7$$

$$RL(\%) = 2,19\%$$

Usando o mesmo procedimento para Absorção de Água e Tensão de Ruptura a Flexão respectivamente para as equações 5.6 e 5.7, obtém-se:

$$AA(\%) = 17,69\%;$$

$$TRF(N/mm^2) = 12,60(N/mm^2).$$

Os resultados dos gráficos ternários, superfície de resposta, obtidos do planejamento de mistura são apresentados no Anexo-03. A figura 5.41 apresenta os resultados gráficos (ternários com curvas de iso-respostas) onde mostra a evolução da Retração Linear com o a sintetização das massas formuladas. Pode-se observar que todas as massas apresentam baixa retração, em alguns casos apresentam até um pouco de expansão, isso devido a matérias-primas como o talco, presente na mistura plástica, e a calcita que segundo a literatura (Cava, et al., 2001) o CaO, produto da decomposição da calcita, reage com quartzo de pequeno tamanho, e essa reação associada à escassez de fase vítrea nessa faixa de temperatura ($1120^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$), irá conferir aos corpos cerâmicos uma elevada porosidade e um coeficiente de dilatação térmico elevado, resultando em produtos com relação linear negativo (expansão).

A expansão ocorre para a temperatura de sinterização de 940°C , apenas para a formulação F_1 , que contem 5% de calcita e 55% de quartzo, conforme Figura 5.41(A). Já na temperatura de sinterização de 1000°C , como mostra a Figura 5.41(B), as formulações F_3 , F_6 e F_7 apresentaram retrações nulas, e as formulações F_9 , F_{10} , F_{11} e F_{12} apresentaram expansão. A 1060°C , Figura 5.41(C), houve expansão desde a formulação F_6 até a formulação F_{12} . Nesta temperatura de sinterização a formulação F_3 apresentou retração linear próxima de zero.

A Figura 5.42 apresenta os resultados dos efeitos das matérias-primas para a Retração Linear pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C . O Anexo-04 apresenta todos os gráficos de pareto estudado nesta tese. Nesta temperatura de sinterização, conforme Figura 5.42, observa-se que a mistura plástica é a que apresenta maior contribuição para o aumento da retração linear (+28,8), enquanto que a calcita (-21,7) apresenta a segunda maior contribuição mais no sentido contrario ao da mistura plástica, contribuindo com a redução da retração linear.

Quando se aumenta a temperatura de sinterização, observa-se que as maiores retrações tendem a desloca-se na direção da mistura plástica, o que pode ser justificado pela maior quantidade de fundente na mistura plástica entre os constituintes do triaxial. A retração linear na temperatura de sinterização de 1120°C , Figura 5.41(D) observa-se que a formulação F_{11} apresenta retração próxima de zero, o que contribui de forma positiva para o controle nos processos industriais. Já a formulação F_{12} , nessa mesma temperatura, apresenta uma pequena expansão. Justifica-se pela grande concentração de calcita presente nessa formulação que provoca o efeito de expansão, conforme pode ser observado na Figura 5.42 que mostra os efeitos das matérias-primas na temperatura de 1120°C .

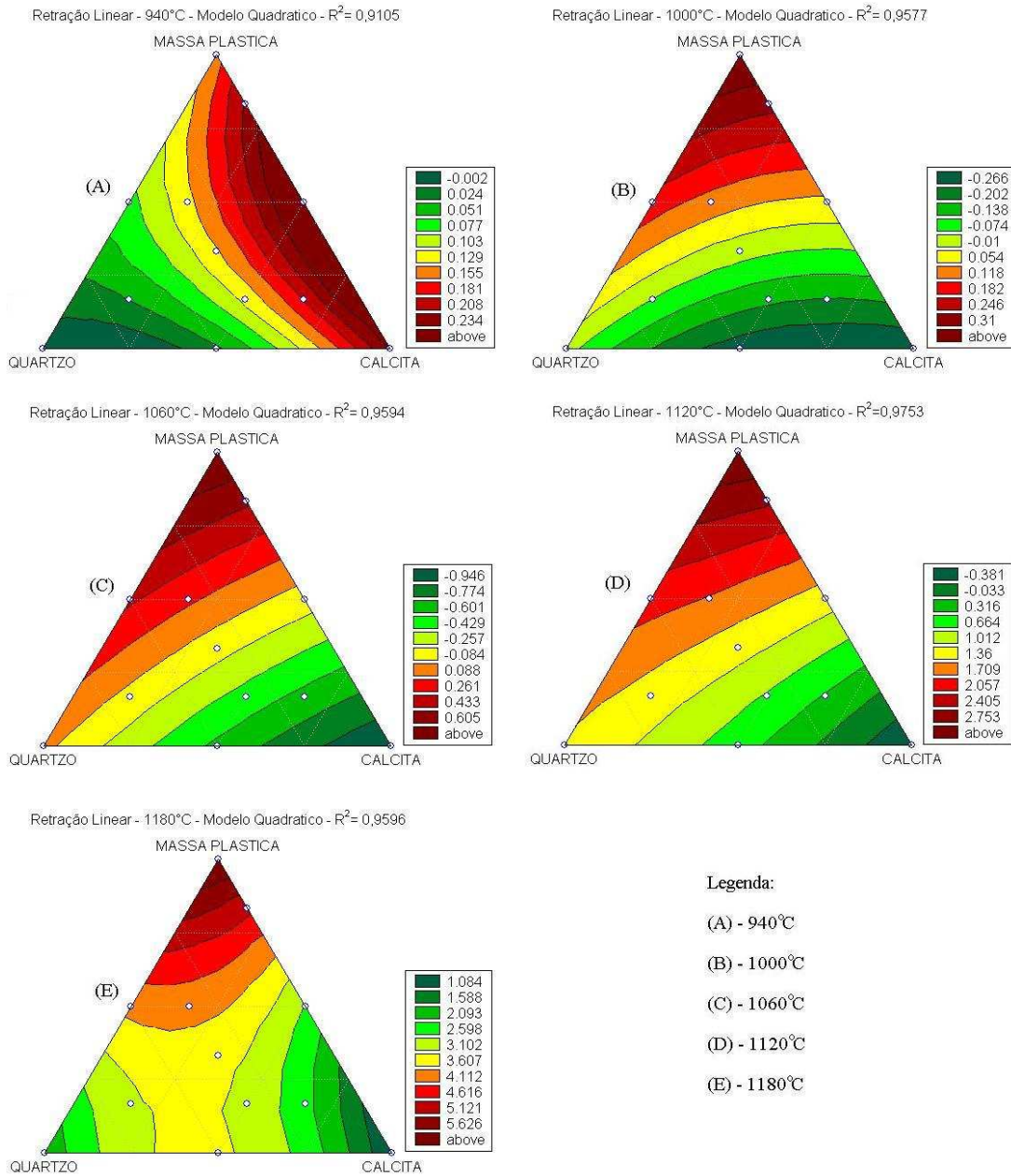


Figura 5.41: Superfície de resposta para a Retração Linear – Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E).

Os fornos industriais apresentam dificuldades em manter a uniformidade de temperatura, o que exige do produto cerâmico um comportamento com taxa de retração muito baixa. Por essa condição é importante o desenvolvimento de massas cerâmicas que apresente baixa taxa de retração linear.

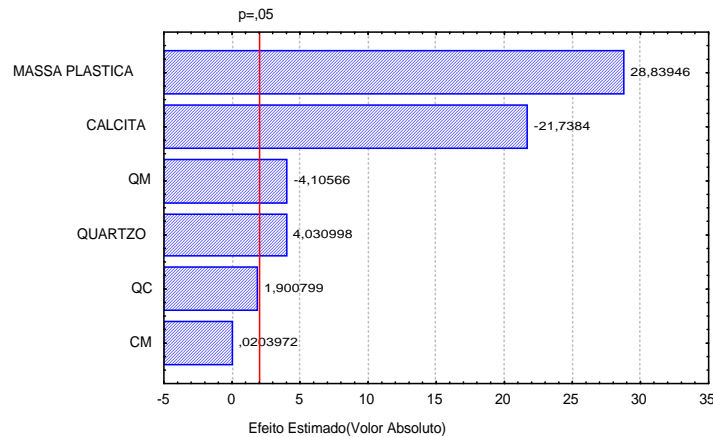


Figura 5.42: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Retração Linear pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C

Entre as temperaturas de sinterização de 1120°C a 1180°C ocorre uma elevada taxa de retração. Isto ocorre pelo fato de parte dos óxidos presente nas amostras estarem atuando como fundentes, provocando a retração. O efeito nas formulações com maiores concentrações de quartzo é menor, tal efeito, segundo a literatura (**Birch e Hall, 1949**) é devido a quantidade de sílica livre que é maior nessas amostras e que causa redução não somente da plasticidade, como também leva a uma baixa retração linear. A retração linear entre 1120°C a 1180°C também pode ser mais bem entendida quando comparamos os efeitos da calcita na sinterização a 1120°C e a 1180°C. Na sinterização a 1120°C a calcita apresenta um efeito de redução da retração(-21,7) enquanto que na temperatura de sinterização de 1180°C atua como fundente contribuindo para um aumento de retração linear, com efeito positivo(+4,0).

Na sinterização a 1180°C o segundo maior efeito das matérias-primas na retração linear é o da interação quartzo/calcita e o terceiro maior é o do quartzo, enquanto que a calcita apresenta o quinto maior efeito significativo, conforme pode ser observado pela Figura 5.43. O objetivo na verdade é obter peças com mesmo tamanho, ou pelo menos com tamanhos dentro das especificações das normas. A dificuldade no controle de tamanho dos produtos está mais associada à taxa de variação da retração em um dado intervalo de temperatura de sinterização do que a retração medidas em uma dada temperatura. Por exemplo: uma formulação F_x que apresenta uma retração de 5,15% a 1100°C e de 5,25 a 1150°C, tem portanto uma taxa de 0,10%/50°C, e uma outra formulação F_y que apresenta 1,15% a 1100°C e 2,25% a 1150°C, sendo a taxa de 1,00%/50°C. Neste caso a formulação que apresenta menor dificuldade para o controle de processo é a formulação F_x , pois apesar da alta retração apresentou a menor taxa de retração.

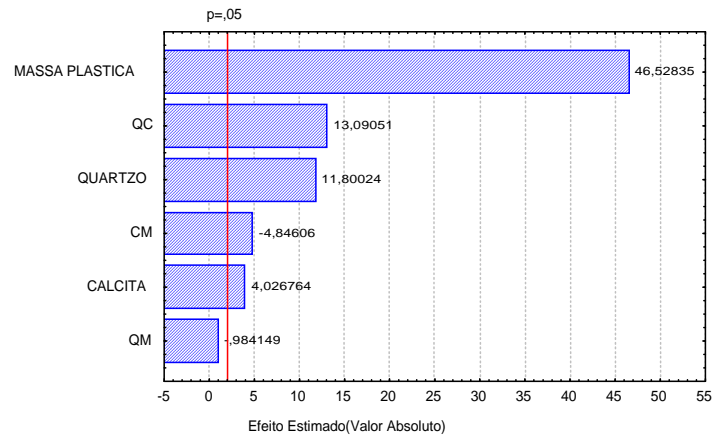


Figura 5.43: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Retração Linear pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1180°C.

Os resultados do planejamento de mistura para a absorção de água são mostrados pela Figura 5.44. As formulações com maiores percentuais de calcita são as que apresentam maiores absorções. O comportamento da absorção de água nas formulações entre as temperaturas de sinterização de 940°C a 1060°C varia pouco, enquanto que de 1060°C a 1180°C ocorre uma variação intensa. Este fenômeno pode ser justificado devido principalmente a presença da calcita que nas temperaturas iniciais (940°C a 1060°C) atua na massa cerâmica, pela decomposição, liberando CO_2 e criando poros, e aumentando teoricamente a porosidade, que só não acontece devido à atuação dos fundentes que se contrapõe ao processo da calcita e atua eliminando os poros. Nas temperaturas finais, 1120°C e 1180°C, o CaO , produto da decomposição da calcita, atua como fundente, somando-se a outros fundentes como K_2O e Na_2O , que juntos diminuem bruscamente a absorção de água.

Este fenômeno também pode ser justificado pelos efeitos das matérias-primas, conforme ilustra pelo gráfico de pareto na Figura 5.45. Nessa figura pode-se observar que a calcita apresenta maior contribuição para a absorção de água e o quartzo apresenta a segunda maior contribuição. Naturalmente, as formulações com maiores concentrações de calcita, pela eliminação do CO_2 , produto de sua decomposição, possuem produtos com as maiores porosidades.

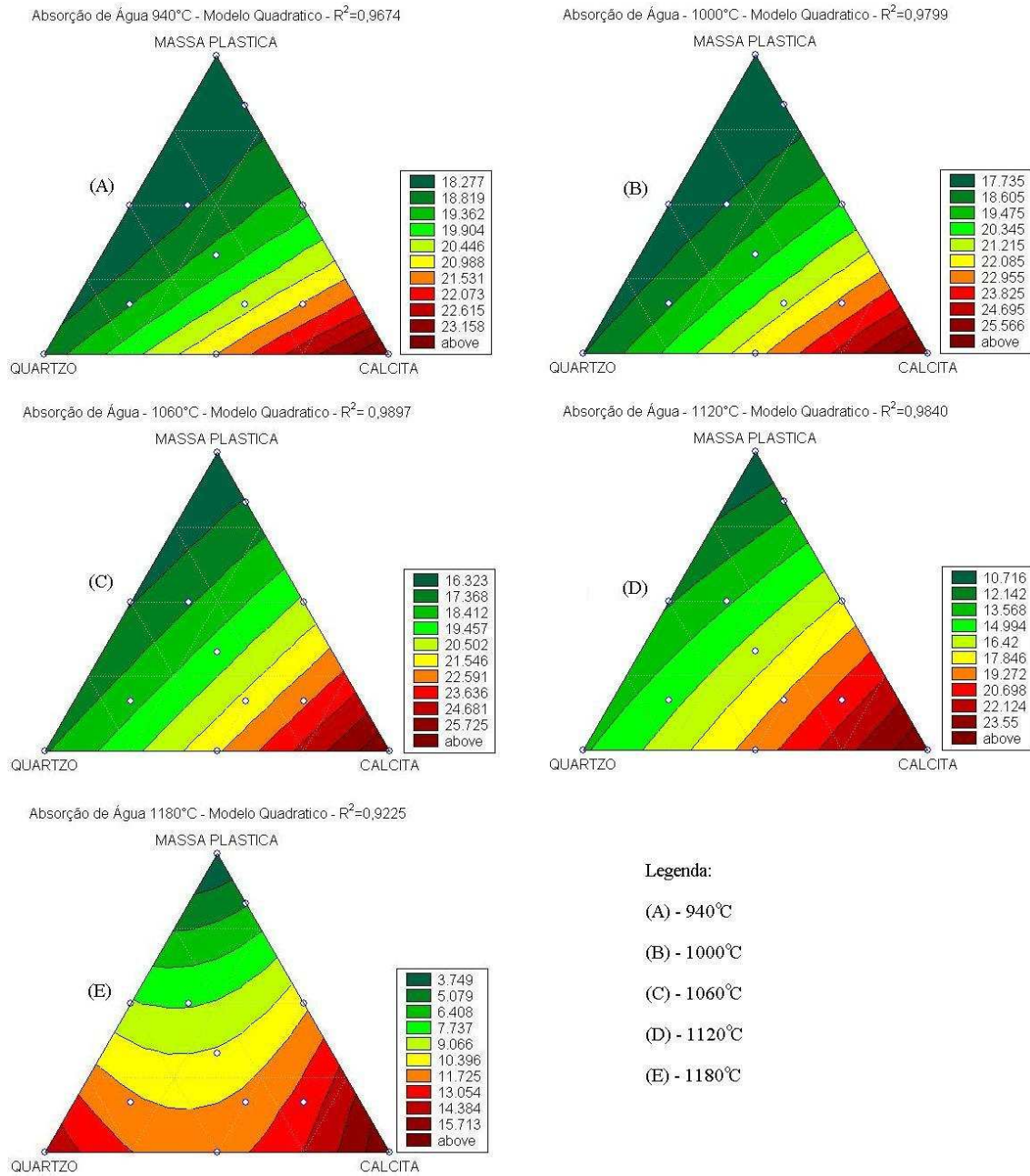


Figura 5.44: Absorção de Água - Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E).

O aumento na temperatura de sinterização provoca um efeito de redução da absorção de água de forma diferenciada em cada região do triaxial, conforme mostrou a Figura 5.44. Na região rica em mistura plástica, que apresenta constituintes com maior número de fundentes, o efeito da temperatura provoca uma alta taxa de redução da absorção, como por exemplo, a

formulação F₁ que apresenta absorção de água de 18,28% a 940°C, Figura 5.44(A) para 3,75% a 1180°C, Figura 5.44(D), devido ao efeito dos fundentes. No entanto para massas formuladas com maior quantidade de calcita, como por exemplo, a formulação F₁₂, observa-se que a absorção inicialmente aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, variando de 23,16% a 940°C, Figura 5.44(A), para 25,73% a 1060°C, Figura 5.44(C), depois inicia-se o processo de redução, chegando a uma absorção de 15,71% a 1180°C. Isto ocorre porque para as temperaturas menores apenas houve a saída do CO₂ da decomposição da calcita dando origem às porosidades, e em temperaturas maiores, como por exemplo, 1120°C e 1180°C os fundentes já começaram a fazer efeito, inclusive o CaO produto da calcita, reduzindo no entanto a porosidade e conseqüentemente a absorção de água. De acordo com as especificações das normas técnicas (**ABNT - NBR 13818 / ISO 13006**), as peças cerâmicas sinterizadas para revestimento poroso (BIII) devem apresentar AA > 10%. Por esse critério, todas as formulações para as temperaturas de sinterização de 1060°C e 1120°C atendem, já na temperatura de 1180°C apenas as formulações com maiores concentrações de quartzo e calcita, F₃ e de F₆ a F₁₂, apresentam porosidade dentro das especificações (A>10%).

Os resultados do planejamento de mistura para a tensão de ruptura a flexão, são mostrados pela Figura 5.46. De acordo com as especificações das normas técnicas (**ABNT-NBR 13818 / ISO 13006**) a resistência mecânica para revestimento poroso deve atingir valores superiores ou iguais a 15MPa.

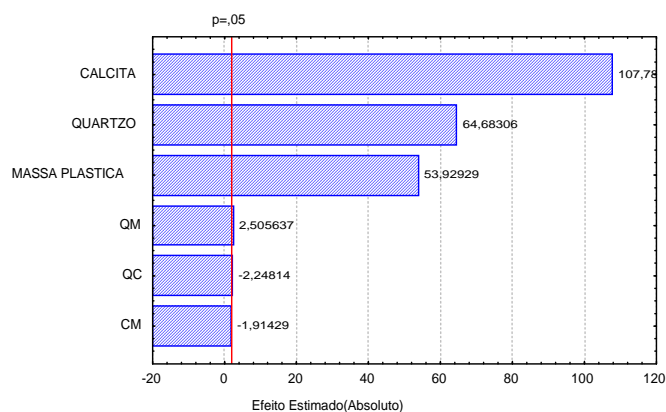


Figura 5.45: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Absorção de Água pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C.

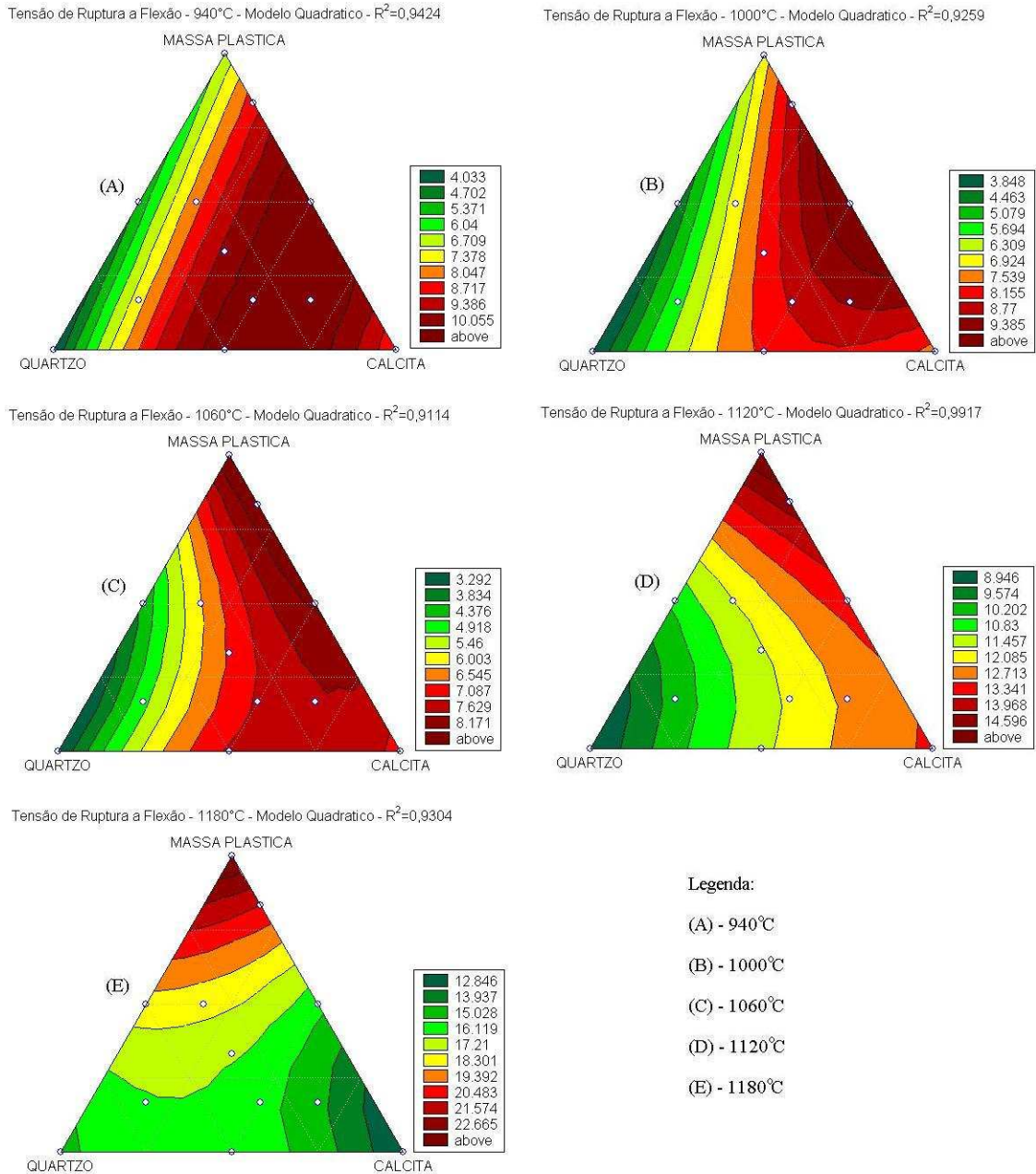


Figura 5.46: Tensão Ruptura à Flexão - Modelo Quadrático para as temperaturas de sinterização de: 940°C(A), 1000°C(B), 1060°C(C), 1120°C(D) e 1180°C(E).

Os resultados para as peças cerâmicas sinterizadas nas temperaturas de 940°C a 1060°C apresentaram valores de resistência mecânica sempre inferiores a 15MPa. Já as formulações sinterizadas na temperatura de 1120°C apresentaram regiões com valores superiores a 15MPa, conforme pode ser observado através da Figura 5.46(D). Nessa temperatura de sinterização a região próxima à formulação F_1 apresenta valores na faixa de 15MPa, todo o restante da figura

ternária apresenta valores de resistência mecânica inferiores a esse valor. Na temperatura de sinterização de 1180°C a região próxima à formulação F₁₂ apresenta valores de resistência mecânica inferiores a 15MPa, todo o restante das regiões do triaxial apresentam resistências igual ou superior a esse valor.

As Figuras 5.47 e 5.48 apresentam respectivamente os gráficos de pareto com os efeitos das matérias-primas para a resistência mecânica a flexão nas temperaturas de sinterização de 1120°C e 1180°C. Conforme as figuras a mistura plástica é a que apresenta o maior efeito sobre a resistência mecânica. Esse fenômeno pode ser explicado pelo percentual de materiais fundentes (Feldspato) presente na mistura plástica que é composta pelas matérias-primas Argila MC(60%), Argila ST(30%) e Talco(10%). A Argila MC apresenta um percentual teórico de feldspato de 6,94% e a Argila ST apresenta um percentual de 3,48%, conforme foi mostrado pela Tabela 5.1.

Na temperatura de sinterização de 1120°C, conforme Figura 5.47, a mistura plástica apresenta o maior efeito sobre a resistência mecânica, seguida pela calcita e em terceiro pelo quartzo. Os efeitos das interações combinadas (mistura plástica/quartzo e mistura plástica/calcita) entre as matérias-primas apresentam efeitos baixo, porem negativo para a resistência mecânica. Já na sinterização a 1180°C, Figura 5.48, a massa plástica também apresentou o maior efeito e a calcita e o quartzo apresentaram efeitos aproximados.

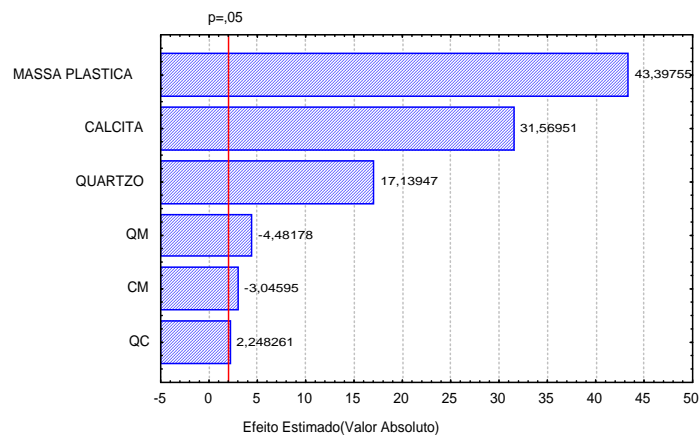


Figura 5.47: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Resistência Mecânica a Flexão pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1120°C.

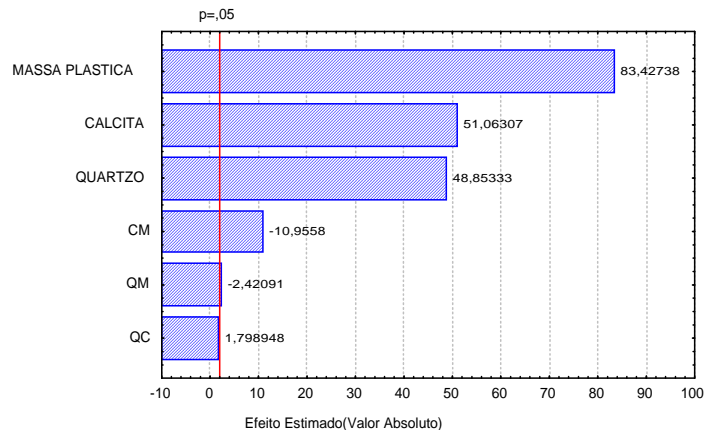


Figura 5.48: Pareto dos efeitos das matérias-primas para a Resistência Mecânica a Flexão pelo modelo quadrático para a temperatura de sinterização de 1180°C.

5.9.2. Análise Fatorial

As formulações escolhidas para o estudo pelo Planejamento Fatorial foram definidas com base nos resultados do Planejamento de Mistura, onde os pontos escolhidos devem estar próximos ou dentro dos parâmetros tecnológicos definidos pelas normas técnicas (**NBR 13818 / ISO 13006**). As formulações com valores fora das especificadas pela norma tem à possibilidade de enquadramento com a introdução de outras variáveis, como a granulometria da calcita, que podem melhorar as propriedades do produto cerâmico. A granulometria do carbonato calcita, variou em três diferentes distribuições granulométrica. O critério para definir as melhores formulações foram as seguintes: Menor taxa de Retração Linear, com a finalidade de proporcionar o melhor controle dimensional dos produtos, Absorção de Água superior a 10% e Tensão de Ruptura a Flexão superior ou igual a 12N/mm², para ser enquadrado como produto poroso (BIII), segundo as normas (**NBR 13818 / ISO 13006**).

Os pontos selecionados são apresentados na Figura 5.49. As retas destacadas no triaxial dessa Figura apresentam três retas, onde cada uma delas corresponde a uma das massas ou matéria prima constante e a variação das outras duas matérias primas e/ou massa. A reta correspondente às formulações F₅ e F₄ apresenta percentual de calcita constante com variação de quartzo e mistura plástica, a reta formada por F₅ e F₈, apresenta mistura plástica constante e variação de quartzo e calcita, já a reta representada pelas formulações F₅, F₇ e F₉, apresenta quartzo constante e variação de calcita e mistura plástica.

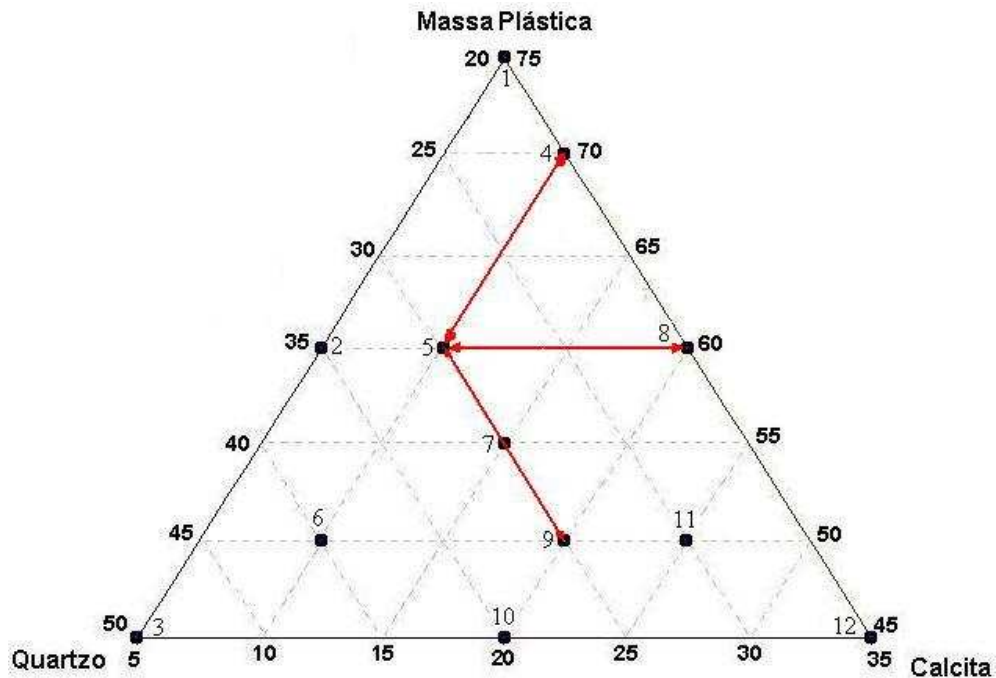


Figura 5.49: Triaxial com a região escolhida para estudo pelo planejamento fatorial.

5.9.2.1. Análise Fatorial para F_4 e F_5

Na análise fatorial entre as formulações F_4 e F_5 a concentração de calcita permanece constante e igual a 10% ao longo da linha que liga as duas formulações, conforme Figura 5.49. A formulação F_4 apresenta um percentual de 10% a mais de mistura plástica e 10% a menos de quartzo em relação a formulação F_5 .

Os resultados foram obtidos usando o pacote computacional *Basic Statistic*, versão 5.1, para tratamento dos resultados usando planejamento fatorial, conforme já apresenta no Capítulo-4 (Planejamento Experimental). As formulações foram codificadas de -1 e +1, respectivamente para as formulações F_5 e F_4 . As tabelas com os dados de entradas e os resultados são apresentadas no Anexo-05 e as figuras com os resultados das superfícies de respostas são apresentados no Anexo-06.

A Figura 5.50(A) mostra a variação da retração linear para as formulações F_4 e F_5 com calcita na granulometria de 200# para as temperaturas entre 940°C e 1180°C. Para maiores temperaturas maiores são as retrações, logicamente. A retração é ligeiramente maior na região da formulação F_4 , que pode ser justificado por essa formulação apresentar 10% a menos de quartzo e 10% a mais de mistura plástica em relação à formulação F_5 . Já a Figura 5.50(B) apresenta a variação da retração linear para as formulações F_4 e F_5 sinterizadas na temperatura de 1120°C com calcita nas granulometrias de 100#(-1), 200#(0) e 325#(+1). Verifica-se que tanto a formulação F_4 quanto a F_5 apresentam um incremento pequeno de retração com a variação da granulometria da calcita e que ocorre uma leve tendência de diminuição da retração para massas com calcita na granulometria mais fina (325#).

A Figura 5.51(A) mostra a variação da absorção de água para as formulações F_4 e F_5 com calcita na granulometria de 100# e a Figura 5.51(B) para a calcita na granulometria de 325# para temperaturas de sinterização entre 940°C e 1180°C. Observa-se que a absorção de água é levemente maior para as formulação com calcita na granulometria mais fina, provavelmente o número de poros conectáveis para formulações com calcita fina seja maior que as formulações com calcita na granulometria mais grossa.

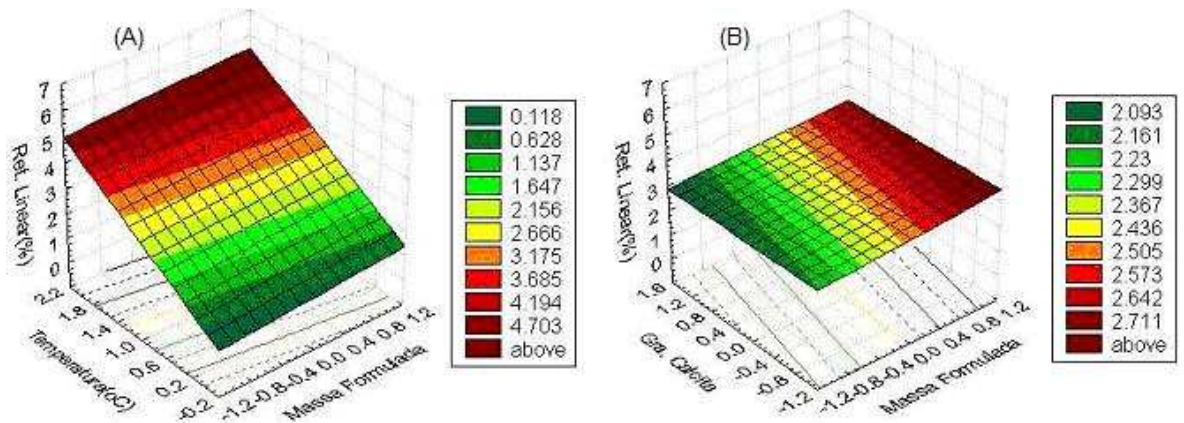


Figura 5.50: Superfícies de respostas para a Retração Linear(%) com as formulações $F_4(+1)$ e $F_5(-1)$ e as temperaturas de sinterização com calcita na granulometria de 200#(A) e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B).

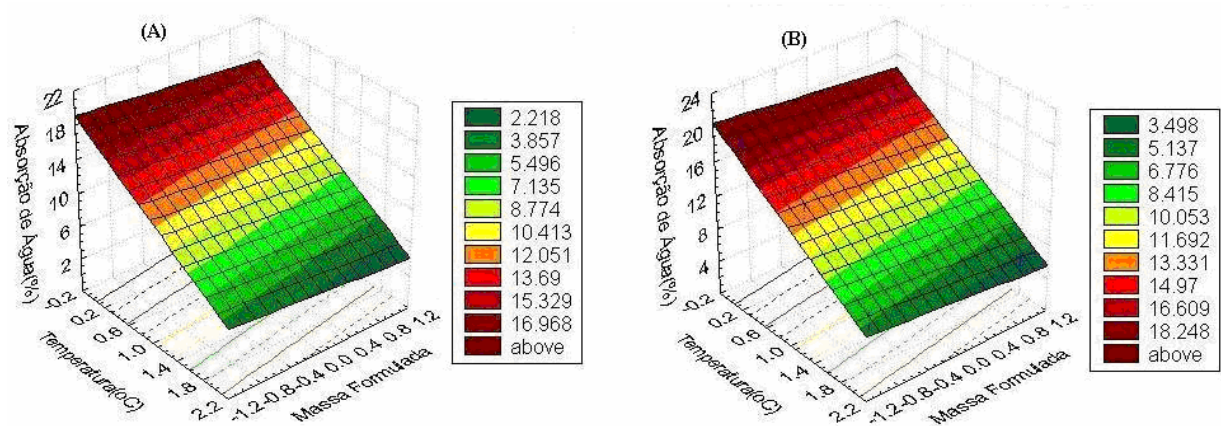
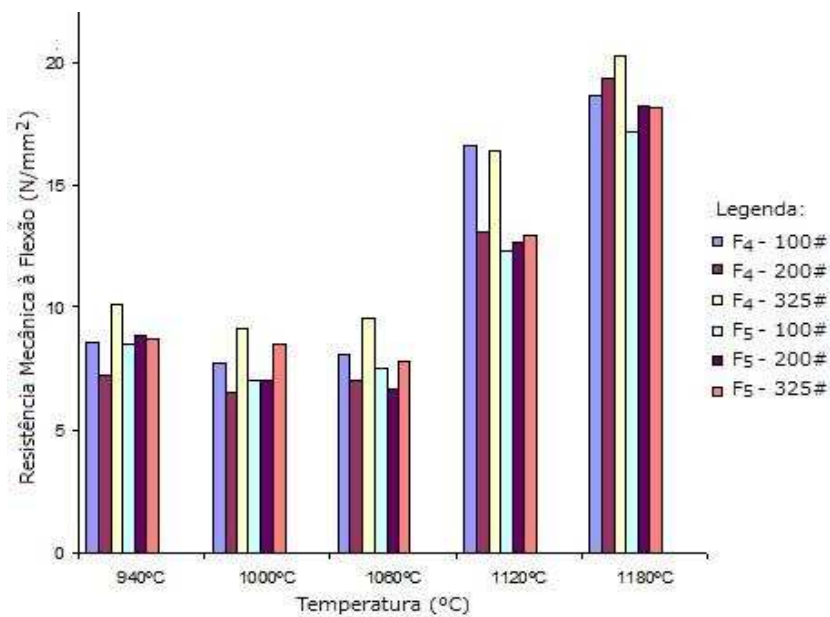


Figura 5.51: Superfícies de respostas para a AA(%) com as temperaturas de sinterização versus formulações F₄(+1) e F₅(-1) com a calcita na granulometria de 100#(A) e 325#(B).

Os resultados de superfície de resposta para a resistência mecânica à flexão não foi significativo, não houve uma tendência lógica que relacionasse as formulações com a granulometria do carbonato e as temperaturas de sinterização. Os resultados de resistência para a análise fatorial são apresentados no Anexo – 05 e são resumidos na Tabela 5.8 (resultado da média de quatro ensaios). A Figura 5.52 mostra a relação da retração linear com a granulometria da calcita e a temperatura de sinterização. Na temperatura de sinterização entre 940°C e 1060°C, para as formulações F₄ e F₅, houve um leve decréscimo da resistência mecânica, já na sinterização entre 1060 e 1180°C houve um forte crescimento da resistência mecânica à flexão. O decréscimo da resistência entre 940°C e 1060°C pode ser explicado pela decomposição da calcita presente nessas formulações, F₄ e F₅, que está presente com 10% em massa de calcita em ambas as formulações. Já nas temperaturas de sinterização de 1060°C a 1180°C o CaO, produto da decomposição da calcita, atua juntamente com outros fundentes aumentando fortemente a resistência mecânica, conforme mostra a Figura 5.52. Comportamento semelhante pode ser observado pela Figura 5.53 para as formulações F₇, F₈ e F₉, também devido ao carbonato calcita que compõe 15% em massa para a formulação F₇ e 20% para as formulações F₈ e F₉. Não foi constatado efeito da granulometria da calcita sobre a resistência mecânica dos corpos cerâmicos, não houve uma seqüência lógica de crescimento ou decréscimo da resistência com a mudança da granulometria, conforme pode ser observado pelas Figuras 5.52 e 5.53 e é confirmado pela Figura 5.54, onde apresenta os gráficos da resistência com a temperatura de sinterização para F₇ com calcita a 100#, 200# e 325#.

Tabela 5.8: Resistência mecânica a flexão para diferentes temperaturas, massa formulada e calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#.

Temperatura(°C)	Granulometria	Formulações				
		F ₄	F ₅	F ₇	F ₈	F ₉
940°C	100#	8,54	8,51	8,50	10,04	9,99
	200#	7,24	8,85	8,68	9,91	10,04
	325#	10,13	8,73	9,19	9,76	10,57
1000°C	100#	7,76	7,03	7,80	9,41	9,51
	200#	6,53	7,03	6,83	9,34	9,64
	325#	9,19	8,51	8,35	9,60	10,15
1060°C	100#	8,08	7,53	7,12	7,75	8,54
	200#	7,03	6,69	5,98	7,02	8,32
	325#	9,61	7,79	8,35	7,83	9,29
1120°C	100#	13,61	12,36	11,21	12,88	11,84
	200#	13,11	12,64	11,08	12,61	11,64
	325#	16,39	12,90	12,77	12,64	12,52
1180°C	100#	18,65	17,20	15,47	16,73	14,85
	200#	19,35	18,22	15,91	16,34	15,46
	325#	20,28	18,16	17,59	16,43	16,36

**Figura 5.52:** Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para as formulações F₄ e F₅ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#.

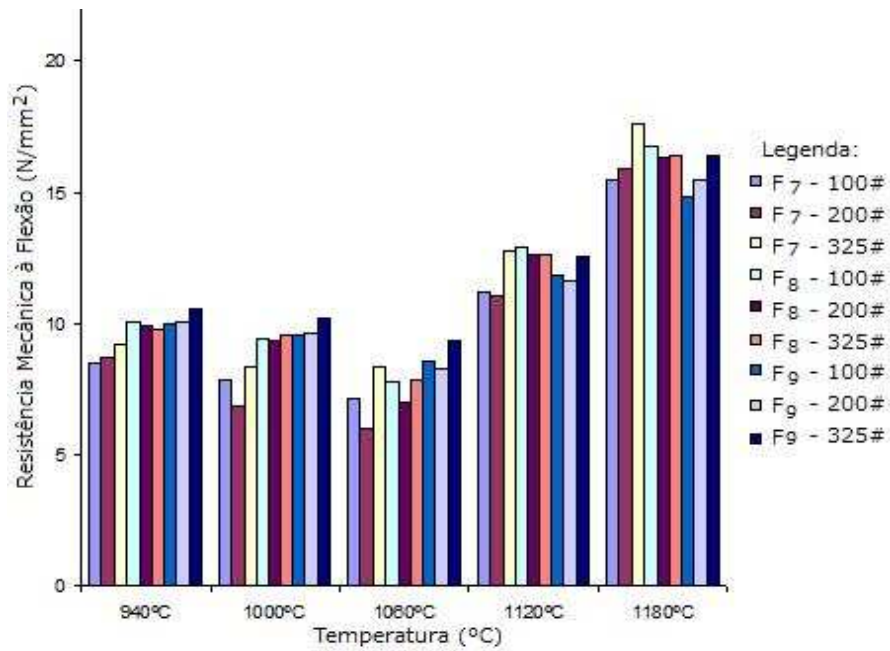


Figura 5.53: Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para as formulações F₇, F₈ e F₉ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#.

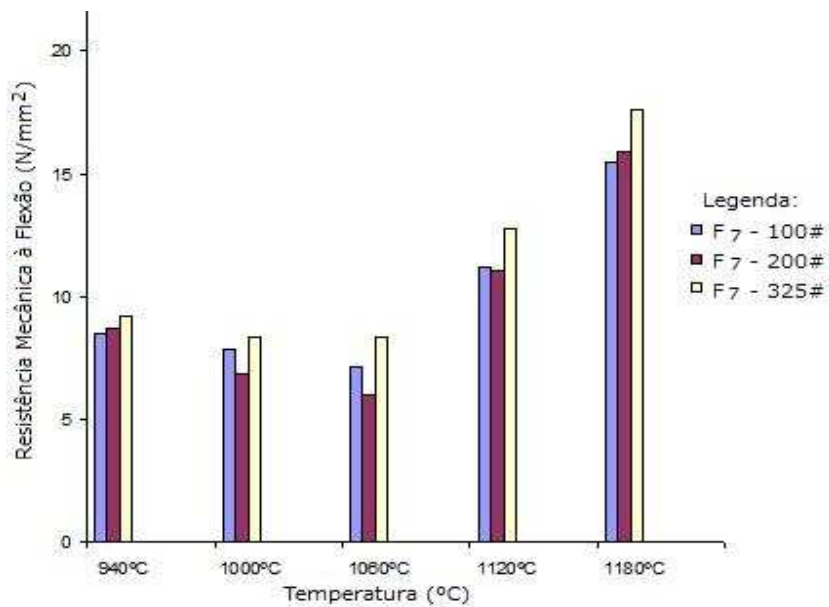


Figura 5.54: Mostra a variação da resistência mecânica com a temperatura de sinterização para a formulação F₇ com calcita nas granulometrias de 100#, 200# e 325#.

5.9.2.2. Análise Fatorial com as Formulações F₅ e F₈

Na análise fatorial entre as formulações F₅ e F₈ a mistura plástica permanece constante e igual a 60% ao longo da linha que liga as formulações F₅ e F₈. Fazendo um comparativo dessas formulações observa-se que a formulação F₅ apresenta 30% em massa de quartzo e 10% do carbonato calcita, enquanto que a formulação F₈ apresenta 20% calcita e 20% de quartzo. Desta forma a formulação F₅ apresenta 10% mais de quartzo e 10% a menos de calcita em relação à formulação F₈. Os resultados foram obtidos usando o pacote computacional *Basic Statistic*, versão 5.1, para tratamento dos resultados usando planejamento fatorial, conforme já discutido no Capítulo-4 (Planejamento Experimental). As formulações foram codificadas de -1 e +1, respectivamente para as formulações F₅ e F₈. As tabelas com os dados de entradas e os resultados são apresentadas no Anexo-05 e as figuras com os resultados das superfícies de respostas são apresentados no Anexo-06.

A Figura 5.55(A) mostra a variação da retração linear para as formulações F₈ e F₅ com calcita na granulometria de 200# para as temperaturas de sinterização entre 940°C e 1180°C e a Figura 5.55(B) para a variação da granulometria da calcita na sinterização a 1120°C.

A retração é ligeiramente maior na região da formulação F₅ em relação à formulação F₈. Isso se deve principalmente a diferença de calcita entre as formulações, onde a formulação F₈ apresentar 10% a mais de calcita em relação à formulação F₅, que segundo a literatura (Cava, et al., 2001) o CaO, produto da decomposição da calcita, reage com quartzo de pequeno tamanho, e essa reação associada à escassez de fase vítrea nessa faixa de temperatura (1120°C +/- 30°C), irá conferir aos corpos cerâmicos uma elevada porosidade e um coeficiente de dilatação térmico elevado, contribuindo para a diminuição da retração. Em ambas as formulações quanto mais fina for a granulometria da calcita maior será a retração linear, conforme a Figura 5.55(B). A diferença de retração entre as duas formulações tem o mesmo comportamento em qualquer granulometria. Sempre a retração é menor na formulação com maior quantidade de calcita, conforme já justificado. Para a granulometria de 100#(-1), grossa, a retração linear da formulação F₅ é aproximadamente 1,7% enquanto a da formulação F₈, que apresenta 10% a mais de calcita, é de aproximadamente 1,2%, já para as formulações com calcita na granulometria de 325#(+1), fina, a formulação F₅ apresenta uma retração de aproximadamente 2,6% e a formulação F₈ de aproximada 2,3%. A Figura 5.56(A) mostra a variação da absorção de água para as formulações F₅ e F₈ com calcita na granulometria de 100# e a Figura 5.56(B) para a calcita na granulometria

de 325# para temperaturas de sinterização entre 940°C e 1180°C. Observa-se forte semelhança entre as superfícies de resposta para as duas figuras, isso significa não houve mudança significativa da absorção com a granulometria da calcita. A formulação F₈, que tem 10% a mais de calcita em relação à formulação F₅, apresenta sempre maior absorção de água.

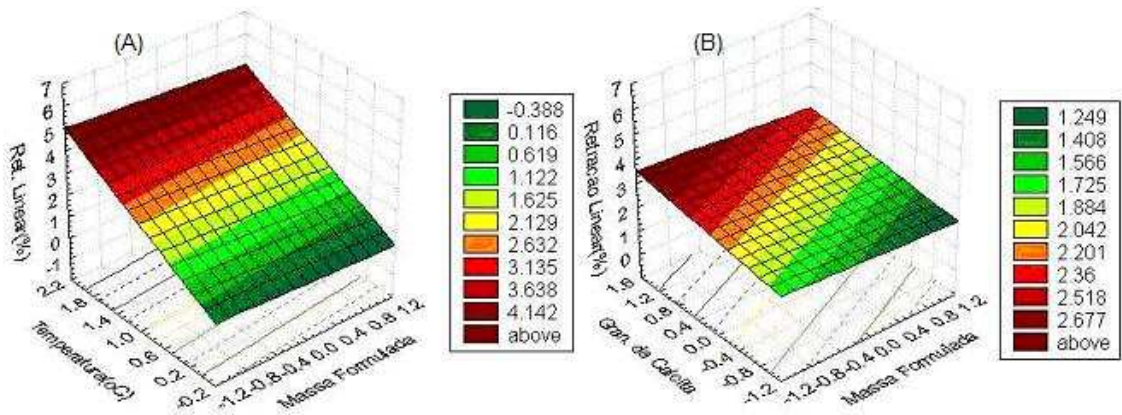


Figura 5.55: Superfícies de respostas para a variação da Retração Linear(%) com as formulações F₈(+1) e F₅(-1) versus temperaturas de sinterização para calcita na granulometria de 200#(A) e a variação das formulações versus granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B).

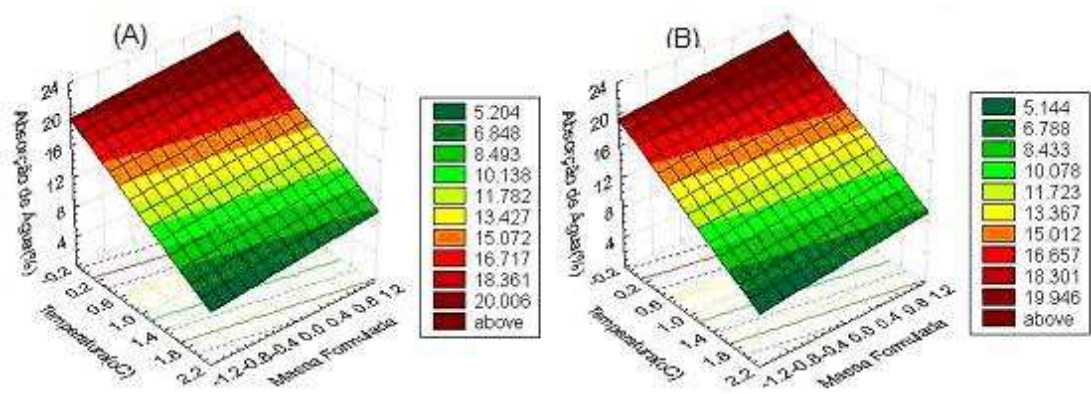


Figura 5.56: Superfícies de respostas para a Absorção de Água(%) com as temperaturas de sinterização pras formulações F₈(+1) e F₅(-1) com calcita nas granulometrias de 100#(A) e 325#(B).

5.9.2.3. Análise Fatorial com as Formulações F₅, F₇ e F₉

Na análise fatorial entre as formulações F₅, F₇ e F₉ o quartzo permanece constante e igual a 30% ao longo da linha que liga as formulações F₅ e F₉. A formulação F₅ apresenta 30% em massa de quartzo, 10% do carbonato calcita e 60% de mistura plástica. Enquanto que a formulação F₇ apresenta 30% de quartzo, 15% calcita e 55% mistura plástica, já a formulação F₉ apresenta 30% de quartzo, 20% calcita e 50% mistura plástica. Desta forma podemos considerar que a formulação F₅ é rica em mistura plástica, dentre as formulações. A mistura plástica é substituído parcialmente pela calcita de 5% em 5%. Os resultados foram obtidos usando o pacote computacional *Basic Statistic*, versão 5.1, para tratamento dos resultados usando planejamento fatorial, conforme já discutido no Capítulo-4 (Planejamento Experimental). As formulações foram codificadas de -1, 0 e +1, respectivamente para as formulações F₅, F₇ e F₉. As tabelas com os dados de entradas e os resultados são apresentadas no Anexo-05 e as figuras com os resultados das superfícies de respostas no Anexo-06.

A Figura 5.57 apresenta as superfícies de respostas para a variação da Retração Linear(%) com as formulações F₅(-1), F₇(0) e F₉(+1) com calcita na granulometria de 200#(A) e as temperaturas de sinterização, e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B). Observa-se que não houve mudanças significativas da retração linear com o tipo de formulação, conforme Figura 5.57(A). Evidencias desse comportamento já tinha sido observado na análise de mistura para as formulações sinterizadas a 1120°C onde houve pouca variação da retração linear entre as formulações F₅, F₇ e F₉, conforme Figura 5.41(D) e também houve similaridade nos resultados de resistência mecânica a flexão para as formulações com calcita na granulometria de 200# e sinterizadas a 1120°C com valores próximos a 12N/mm², conforme foi apresentado pela Figura 5.46(D). Houve um leve crescimento da retração linear para as formulações com calcita na granulometria de 100#, conforme Figura 5.57(B). A Figura 5.58(A) mostra a variação da absorção de água para F₅, F₇ e F₉ com calcita na granulometria de 100# e a Figura 5.58(B) para a calcita na granulometria de 325# para temperaturas de sinterização entre 940°C e 1180°C. Não houve mudança da retração com a variação do tipo de formulação, por exemplo, a absorção da formulação F₅ a 1120°C e similar a da formulação F₉ nessa mesma temperatura, tanto para formulações com calcita na granulometria de 100#, quanto com calcita a 325#. O decréscimo da resistência entre 940°C e 1060°C pode ser explicado pela decomposição da calcita presente nessa formulação F₁₂(35%), muito semelhante

aos resultados já apresentados para as formulação F₅, F₇, F₈ e F₉, pelas Figuras 5.52 a 5.54. Já nas temperaturas de sinterização de 1060°C a 1180°C o CaO, produto da decomposição da calcita, atua juntamente com outros fundentes aumentando fortemente a resistência mecânica, conforme mostra a Figura 5.52, para as formulações F₄ e F₅. Comportamento semelhante, com maior intensidade devido a maior concentração de calcita, sendo 15% em massa para a formulação F₇ e 20% para as formulações F₈ e F₉, pode ser observado pela Figura 5.53.

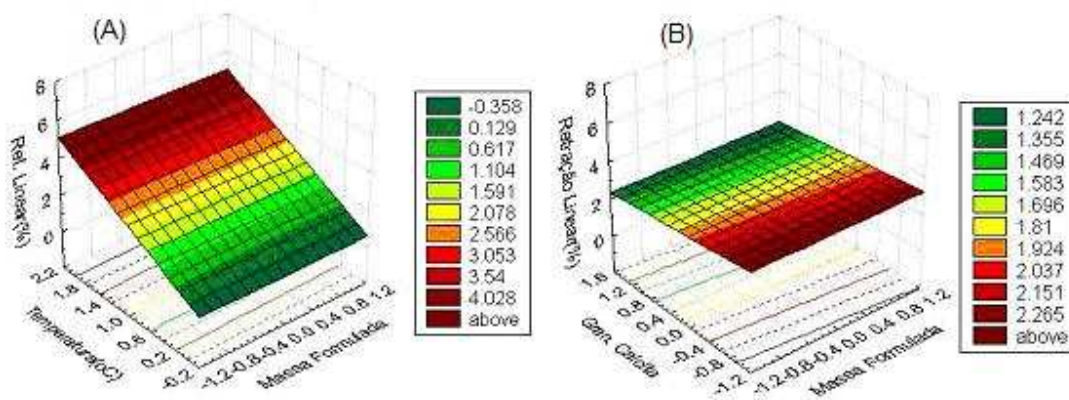


Figura 5.57: Superfície de resposta mostrando a variação da Retração Linear(%) com as formulações F₅(-1), F₇(0) e F₉(+1) com calcita na granulometria de 200#(A) e as temperaturas de sinterização, e a variação das formulações com a variação da granulometria da calcita para sinterização a 1120°C(B).

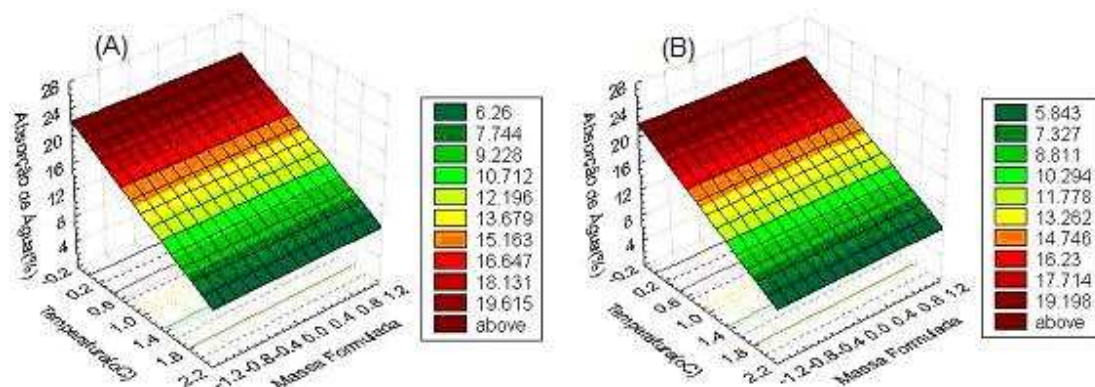


Figura 5.58: Superfície de resposta para a Absorção de Água(%) nas temperaturas de sinterização de 940°C a 1180°C com as formulações F₅(+1), F₇(0) e F₉(-1), com calcita na granulometria de 100#(A) e 325#(B).

Capitulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Os resultados desse trabalho mostraram que, pode-se obter produtos cerâmicos para revestimento poroso (BIII) com as altas concentrações de calcita mantendo-se as propriedades exigidas em normas técnica e que a granulometria do carbonato calcita pode ser usada como parâmetro de ajuste para as propriedades cerâmicas e que pode-se empregar equações modelos, conforme a apresentada nesta tese para prever as propriedades finais dos produtos cerâmicos, antes mesmo que as matérias-primas entre no processo produtivo. Desta forma pode-se evitar desperdícios durante o processo de produção.

Das matérias-primas usadas no desenvolvimento de massas para revestimento poroso, pode-se concluir que:

- ✓ As argilas MC e ST apresentaram relação sílica/alumina de 1,89 e 3,43 respectivamente, sendo superior a relação teórica da caulinita (1,17), evidenciando a presença de sílica livre, e conseqüentemente diminuindo a plasticidade da argila, sendo a argila MC mais plástica quando comparado com a ST;
- ✓ As argila MC e ST apresentaram baixos teores de fundentes, o que dificulta sua sinterização, sendo confirmado pela elevada temperatura de fusão dessas argilas (1432°C e 1346°C) respectivamente. A argila MC, embora tenha apresentado maior teor de fundentes, apresentou temperatura de fusão superior, devido ao maior teor de óxido de alumínio na sua composição;
- ✓ O difratograma de raios-X das argilas apresentou picos característicos das fases cristalinas: caulinita, illita, montmorilonita, feldspato e quartzo. O argilomineral predominante é a caulinita, evidenciado pelos seus picos característicos bastante intensos e de forma bem definida;
- ✓ O difratograma de raios-X para a Calcita apresenta reflexões características do CaCO_3 e do quartzo. Esse último apresenta-se em pequenas quantidades de 2% de quartzo;
- ✓ O difratograma de raios-X do Talco apresentou picos característicos do talco além de pequenas impurezas de dolomita e caulinita.

Para as matérias-primas depois de formuladas secas a 110°C e sinterizadas nas temperaturas de 940°C a 1180°C, concluir-se que:

✓ A resistência mecânica nos corpos secos a 110°C, as massas formuladas com maiores teores de Quartzo e de Calcita apresentam baixa resistência e chega a inviabilizar o uso de formulações como F₃ e F₁₂, com resistência abaixo de 2,50N/mm². Os difratogramas de raios-X das formulações F₁ e F₇ nas temperaturas de sinterização superior a 1060°C revelaram a presença das fases cristalinas de Anortita, Wolastonita, e quartzo como fase remanescente. Essas fases exerceram grande influência sobre as propriedades mecânicas da massa cerâmica sinterizada. Verificou-se que à medida que as fases cristalinas são formadas com o aumento da temperatura de sinterização, a tensão de ruptura à flexão dos corpos de prova aumentava. As fases cristalinas também contribuíram para a melhoria a estabilidade dimensional da massa cerâmica durante a sinterização;

✓ A porosidade das formulações F₁, F₃, F₇ e F₁₂ nas temperaturas de 1000°C, 1120°C e 1180°C, foram observadas através das micrografias obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura. Observando a F₇ na granulometria de 200# da calcita, percebe-se que a porosidade diminui com o aumento de temperatura, provavelmente, devido à formação de novas fases cristalinas. Comparando a F₁, F₃ e F₁₂, na temperatura de 1120°C e granulometria de 200# de calcita, observa-se que a porosidade diminui à medida que o teor de massa plástica na formulação aumenta, e o da calcita diminui. Portanto, a porosidade diminui na seguinte ordem, F₁₂ > F₃ > F₁. Comparando a formulação F₇ nas granulometrias de 100# e 325# de calcita na temperatura de 1120°C, observa-se que a porosidade menor e mais homogênea para formulação com calcita na granulometria fina(325#) e apresenta poros grandes e heterogêneos para granulometria grossa(100#). Quanto maior a área específica do material maior a sua reatividade, portanto, maior a probabilidade de formar fases cristalinas.

✓ As formulações estudadas nas temperaturas de 940°C, 1000°, 1060°C e 1120°C apresentaram boa estabilidade dimensional, com valores variando de negativo próximos de zero até valores próximos a 2%, e absorção de água de valores próximos a 10% até 23%.

A utilização da técnica de análise de experimento se mostrou eficaz no que se refere à formulação de massas cerâmicas para revestimento poroso, pois as superfícies de respostas obtidos no planejamento de mistura e no planejamento fatorial permitiram uma melhor compreensão das influencias das matérias-primas, da granulometria da calcita, e da temperatura de sinterização, no comportamento das respostas das massas formuladas, desta forma pode-se chegar as seguintes conclusões:

- ✓ A diminuição da granulometria da calcita provocou um leve aumento na Absorção de água para formulação com a mesma concentração desse carbonato mantendo praticamente inalterados os resultados de retração linear e resistência mecânica.
- ✓ As massas formuladas, após temperaturas de sinterização de 1120°C, atingem valores de resistência adequado para ser usado nos processos de revestimento poroso.
- ✓ O quartzo e a calcita contribui para o aumento da absorção de água dos corpos cerâmicos para temperaturas de sinterização de até 1060°C, porem nos processos de sinterização acima dessa temperatura a calcita passa a atuar como fundente contribuindo para a diminuição da absorção de água a para o aumento da resistência mecânica.

O modelo apresentado só tem validade para processos que obedeça a curva de sinterização com patamar em 1120°C com as matérias-primas plásticas apresentadas e usadas neste trabalho de tese, isso devido ao fato de que as argilas apresentam características muito variadas. Já para a calcita e o quartzo podem ser aplicado o modelo mesmo que seja outra matéria-prima, pela estabilidade das características desse tipo de material.

Capitulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. - *Placas cerâmicas para Revestimento – Especificação e Métodos de Ensaio.* ABNT – NBR 13.818/1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. - *Determinação do Limite de Liquidez – Métodos de Ensaio.* ABNT – NBR 6459. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. - *Determinação do Limite de Plasticidade – Métodos de Ensaio.* ABNT – NBR 7180. Rio de Janeiro, 1984.

ANFACER, - *Anfacer Completa 25 anos Comemorando o Crescimento do Setor,* Revista Cerâmica Informação, 2009.

BARROS NETO, B. - *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria.* Editora da Unicamp-SP, (2001).

BELTRÁN, V.; BAGAN, V.; SÁNCHEZ, E.; NEGRE, F. - *Características Técnicas de Las Arcillas Utilizadas en la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos en Pasta Roja.* Tecnica Cerámica. 164: 284-287(1988).

BEZERRA, M. S. e CARVALHO, V. G. D. - *Minerais e Rochas Industriais da Região do Seridó -PB/RN.* Recife CPRM, (1997).

BIFFI, G. - *Defeitos de fabricação das placas cerâmicas.* Tradução: Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2000.

BIRCH, R. E. E HALL, M. P. – Some factors affecting the P. C. E. of silica fireclay, J. Amer. Ceram. Soc. 27, 239 (1949).

BITTENCOUT, E. L. JÚNIOR, J. C. B., SILVESTRE, M. D. M. - *Metodologia experimental*
Galdino, José Nildo
Abril/2010 / PPGEQ / UFRN

de uma formulação de Revestimento Poroso (classificação BIII) em Processo de Monoporosa Através de Programa Linear. Cerâmica Industrial 6, 04: 35-40 (2001).

BRINDLEY, G. W. e COMER, J. J. - *The structure and morphology of a kaolin clay from Les Eyzies, France, Clays and Clay Minerals 4, 61 (1956).*

BRINDLEY, G. W.; SOUZA SANTO, P. e SOUZA SANTOS, H. L. - *Mineralogical Studies of Kalinite-halloysite Clays. Part I. Identificacion Problems, Amer. Mineral. 48, 897 (1963).*

BÓ, M. D.; BARBETA, P. A. ; HOTZA, D. - *Utilização de Resíduo da Indústria de Revestimentos Cerâmicos na Fabricação de Refratários Triaxiais. Cerâmica Industrial, 12 (1/2) Jan/Abri: 42-46 (2007).*

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. - *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, data Analysis and Model Building. Nova York; Wiley, 1978.*

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. - *On the experimental attainment of optimum conditions . J. Royal Statist. Soc. B13, 1951, pp. 1-38.*

BOX, G. E. P. - *The exploration and exploitation of response surfaces: some considerations and examples. Biometrics 10, 1954, pp. 16-60.*

BOX, G. E. P.; YOULE, P. V. - *The exploration and exploitation of response surfaces: na example of the link between the fitted surface and the basic mechanism of the syatem. Biometrics 11, 1955, pp. 287-323.*

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. - *Evolutionary operation: a statistical method for process improvement. New York, Wiley, (1987).*

CAVA, S. PASKOCIMAS, C. A., LONGO E. - *Influencia do Teor de CaO no Comportamento de Formulações de Revestimento Cerâmico Produzido Por Via Seca. Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. (1) 265-278, (2001).*

CERÂMICA, Revista; 33 (204) – Jan –87; 38 (254) – Março/abril – (1992) 34 (222) – Julho / (1998); 28 (145) – Jan / (1982).

CORNELL, J. A. - *How to apply response surface methodology, em The ASQC basic references in quality control: statistical techniques.* Shapiro, S. S. e Mykytka, E. F. (eds.), American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, EUA, (1990a).

DANA, J. D. - *Manoal de Mineralogia, vol. 2, 3ª ed., Livro Tecnico e Científico Editora,* Rio de Janeiro, (1976).

EN 87, *Ceramic Floor and Wall Tiles – Definitions, Classification, Characteristics and Marking,* 1992.

ESCARDINO, A. - *Single-Fired Ceramic Wall Tile Manufacture.* *Tile & Brick Internacional* 9, 1: 14-19 (1993).

FERRARI, K. R. et al. - *Transformação das Matérias-primas do Suporte Durante a Análise de Revestimentos Cerâmicos.* *Revista Cerâmica Industrial,* São Paulo, v. 5, n. 2, p. 53-58, mar/abr, 2000.

GALDINO, J. N. - *Influencia da Adição de Calcita em Argilas Para Uso Cerâmico: Evolução de suas propriedades,* Dissertação de Mestrado, Natal, (2003).

GALDINO, J. N., MELO, M. A. F. e MELO, D. M. A. - *Estudo de Gresificação de Algumas Argilas do Rio Grande do Norte para Uso em Cerâmica Branca,* CIENTEC, UFRN, Natal, (1999).

GOMES, C. F. - *A Argila “o que são e para que serve”,* Fundação Colouste Gulbenkian, dezembro de 1988.

GOULART, E. P., KWASSHIMA, T. – *Curso Internacional em Grupo em Tecnologia IPT/JICA “Matérias-primas. Caracterização mineralógica”* (1995).

JORDÁN, M. M., SANFELIU, T., de la FUENTE, C. - *Firing Transformations of Tertiary Clays Used in the Manufacturing of Ceramic Tile Bodies.* *Applied Clay Science* 20, 87-95, (2001).

JORDÃO, M. A. P. - *Curso Internacional de Treinamento, em Grupo em Tecnologia Cerâmica*, IPT / JICA, 05 / 1995.

MARINO, L. F. B., BOSCHI, A O - "A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte II: Efeito da Adição de Calcita", *Cerâmica Estrutural* 3, (4-6), 18-23, (1998).

MARINO, L. F. B. e BOSCHI, A O - "A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos. Parte III: Efeito da Adição de dolomita", *Cerâmica Industrial*, 1 (5), 43-47, (2000).

MANFREDINI & SCHIANCHI do Brasil Ltda. - *Contribuição da Preparação de Massa a Seco no Desenvolvimento de Novas Tecnologias na Indústria de Cerâmica Estrutural*, *Cerâmica* 7 (6) novembro/dezembro (2002).

MELO, M. A. de F. - *Caracterização de algumas Matérias Primas Cerâmicas do RN, para uso em Cerâmica Branca*, Relatório final, FIERN/SENAI/ UFRN/FUNPEC, Natal, (1998).

MENEZES, R. R.; SAGADÃES, A. M.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. - *Análise de expansão por umidade e absorção de água de pisos cerâmicos comerciais em relação à composição química e a quantidades estimadas de fase vítrea*. *Cerâmica* vol.49 no.310 abril/junho (2003).

MOTTA, J. F. M.; Cabral JÚNIO, M.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A. - *As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte II. Os Minerais Industriais e as Massas de Cerâmica Tradicional*. *Cerâmica Industrial* 7, 1:33-40 (2002).

MOREIRA, J. M. S., FREIRE, M. N., HOLANDA, J.N.F. - *Utilização de resíduos de serragem de granito proveniente do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha*. *Cerâmica*. 49 (2003), 262-267.

MOTHÉ FILHO, H. F.; POLIVANOV, H.; MOTHE, C. G. - *Propriedades Térmicas e Mecânicas da Cerâmica Obtido com Rejeito da Indústria de Granito e do Mármore*. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, 2001, Florianópolis/SC. Anais: Associação Brasileira de Cerâmica, Florianópolis, (2001), 6401-6412.

MYERS, R. H. e MONTTGOMERY, D. C. - *Responce Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New York, Wiley, (1995).

NETO, G. da S. - *Estudo de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte Para Uso em Revestimento Poroso: Influência do Teor de Dolomita e Temperatura de Calcinação nas Propriedades Físico-Mecânicas*. Tese de Doutorado, UFRN, Natal/RN, (2007).

NORTON, F. H. - *Introdução à Tecnologia Cerâmica*, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, (1973).

OKADA, K., Watanabe, N., KAMESHIMA, Y. e YASUMORI, A. - *Effects of grinding and firing conditions on $CaAl_2Si_2O_8$ phase formation by solid-state reaction of kaolinite with $CaCO_3$* . Applied clay science 23 (2003) Japan.

OLIVEIRA e SILVA, E. H. R. - *Caulim no Nordeste*. Recife: SUDENE/Divisão Geologia, 33p. (1983).

OLIVEIRA, A. P. N. - *Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos*. Cerâmica Industrial 7, 2: 25-29 (2000).

PIANARO, S. A. et al. - *Propriedades de Matérias-Primas Seleccionadas Para a Produção de Grés Porcelanato*. Revista Cerâmica Industrial, v. 9, n.1, p. 33-38, jan/fev, 2004.

RIBEIRO, M. J. P. M. e ABRANTES, J. C. C. - *Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo*. Revista Cerâmica Industrial, v.6, n.2, p. 7-11, mar/abr, 2001.

RIES, H. - *Clays: Occurance, properties and Uses*, 3^a ed., p. 127, Wiley (1928)

SANTOS J. G. e OGASAWARA, T., - *Pigmentos Cerâmicos Contendo TiO_2* : Revisão bibliográfica, In: Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, pág. 1-12, Santa Catarina, Jun. de 2001.

SEZZI, G. - *Produção e Consumo Mundial de Revestimentos Cerâmicos*. Revista Cerâmica Industrial, v. 7, n. 5, p. 20-28, set./out. 2002.

SILVEIRA, J.; Leite, J. P. - *Metodologia para Formulação de Massas Cerâmicas Usando a Função Perda de Qualidade*. *Ceramics industrial* 10, (5/6) set/dez, 33-36, (2005).

SOUZA SANTOS, P. – *Ciência e Tecnologia de Argilas, vol, 1 e 2*. São Paulo, editora Edgard blucher Ltda, (1989).

SOUZA SANTOS, P. e SOUZA SANTOS, H. - *Particle Shape in Thixotropic Aluminum and Thorium Molybdate Gels*, *Kolloid Z.* 190. 34 (1963).

SOUZA J. G. e HOLANDA J. N. F. - *Avaliação das propriedades físicas-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (B III)*, *Cerâmica* 51 (2005).70-76

TAMURA, Y., TOYA, T., KAMESHIMA, Y. e OKADA, K. - *Preparation and properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-ceramics From Kaolin Clay Refining Waste(kira) and Dolomite*. *Ceramics International* 30 (2004) 983-989. Japan.

TORRES, F. J. e ALARCÓN, J. - *Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass- ceramic glazes for floor tiles*. *Ceramic international* Dec/2004. Spain.

TRAORÉ, K., KABRÉ, T. S. e BLANCHART, P. - *Gehlenite and Anorthite Crystalization from Kaolinité and Calcite Mix*. *Ceramics internacional* 29, 4: 377-383, (2003).

WESOŁOWSKI, M. - *Thermal Decomposition of Talc: A Review*. *Thermochemica Acta* 78, 395-421, (1984).

VAN VLACK, L. H. – *Princípios de Ciências dos Materiais*, pp 47, 199; tradução de Luiz Paulo Camargo Ferrão, Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970.

VARELA, M. L., NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E., HOTZA, D., MELO, D. M. A. e MELO, M. A. F. - *Otimização de uma Metodologia para Análise Mineralógica Racional de Argilominerais*. *Cerâmica* 51 (2005) 388-392.

VIEIRA, F. A. - *Processamento e Caracterização de Materiais Cerâmicos Obtidos Através da Incorporação de Resíduos de Mármore e Granito Provenientes das Industrias do RN*, Tese de Doutorado, Depto. de Engenharia de Materiais, UFRN, Natal, (2004).

ZAUBERAS, R. T. e RIELLA, H. G. - *Defeitos de Queima Causados Pelo Quartzó em Monoporosas*. Cerâmica Industrial 2001; 6(2): 40-45.

ZAUBERAS, R. T.; GOMES, P. L. S.; DINIZ, C. A. R. e BOSCHI, A.O. - *Planejamento Estatístico de Experimento Aplicado ao Desenvolvimento de Formulações para Revestimentos Cerâmicos*. Cerâmica v.50 n.313 jan/mar. 2004.

Anexo 1

Tabelas Planejamento de Mistura

Tabela I: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 110°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	TRF (N/mm ²)
N ^o	Cod.					
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.12	2,58
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.10	2,21
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.03	1,54
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.13	2,51
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.10	2,16
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.04	1,75
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.08	2,11
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.08	2,18
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.05	1,81
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.07	1,77
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.04	1,55
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.02	1,45
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.11	2,62
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.07	2,31
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.00	1,71
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.12	2,58
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.08	2,18
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.04	1,81
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.09	2,18
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.09	2,15
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.08	1,94
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.03	1,83
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.02	1,65
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.00	1,48
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.09	2,62
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.06	2,25
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.05	1,46
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.08	2,51

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.09	2,25
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.05	1,82
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.10	2,23
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.10	2,21
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.09	1,72
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.06	1,78
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.00	1,58
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.02	1,51
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.10	2,78
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.08	2,37
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.06	1,44
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.10	2,45
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.08	2,29
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.03	1,76
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.07	2,25
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.07	2,17
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.10	1,78
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.04	1,83
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.03	1,62
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.03	1,49

Tabela II: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 940°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	AA(%)	TRF (N/mm²)
N^o	Cod.						
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.14	18.83	5.97
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.03	17.60	4.50
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.02	18.41	3.19
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.22	17.93	9.60
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.16	18.57	8.30
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.01	18.96	6.89
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.18	19.10	10.04
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.26	19.09	9.84
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.09	19.88	10.32
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.02	20.84	10.20
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.20	21.50	10.74
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.25	23.61	8.20
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.13	18.31	5.40
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.03	17.73	4.54
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.01	18.58	3.10
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.23	18.05	9.44
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.15	18.28	8.67
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.01	18.75	7.66
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.18	18.95	10.66
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.25	18.83	10.07
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.10	19.92	10.54
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.01	21.08	10.20
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.18	21.90	10.52
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.24	23.60	8.78
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.15	18.11	5.91
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.04	17.94	4.25
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.02	18.54	3.50
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.21	17.95	5.97

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.17	18.20	9.00
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.02	18.98	8.43
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.17	18.84	6.80
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.25	19.14	10.35
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.08	19.96	9.50
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.01	21.12	10.36
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.21	21.60	10.25
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.25	23.51	10.62
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.12	18.40	8.27
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.05	17.22	5.76
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.03	18.72	3.90
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.25	17.50	4.00
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.18	18.67	9.42
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	0.01	18.49	8.31
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	0.15	18.74	7.20
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.24	19.27	9.38
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.08	19.81	9.81
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.02	20.71	9.53
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.19	21.57	10.65
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.24	23.70	10.19

Tabela III: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 1000°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	AA(%)	TRF (N/mm ²)
N ^o	Cod.						
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.33	17.18	6.52
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.19	17.23	4.50
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.05	17.84	3.47
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.38	16.54	8.56
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.08	17.29	5.73
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.09	18.09	5.52
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.07	19.01	8.41
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.03	19.78	10.26
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.22	21.08	9.10
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.28	21.76	7.93
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.22	22.20	8.15
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.33	26.33	7.39
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.32	17.38	6.95
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.18	17.04	4.63
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.06	17.81	2.95
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.35	16.58	8.12
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.07	17.64	5.37
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.10	18.30	5.76
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.09	19.56	8.11
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.02	19.59	10.46
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.17	21.30	8.33
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.29	21.63	8.01
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.23	22.51	8.01
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.31	26.19	7.34
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.29	17.48	6.52
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.20	17.54	4.57
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.07	17.85	3.06
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.37	16.96	6.52

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.08	17.39	8.85
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.08	17.85	5.30
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.10	18.92	5.77
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.01	19.73	8.48
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.22	21.52	10.89
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.26	21.91	8.34
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.20	22.81	7.93
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.30	26.32	7.88
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.31	17.10	7.34
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.21	17.18	6.60
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.04	18.08	4.83
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.36	16.30	2.91
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.06	17.78	8.17
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.06	17.41	5.50
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.12	19.38	5.03
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	0.01	19.60	8.17
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.11	21.29	10.22
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.27	21.62	8.23
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.21	22.74	7.68
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.32	26.44	7.99

Tabela IV: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 1060°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	AA(%)	TRF (N/mm ²)
N ^o	Cod.						
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.44	15.11	8.86
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.29	15.88	4.37
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.00	17.07	2.21
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.65	16.42	8.24
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.15	17.69	4.70
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.09	18.62	5.09
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.47	18.86	6.48
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	-0.21	19.78	8.78
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.49	20.56	7.52
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.66	20.98	7.11
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.56	22.54	6.78
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-1.00	26.92	6.74
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.59	15.53	8.47
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.24	15.45	4.98
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.06	17.01	2.36
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.55	16.19	8.59
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	0.08	17.67	4.96
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.11	18.40	4.90
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.24	18.92	6.60
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	-0.14	19.09	8.87
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.56	20.40	8.00
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.54	21.37	7.46
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-0.52	22.62	7.38
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-1.33	27.07	6.82
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.87	15.53	8.75
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	0.36	17.50	4.58
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	-0.05	18.80	2.98
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.08	19.04	8.86

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	-0.12	19.86	8.21
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.19	20.57	4.56
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.29	21.29	5.29
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	-0.46	22.38	6.08
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.68	26.87	8.90
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.62	15.15	7.78
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-1.15	15.94	7.30
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.99	17.25	7.28
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	0.34	16.46	6.94
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	-0.08	17.67	9.35
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	0.58	18.72	4.80
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	0.20	18.88	2.44
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	-0.12	19.15	8.87
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	-0.29	20.88	4.57
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	-0.24	21.11	5.55
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	-0.51	22.15	6.19
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	-0.71	26.61	8.86
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	-0.59	17.50	7.17
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	-1.06	18.80	6.93
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.08	19.04	7.46

Tabela V: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 1120°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	AA(%)	TRF (N/mm ²)
N ^o	Cod.						
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	3.26	9.91	15.36
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	1.86	11.56	10.74
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.39	13.71	8.54
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	2.83	11.07	14.10
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	1.58	14.02	11.13
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	1.18	14.52	9.70
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	1.03	14.85	12.85
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	1.08	17.06	12.74
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.74	18.27	10.06
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.47	18.35	12.02
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.28	20.54	12.30
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.50	25.15	12.49
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	2.94	9.76	15.30
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	1.62	11.93	10.09
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.24	13.07	8.25
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	2.70	10.72	14.39
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	1.93	14.48	11.40
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	1.21	14.22	10.02
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	1.00	15.44	12.52
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	1.04	16.22	12.89
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.61	18.16	10.41
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.31	18.71	11.28
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.24	20.54	12.81
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.81	24.92	12.94
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	2.98	9.93	15.05
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	1.98	11.18	10.01
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.30	13.36	8.07
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	2.82	10.92	15.36

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	1.99	14.62	13.69
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	1.14	14.53	11.60
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	1.08	15.32	9.60
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	1.08	16.43	12.06
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.58	18.16	13.07
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.54	17.88	10.24
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.26	20.22	11.66
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.70	24.73	12.33
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	2.67	9.29	12.90
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	1.82	11.66	15.49
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.42	13.94	10.11
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	2.42	10.49	8.58
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	1.86	14.02	14.32
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	1.13	14.45	11.33
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	1.06	15.05	9.33
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	1.01	16.79	12.74
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	0.66	18.85	13.02
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	0.56	17.86	9.92
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	0.41	19.89	11.63
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	-0.81	24.57	12.75

Tabela VI: Dados do tratamento de mistura para os resultados de ensaios cerâmicos para queima com patamar em 1180°C.

Formulações		M. Plastica	Quartzo(%)	Calcita(%)	RL(%)	AA(%)	TRF (N/mm ²)
N ^o	Cod.						
1-1	F ₁	75%	20,0%	5,0%	6.02	0.42	24.50
2-1	F ₂	60%	35,0%	5,0%	3.62	5.97	18.43
3-1	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.87	11.94	15.27
4-1	F ₄	70%	20,0%	10,0%	4.93	2.00	19.07
5-1	F ₅	60%	30,0%	10,0%	4.41	4.38	16.81
6-1	F ₆	50%	40,0%	10,0%	2.41	9.87	14.69
7-1	F ₇	55%	30,0%	15,0%	3.05	6.45	17.13
8-1	F ₈	60%	20,0%	20,0%	2.59	9.46	15.90
9-1	F ₉	50%	30,0%	20,0%	2.80	9.23	15.41
10-1	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	3.30	9.73	15.29
11-1	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	2.11	9.07	15.26
12-1	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.76	15.85	11.64
1-2	F ₁	75%	20,0%	5,0%	6.43	0.94	24.35
2-2	F ₂	60%	35,0%	5,0%	3.94	7.04	18.57
3-2	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.63	12.17	14.97
4-2	F ₄	70%	20,0%	10,0%	4.78	2.60	19.07
5-2	F ₅	60%	30,0%	10,0%	4.47	5.01	16.98
6-2	F ₆	50%	40,0%	10,0%	2.79	10.41	14.53
7-2	F ₇	55%	30,0%	15,0%	3.05	5.97	16.98
8-2	F ₈	60%	20,0%	20,0%	2.72	9.51	15.18
9-2	F ₉	50%	30,0%	20,0%	3.34	9.15	15.59
10-2	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	3.49	10.05	15.58
11-2	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	2.18	8.44	15.56
12-2	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.46	14.98	10.99
1-3	F ₁	75%	20,0%	5,0%	6.23	0.79	24.25
2-3	F ₂	60%	35,0%	5,0%	3.57	5.67	18.65
3-3	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.80	11.57	15.29
4-3	F ₄	70%	20,0%	10,0%	4.86	2.26	24.50

5-3	F ₅	60%	30,0%	10,0%	4.19	5.12	19.92
6-3	F ₆	50%	40,0%	10,0%	2.75	9.21	16.65
7-3	F ₇	55%	30,0%	15,0%	3.35	5.34	14.83
8-3	F ₈	60%	20,0%	20,0%	2.32	10.86	17.36
9-3	F ₉	50%	30,0%	20,0%	2.18	8.35	15.15
10-3	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	3.45	10.41	15.53
11-3	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	2.29	8.16	15.46
12-3	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.58	14.97	15.12
1-4	F ₁	75%	20,0%	5,0%	5.47	0.80	11.01
2-4	F ₂	60%	35,0%	5,0%	3.92	7.28	24.84
3-4	F ₃	45%	50,0%	5,0%	1.85	11.21	18.28
4-4	F ₄	70%	20,0%	10,0%	4.58	1.33	14.74
5-4	F ₅	60%	30,0%	10,0%	3.77	4.89	19.17
6-4	F ₆	50%	40,0%	10,0%	2.54	10.31	16.60
7-4	F ₇	55%	30,0%	15,0%	3.20	5.80	14.68
8-4	F ₈	60%	20,0%	20,0%	2.69	9.34	16.93
9-4	F ₉	50%	30,0%	20,0%	2.97	10.18	15.72
10-4	F ₁₀	45%	35,0%	20,0%	3.47	9.43	15.72
11-4	F ₁₁	50%	25,0%	25,0%	2.09	9.64	15.96
12-4	F ₁₂	45%	20,0%	35,0%	0.53	14.88	15.52

Anexos 2

Modelos e Equações: Planejamento de Mistura

Tabela VII - Retração Linear a 110°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = 0,004.q + 0,032.c + 0,119.m$	0,5913
Quadrática	$RL = 0,308.q + 0,011.c + 0,108.m - 0,102.q.c + 0,031.q.m + 0,094.c.m$	0,6759
Cúbica Especial	$RL = 0,031.q + 0,011.c + 0,109.m - 0,096.q.c - 0,024.q.m + 0,089.c.m + 0,079.q.c.m$	0,6764
Cúbica Completa	$RL = 0,033.q + 0,014.c + 0,103.m + 0,112.q.c + 0,015.q.m + 0,084.c.m$ $+ 0,141.q.c.m + 0,118.q.c.(q-c) - 0,304.q.m.(q-m) - 0,113.c.m.(c-m)$	0,7143

Tabela VIII - Retração Linear a 940°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = -0,060.q + 0,237.c + 0,193.m$	0,7746
Quadrática	$RL = -0,022.q + 0,238.c + 0,143.m - 0,352.q.c + 0,040.q.m + 0,382.c.m$	0,9105
Cúbica Especial	$RL = -0,016.q + 0,241.c + 0,152.m - 0,483.q.c - 0,099.q.m + 0,276.c.m + 1,682.q.c.m$	0,9415
Cúbica Completa	$RL = -0,009.q + 0,248.c + 0,137.m - 0,451.q.c - 0,105.q.m + 0,254.c.m$ $+ 1,836.q.c.m + 0,034.q.c.(q-c) - 0,661.q.m.(q-m) - 0,364.c.m.(c-m)$	0,9683

Tabela IX - Retração Linear a 1000°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = -0,102.q - 0,368.c + 0,386.m$	0,9336
Quadrática	$RL = -0,048.q - 0,319.c + 0,374.m - 0,476.q.c - 0,022.q.m + 0,055.c.m$	0,9577
Cúbica Especial	$RL = -0,055.q - 0,323.c + 0,363.m - 0,314.q.c + 0,148.q.m + 0,185.c.m - 2,070.q.c.m$	0,9668
Cúbica Completa	$RL = -0,054.q - 0,314.c + 0,314.m - 0,354.q.c + 0,268.q.m + 0,066.c.m -$ $1,578.q.c.m - 1,642.q.c.(q-c) + 1,406.q.m.(q-m) - 1,584.c.m.(c-m)$	0,9918

Tabela X - Retração Linear a 1060°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = -0,102.q - 1,143.c + 0,757.m$	0,9560
Quadrática	$RL = -0,037.q - 1,119.c + 0,778.m - 0,251.q.c - 0,331.q.m + 0,009.c.m$	0,9594
Cúbica Especial	$RL = -0,041.q - 1,121.c + 0,770.m - 0,142.q.c - 0,216.q.m + 0,098.c.m - 1,409.q.c.m$	0,9601
Cúbica Completa	$RL = -0,041.q - 1,124.c + 0,728.m - 0,235.q.c - 0,042.q.m - 0,035.c.m - 1,053.q.c.m$ $- 2,519.q.c.(q-c) + 2,465.q.m.(q-m) - 1,532.c.m.(c-m)$	0,9658

Tabela XI - Retração Linear a 1120°

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = 1,232.q - 0,639.c + 2,988.m$	0,9635
Quadrática	$RL = 1,320.q - 0,729.c + 3,102.m + 0,657.q.c - 1,363.q.m + 0,0074.c.m$	0,9753
Cúbica Especial	$RL = 1,322.q - 0,728.c + 3,104.m + 0,623.q.c - 1,398.q.m - 0,020.c.m + 0,433.q.c.m$	0,9753
Cúbica Completa	$RL = 1,344.q - 0,694.c + 2,970.m + 0,643.q.c - 1,196.q.m - 0,301.c.m + 1,771.q.c.m - 2,910.q.c.(q-c) + 0,703.q.m.(q-m) - 3,932.c.m.(c-m)$	0,9836

Tabela XII - Retração Linear a 1180°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$RL = 2,546.q + 1,196.c + 5,619.m$	0,7780
Quadrática	$RL = 1,694.q + 0,579.c + 6,130.m + 8,180.q.c - 0,590.q.m - 3,183.c.m$	0,9596
Cúbica Especial	$RL = 1,678.q + 0,570.c + 6,105.m + 8,545.q.c - 0,206.q.m - 2,887.c.m - 4,686.q.c.m$	0,9607
Cúbica Completa	$RL = 1,794.q + 0,592.c + 6,045.m + 8,993.q.c - 0,508.q.m - 2,903.c.m - 4,347.q.c.m + 2,524.q.c.(q-c) - 11,548.q.m.(q-m) - 0,506.c.m.(c-m)$	0,9763

Tabela XIII – Absorção de Água a 940°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$AA = 18,258.q + 22,967.c + 17,255.m$	0,8736
Quadrática	$AA = 18,515.q + 23,758.c + 18,242.m - 0,537.q.c - 2,549.q.m - 7,434.c.m$	0,9674
Cúbica Especial	$AA = 18,531.q + 23,767.c + 18,268.m - 0,913.q.c - 2,945.q.m - 7,739.c.m + 4,831.q.c.m$	0,9682
Cúbica Completa	$AA = 18,595.q + 23,664.c + 18,444.m - 0,886.q.c - 3,157.q.m - 7,446.c.m + 2,495.q.c.m + 0,925.q.c.(q-c) - 4,287.q.m.(q-m) + 5,236.c.m.(c-m)$	0,9751

Tabela XIV – Absorção de Água a 1000°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$AA = 17,545.q + 25,489.c + 15,853.m$	0,9318
Quadrática	$AA = 17,702.q + 26,535.c + 16,904.m - 1,210.q.c - 1,253.q.m - 9,047.c.m$	0,9799
Cúbica Especial	$AA = 17,707.q + 26,538.c + 16,912.m - 1,319.q.c - 1,367.q.c - 9,135.c.m + 1,397.q.c.m$	0,9799
Cúbica Completa	$AA = 17,873.q + 26,283.c + 17,264.m - 1,378.q.c - 1,607.q.m - 8,651.c.m - 3,653.q.c.m - 1,889.q.c.(q-c) - 7,114.q.m.(q-m) + 10,071.c.m.(c-m)$	0,9930

Tabela XV – Absorção de Água a 1060°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$AA = 17,073.q + 25,925.c + 14,710.m$	0,9727
Quadrática	$AA = 17,264.q + 26,770.c + 15,278.m - 2,414.q.c - 0,045.q.m - 0,593.c.m$	0,9897
Cúbica Especial	$AA = 17,316.q + 26,798.c + 15,361.m - 3,590.q.c - 1,285.q.m - 6,548.c.m + 15,108.q.c.m$	0,9920
Cúbica Completa	$AA = 17,197.q + 26,910.c + 15,353.m - 3,460.q.c - 1,577.q.m - 6,364.c.m + 16,140.q.c.m + 7,281.q.c.(q-c) + 0,235.q.m.(q-m) + 0,293.c.m.(c-m)$	0,9944

Tabela XVI – Absorção de Água a 1120°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$AA=13,438.q + 24,406.c + 9,286.m$	0,9782
Quadrática	$AA=13,363.q + 24,976.c + 9,283.m - 2,626.q.c + 2,810.q.m - 2,351.c.m$	0,9840
Cúbica Especial	$AA=13,425.q + 25,009.c + 9,382.m - 4,039.q.c + 1,322.q.m - 3,497.c.q + 18,143.q.c.m$	0,9858
Cúbica Completa	$AA=13,545.q + 24,879.c + 9,746.m - 3,585.q.c + 0,395.q.m - 2,672.c.m + 13,815.q.c.m + 9,863.q.c.(q-c) - 16,976.q.m.(q-m) + 12,055.c.m.(c-m)$	0,9909

Tabela XVII – Absorção de Água a 1180°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$AA= 10,237.q + 13,208.c + 0,609.m$	0,8258
Quadrática	$AA= 12,356.q + 15,042.c + 0,341.m - 17,486.q.c - 1,913.q.m + 1,398.c.m$	0,9225
Cúbica Especial	$AA= 12,168.q + 14,941.c + 0,041.m - 13,213.q.c + 2,591.q.m + 4,866.c.m - 54,903.q.c.m$	0,9413
Cúbica Completa	$AA= 11,681.q + 15,076.c + 0,694.m - 13,137.q.c + 0,930.q.m + 6,745.c.m - 58,684.q.c.m + 33,229.q.c.(q-c) + 2,210.q.m.(q-m) + 20,117.c.m.(c-m)$	0,9717

Tabela XVII – Tensão de Ruptura a Flexão a 110°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	$TRF = 1,687.q + 1,549.c + 2,734.m$	0,8831
Quadrática	$TRF = 1,635.q + 1,437.c + 2,678.m - 0,826.q.c + 0,573.q.m + 0,233.c.m$	0,9262
Cúbica Especial	$TRF = 1,527.q + 1,433.c + 2,665.m - 1,014.q.c - 0,770.q.m + 0,385.c.m + 2,407.q.c.m$	0,9301
Cúbica Completa	$TRF = 1,529.q + 1,468.c + 2,641.m + 1,163.q.c + 0,630.q.m + 0,412.c.m - 2,001.q.c.m + 2,302.q.c.(q-c) - 2,901.q.m.(q-m) - 0,247.c.m.(c-m)$	0,9487

Tabela XVIII – Tensão de Ruptura a Flexão a 940°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	TRF= 5,249.q + 11,606.c + 7,464.m	0,4763
Quadrática	TRF= 3,364.q + 8,025.c + 6,244.m + 19,005.q.c + 0,211.q.m + 13,865.c.m	0,9424
Cúbica Especial	TRF= 3,442.q + 8,067.c + 6,369.m + 17,228.q.c - 1,662.q.m + 12,422.c.m + 22,838.q.c.m	0,9513
Cúbica Completa	TRF= 3,466.q + 8,313.c + 5,779.m + 17,524.q.c - 1,116.q.m + 11,375.c.m + 29,460.q.c.m - 5,795.q.c.(q-c) + 0,401.q.m.(q-m) - 16,608.c.m.(c-m)	0,9802

Tabela XIX – Tensão de Ruptura a Flexão a 1000°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	TRF= 3,713.q + 9,663.c + 7,550.m	0,6168
Quadrática	TRF= 3,233.q + 7,278.c + 6,643.m + 9,651.q.c - 3,413.q.m + 12,228.c.m	0,9259
Cúbica Especial	TRF= 3,173.q + 7,246.c + 6,547.m + 11,013.q.c - 1,976.q.m + 13,334.c.m - 17,509.q.c.m	0,9336
Cúbica Completa	TRF= 3,032.q + 7,281.c + 6,582.m + 10,722.q.c - 1,857.q.m + 13,410.c.m - 17,242.q.c.m + 1,052.q.c.(q-c) + 9,148.q.m.(q-m) + 0,291.c.m.(c-m)	0,9410

Tabela XX – Tensão de Ruptura a Flexão a 1060°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	TRF= 2,931.q + 8,218.c + 8,243.m	0,7186
Quadrática	TRF= 2,750.q + 6,871.c + 8,714.m + 9,433.q.c - 6,939.q.m + 1,908.c.m	0,9114
Cúbica Especial	TRF= 2,663.q + 6,824.c + 8,575.m + 11,408.q.c - 4,858.q.m + 3,511.c.m - 25,372.q.c.m	0,9289
Cúbica Completa	TRF= 2,455.q + 6,727.c + 8,815.m + 10,540.q.c - 4,437.q.m + 3,771.c.m - 27,506.q.c.m - 3,369.q.c.(q-c) + 20,446.q.m.(q-m) + 4,664.c.m.(c-m)	0,9650

Tabela XXI – Tensão de Ruptura a Flexão a 1120°C

MODELO	EQUAÇÃO	R ²
Linear	TRF= 8,040.q + 12,796 + 14,323.m	0,8304
Quadrática	TRF= 8,318.q + 12,800.c + 15,224.m + 2,977.q.c - 5,592.q.m - 3,968.c.m	0,9017
Cúbica Especial	TRF= 8,337.q + 12,809.c + 15,252.m + 2,568.q.c - 6,022.q.m - 4,300.c.m + 5,251.q.c.m	0,9024
Cúbica Completa	TRF= 8,373.q + 12,862.c + 15,313.m + 3,105.q.c - 6,705.q.m - 3,944.c.m + 4,895.q.c.m + 9,565.q.c.(q-c) - 12,983.q.m.(q-m) + 3,416.c.m.(c-m)	0,9102

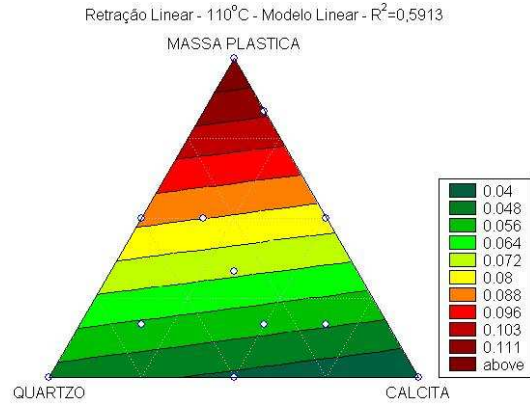
Tabela XXII – Tensão de Ruptura a Flexão a 1180°C

MODELO	EQUAÇÃO	R²
Linear	$TRF = 15,268.q + 12,047.c + 22,172.m$	0,8241
Quadrática	$TRF = 14,628.q + 11,756.c + 23,756.m + 10,509.q.c - 5,273.q.m - 9,486.c.m$	0,9304
Cúbica Especial	$TRF = 14.658.q + 11.772.c + 23.804.m + 9.830.q.c - 5.988.q.m - 10.036.c.m$ $+ 8.717.q.c.m$	0,9312
Cúbica Completa	$TRF = 15.033.q + 11.178.c + 24.451.m + 9.313.q.c - 5.858.q.m - 9,431.c.m -$ $1,465.q.c.m - 13,978.q.c.(q.c) - 6,132.q.m.(q.m) + 17,201.c.m.(c.m)$	0,9813

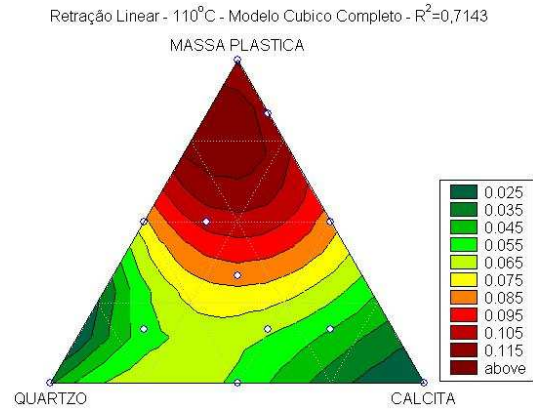
Anexos 3

Superfícies de Respostas: Planejamento de Mistura

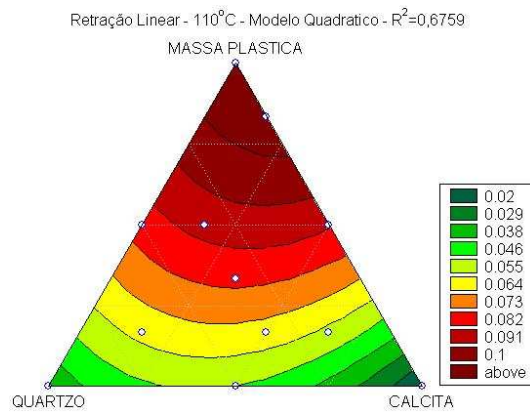
Ternários com Superfícies de Resposta para: Retração Linear, Absorção de Água e Tenção de Ruptura a Flexão.



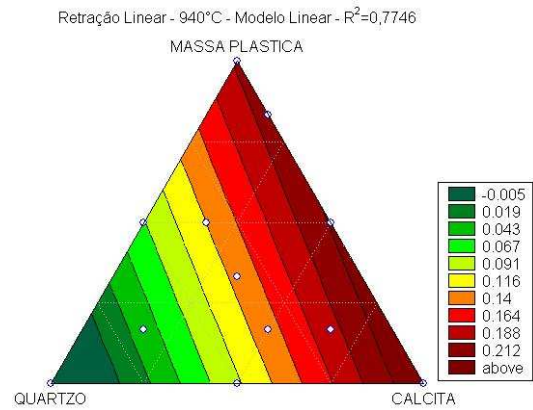
Retração Linear 110°C - Linear



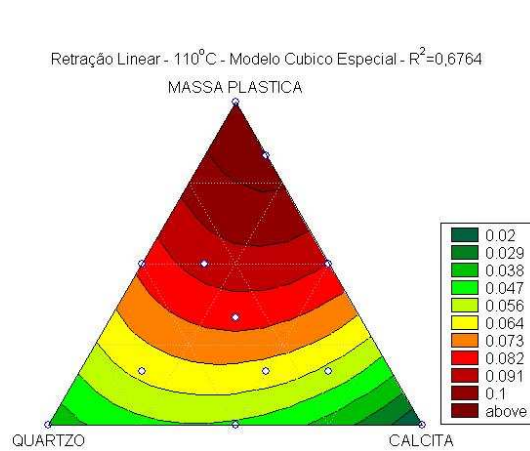
Retração Linear 110°C - Cúbico Completo



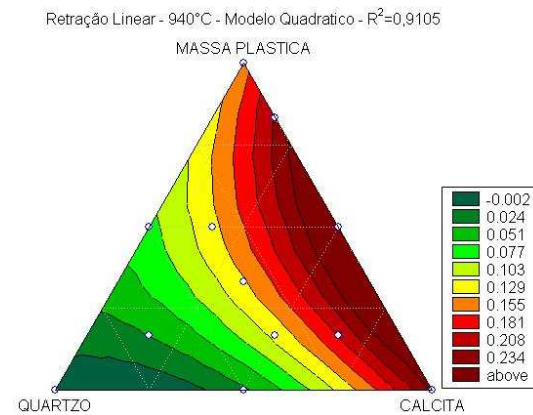
Retração Linear 110°C - Quadrático



Retração Linear 940°C - Linear

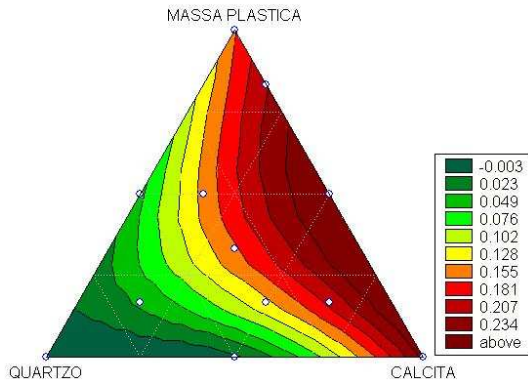


Retração Linear 110°C - Cúbico Especial



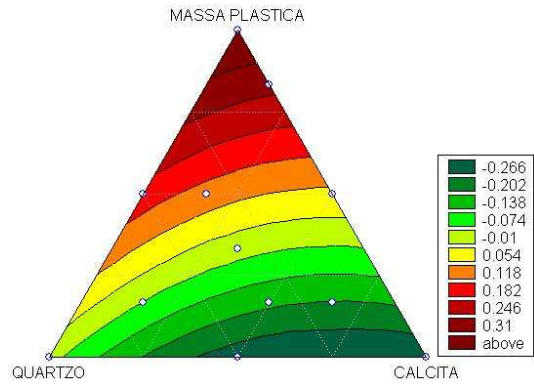
Retração Linear 940°C - Quadrático

Retração Linear - 940°C - Modelo Cúbico Especial - $R^2=0,9415$



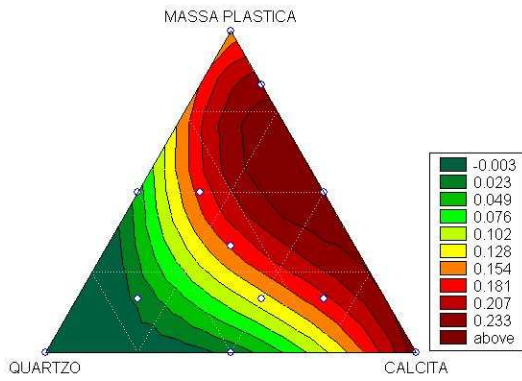
Retração Linear 940°C - Cúbico Especial

Retração Linear - 1000°C - Modelo Quadrático - $R^2=0,9577$



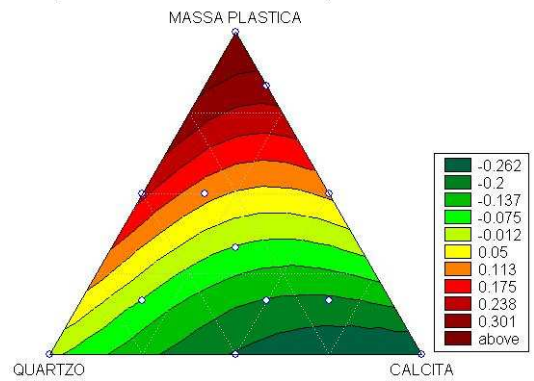
Retração Linear 1000°C - Quadrático

Retração Linear - 940°C - Modelo Cúbico Completa - $R^2=0,9683$



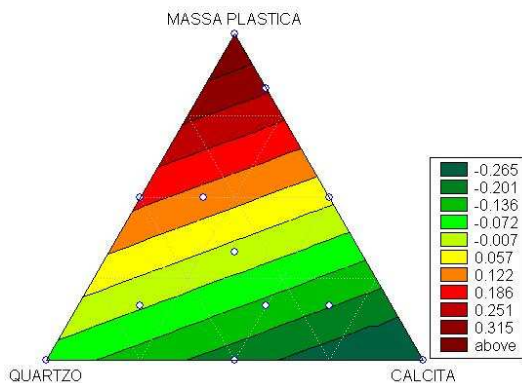
Retração Linear 940°C - Cúbico Completo

Retração Linear - 1000°C - Modelo Cúbico Especial - $R^2=0,9668$



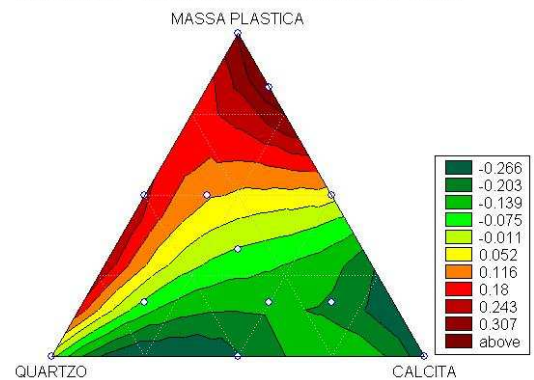
Retração Linear 1000°C - Cúbico Especial

Retração Linear - 1000°C - Modelo Linear - $R^2=0,9336$

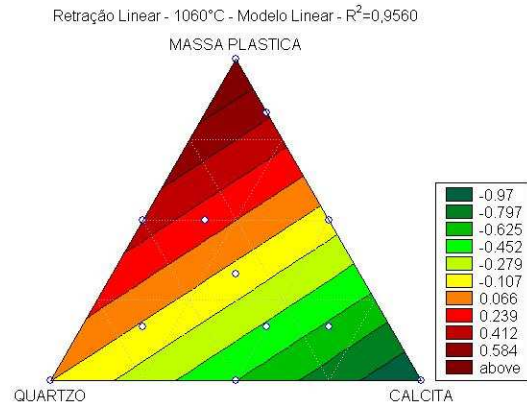


Retração Linear 1000°C - Linear

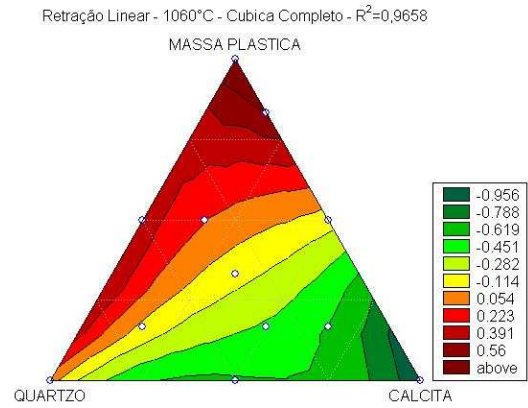
Retração Linear - 1000°C - Modelo Cúbico Completa - $R^2=0,9918$



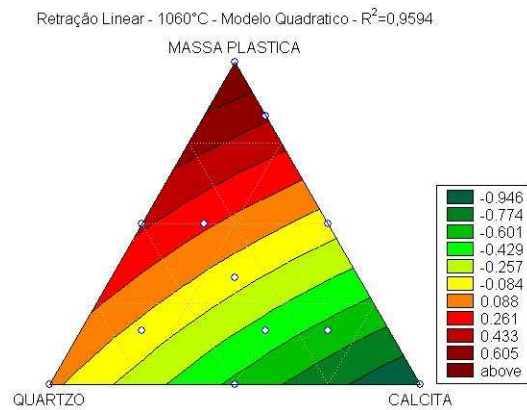
Retração Linear 1000°C - Cúbico Completo



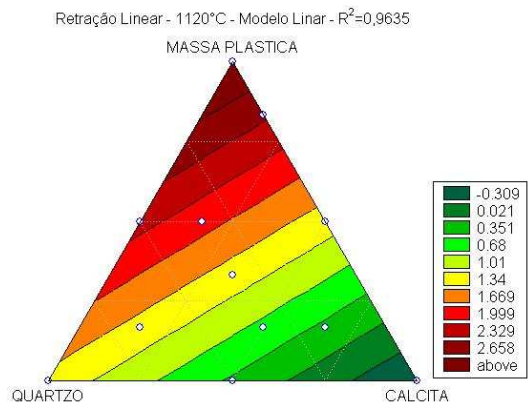
Retração Linear 1060°C - Linear



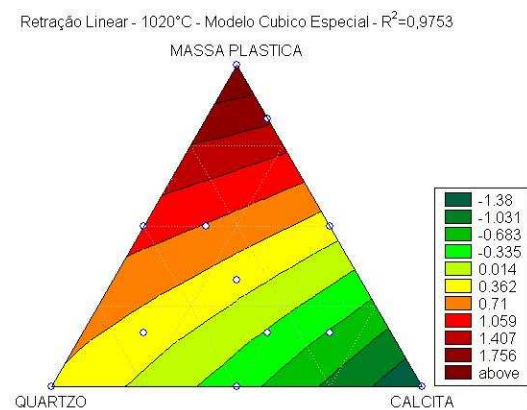
Retração Linear 1060°C - Cúbico Completo



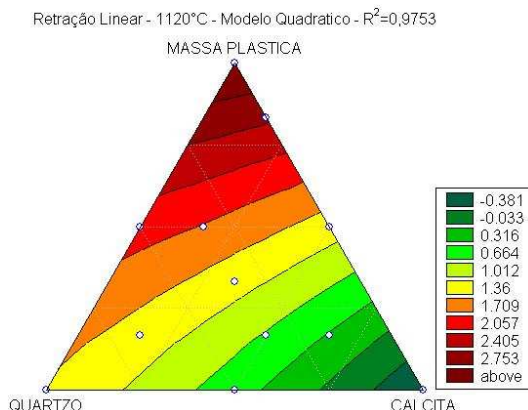
Retração Linear 1060°C - Quadrático



Retração Linear 1120°C - Linear

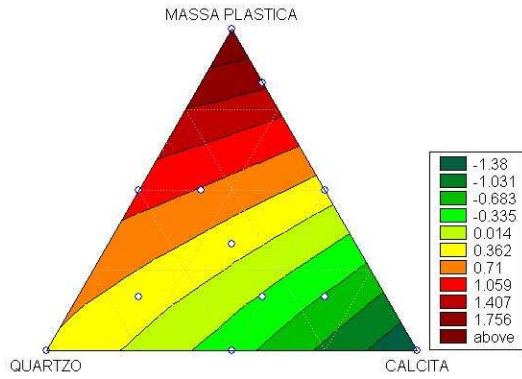


Retração Linear 1060°C - Cúbico Especial



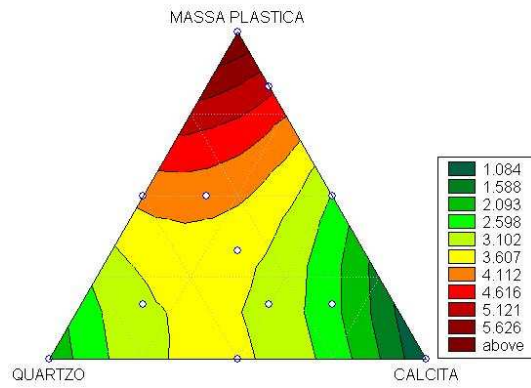
Retração Linear 1120°C - Quadrático

Retração Linear - 1020°C - Modelo Cubico Especial - $R^2=0,9753$



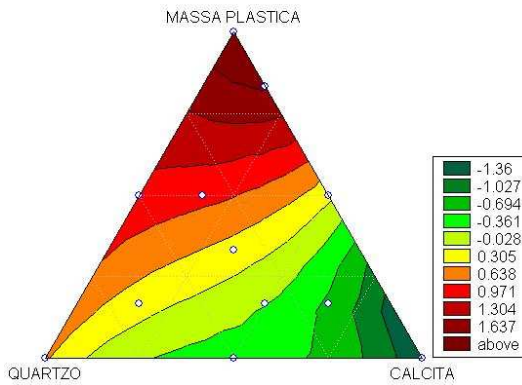
Retração Linear 1120°C - Cúbico Especial

Retração Linear - 1180°C - Modelo Quadratico - $R^2=0,9596$



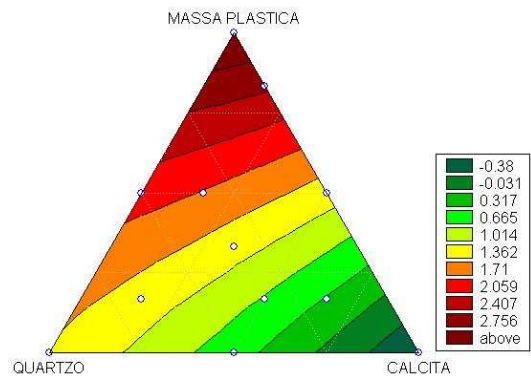
Retração Linear 1180°C - Quadrático

Retração Linear - 1020°C - Modelo Cubico Completo - $R^2=0,9836$



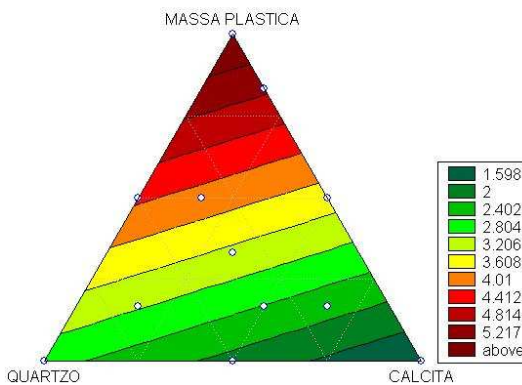
Retração Linear 1120°C - Cúbico Completo

Retração Linear - 1120°C - Modelo Cubico Especial - $R^2=0,9753$



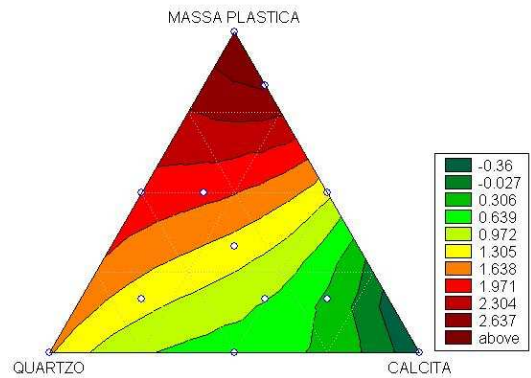
Retração Linear 1180°C - Cúbico Especial

Retração Linear - 1180°C - Modelo Linear - $R^2=0,7748$

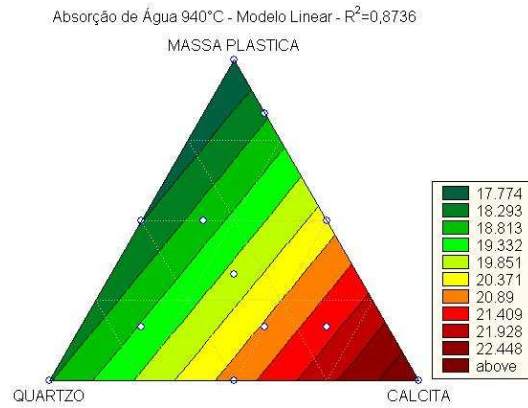


Retração Linear 1180°C - Linear

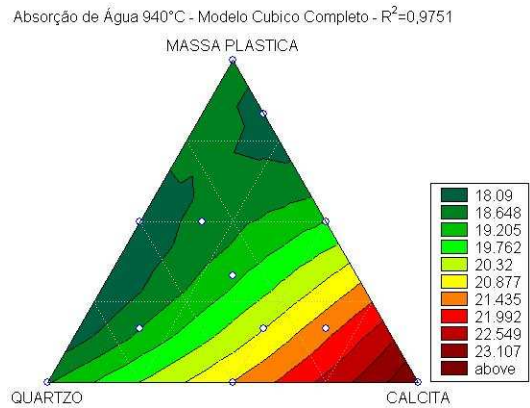
Retração Linear - 1120°C - Modelo Cubico Completo - $R^2=0,9936$



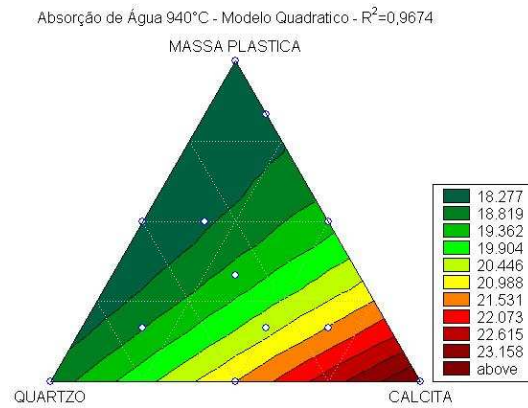
Retração Linear 1180°C - Cúbico Completo



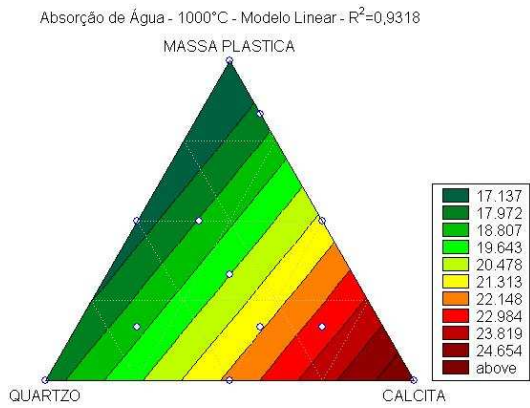
Absorção de Água 940°C - Linear



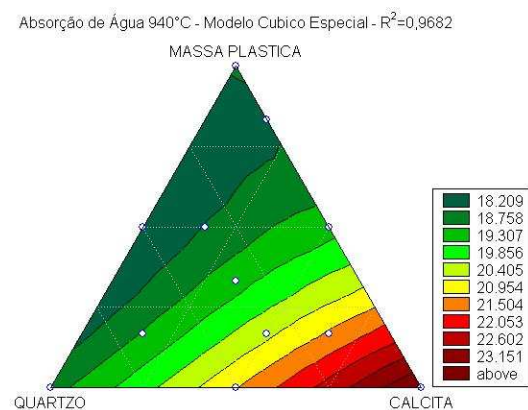
Absorção de Água 940°C - Cúbico Completo



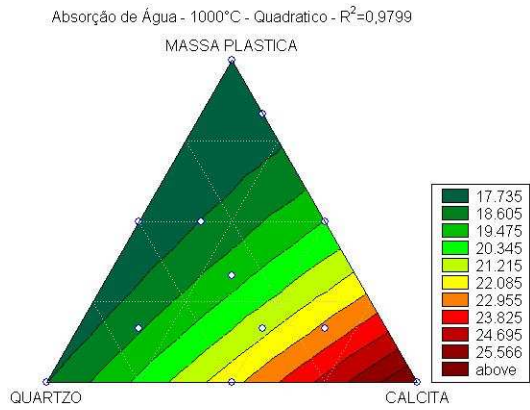
Absorção de Água 940°C - Quadrático



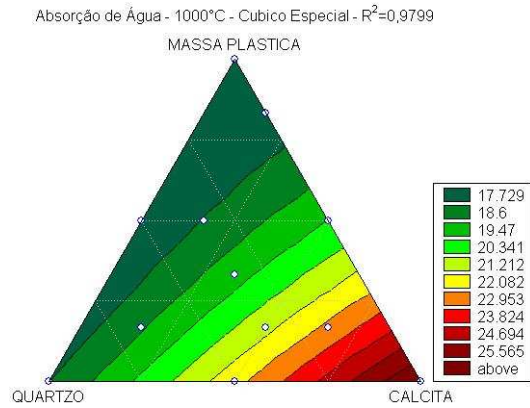
Absorção de Água 1000°C - Linear



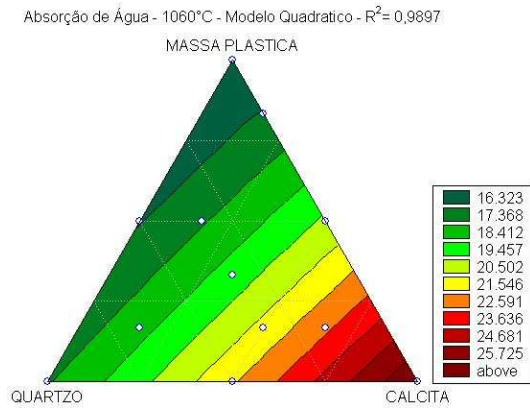
Absorção de Água 940°C - Cúbico Especial



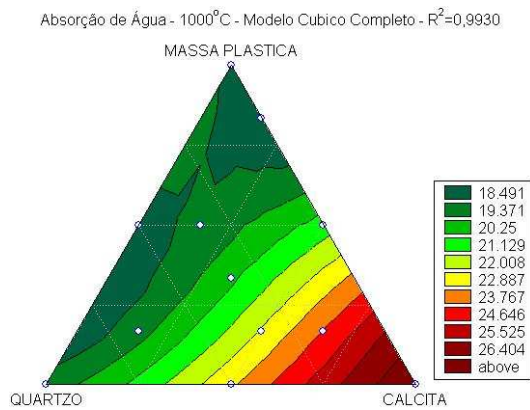
Absorção de Água 1000°C - Quadrático



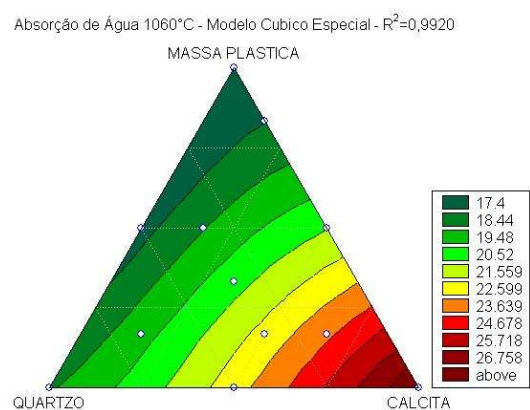
Absorção de Água 1000°C - Cúbico Especial



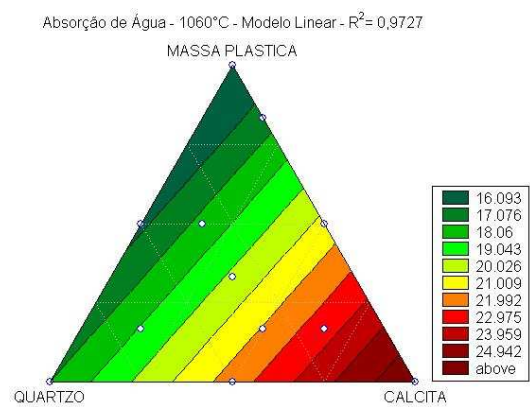
Absorção de Água 1060°C - Quadrático



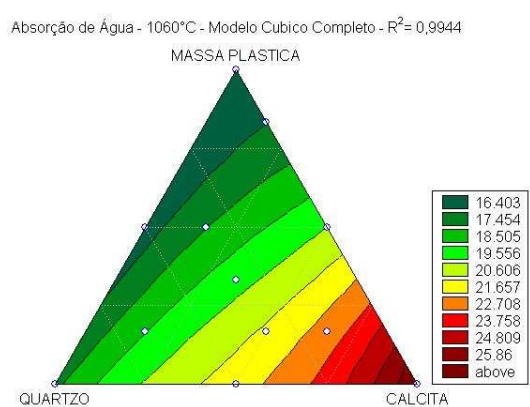
Absorção de Água 1000°C - Cúbico Completo



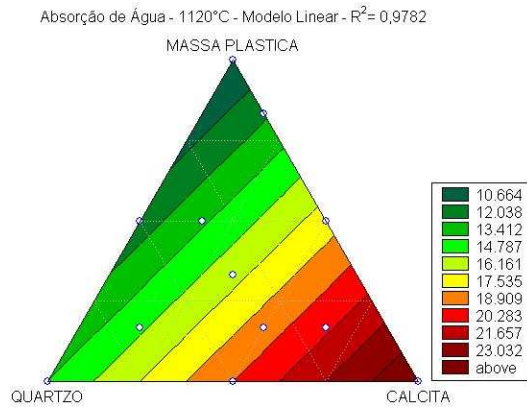
Absorção de Água 1060°C - Cúbico Especial



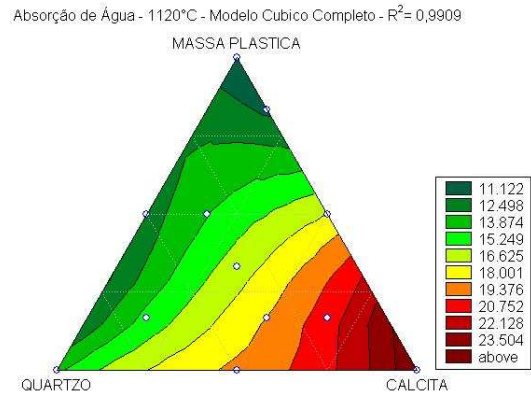
Absorção de Água 1060°C - Linear



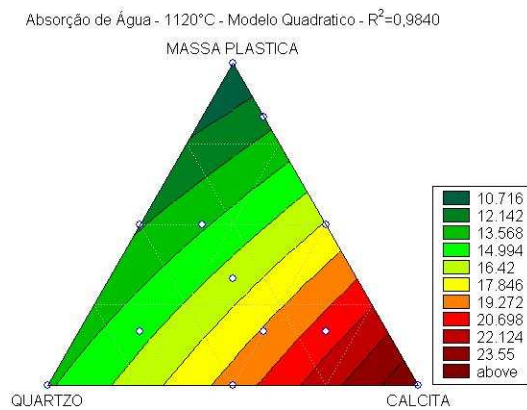
Absorção de Água 1060°C - Cúbico Completo



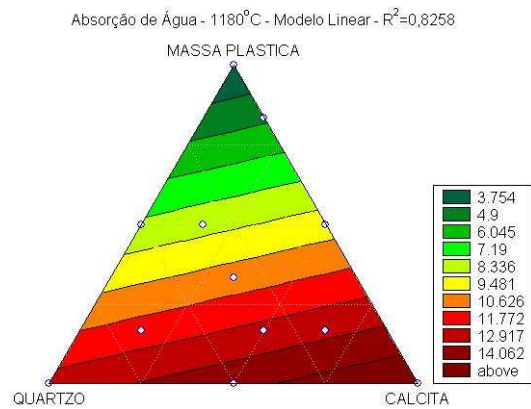
Absorção de Água 1120°C - Linear



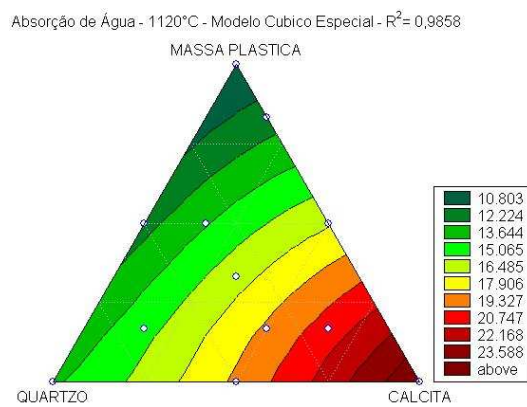
Absorção de Água 1120°C - Cúbico Completo



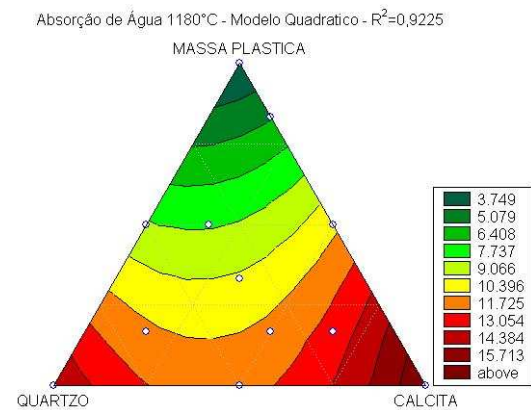
Absorção de Água 1120°C - Quadrático



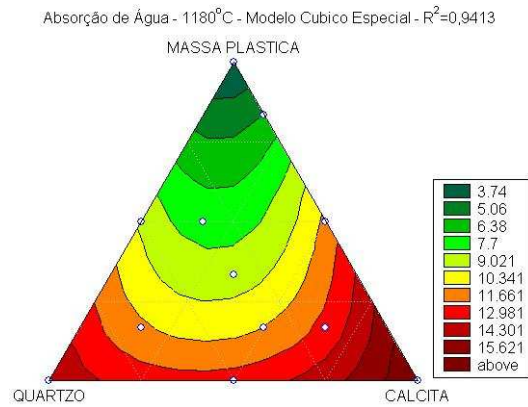
Absorção de Água 1180°C - Linear



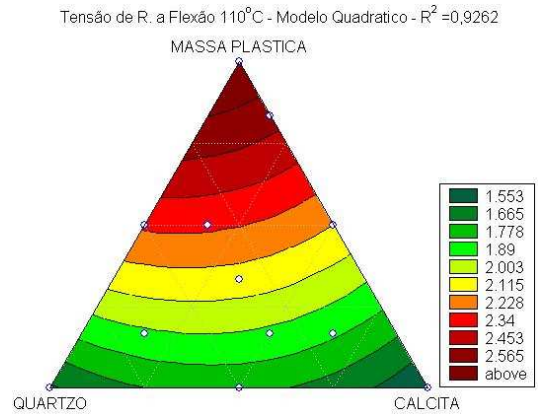
Absorção de Água 1120°C - Cúbico Especial



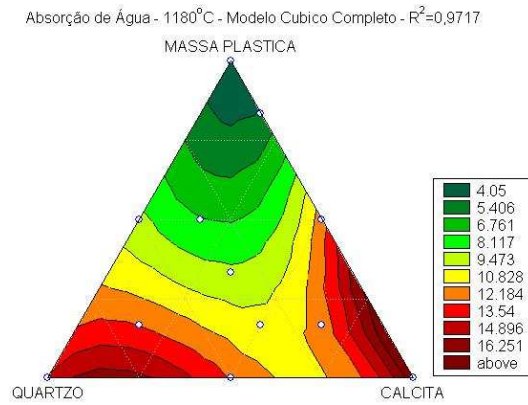
Absorção de Água 1180°C - Quadrático



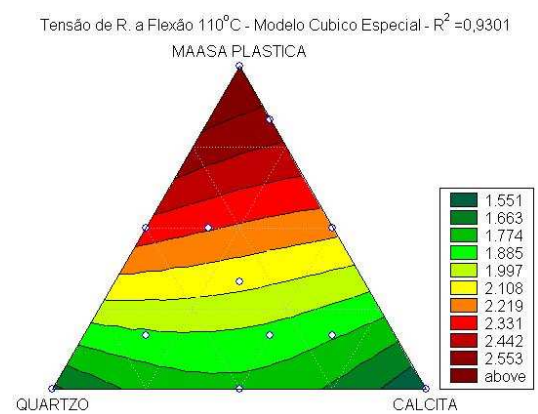
Absorção de Água 1180°C - Cúbico Especial



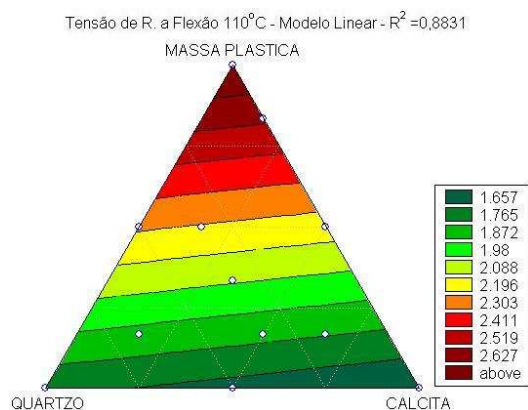
Tensão de Rup. à Flexão 110°C - Quadrático



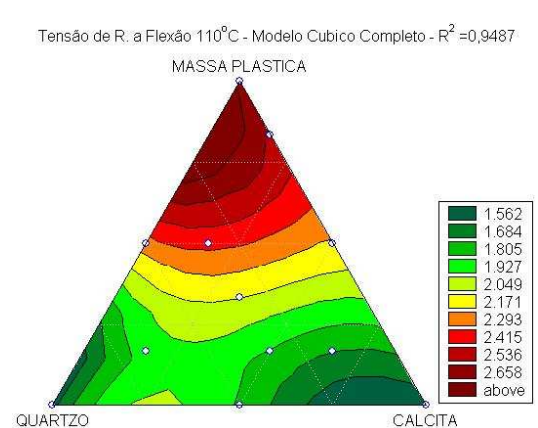
Absorção de Água 1180°C - Cúbico Completo



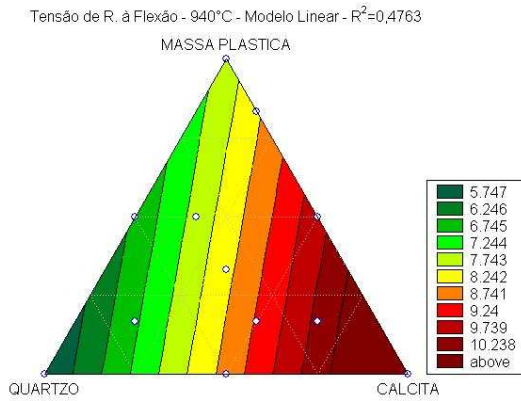
Tensão de R. à Flexão 110°C - Cúbico Especial



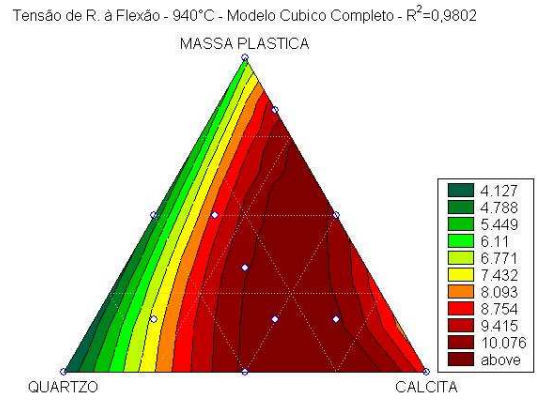
Tensão de Ruptura à Flexão 110°C - Linear



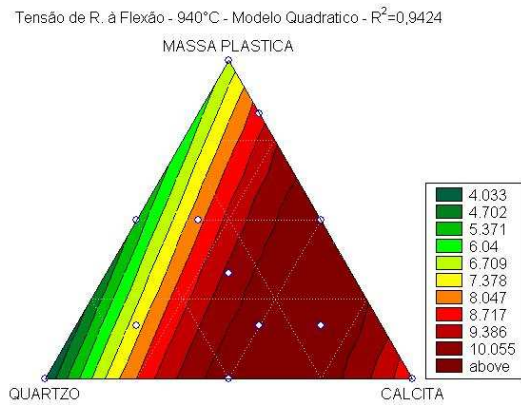
Tensão de R. à Flexão 110°C - Cúbico Completo



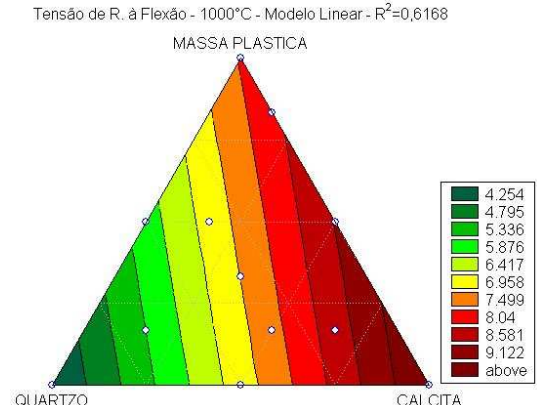
Tensão de Ruptura à Flexão 940°C - Linear



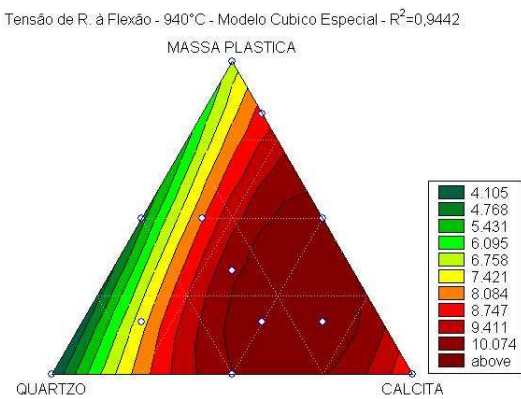
Tensão de Ruptura à Flexão 940°C – Cúb. Completo



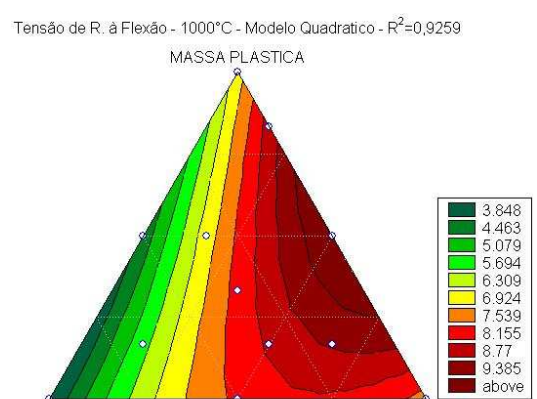
Tensão de Ruptura à Flexão 940°C - Quadrático



Tensão de Ruptura à Flexão 1000°C - Linear

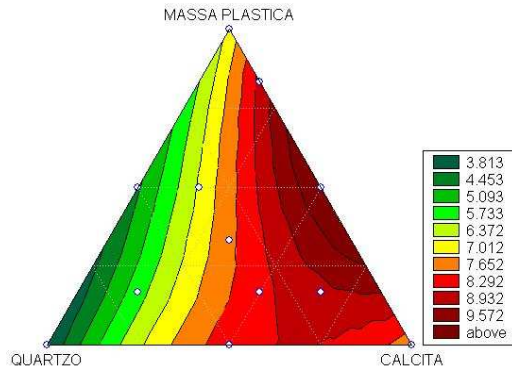


Tensão de Ruptura à Flexão 940°C - Cúbico Especial



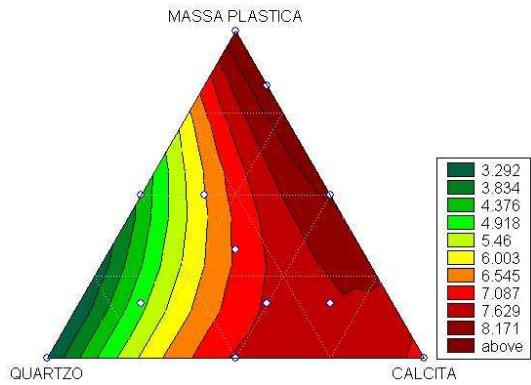
Tensão de Rup. à Flexão 1000°C - Quadrático

Tensão de R. à Flexão - 1000°C - Modelo Cubico Especial - $R^2=0,9336$



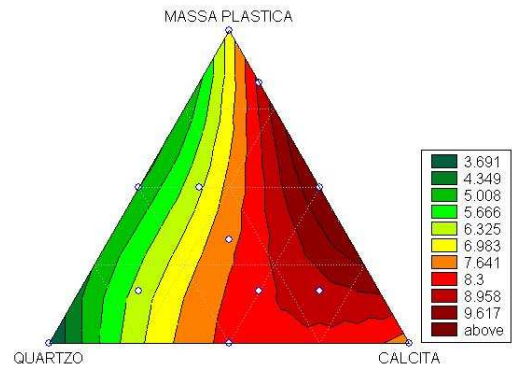
Tensão de R. à Flexão 1000°C - Cúbico Especial

Tensão de R. à Flexão - 1060°C - Modelo Quadratico - $R^2=0,9114$



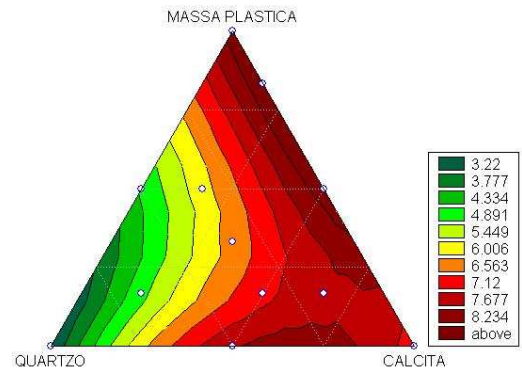
Tensão de Rup. à Flexão 1060°C - Quadrático

Tensão de R. à Flexão - 1000°C - Modelo Cubico Completo - $R^2=0,9410$



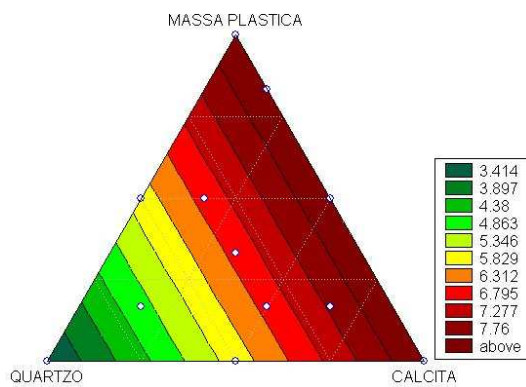
Tensão de R. à Flexão 1000°C - Cúbico Completo

Tensão de R. à Flexão - 1060°C - Modelo Cubico Especial - $R^2=0,9289$



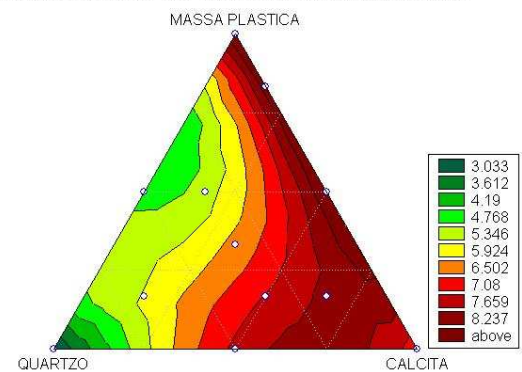
Tensão de R. à Flexão 1060°C - Cúbico Especial

Tensão de R. à Flexão - 1060°C - Modelo Linear - $R^2=0,7186$



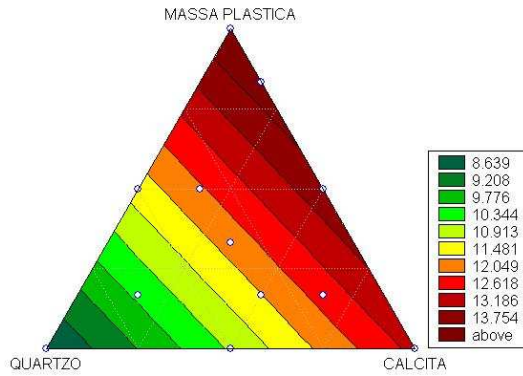
Tensão de Ruptura à Flexão 1060°C - Linear

Tensão de R. à Flexão - 1060°C - Modelo Cubico Completo - $R^2=0,9567$



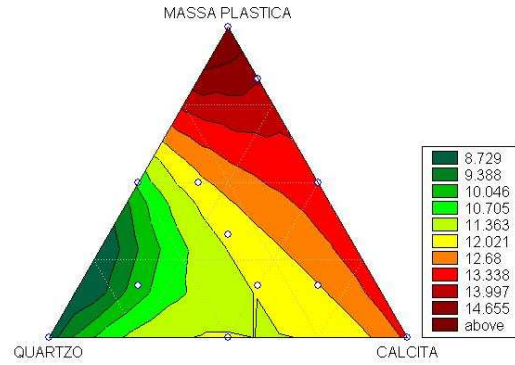
Tensão de R. à Flexão 1060°C - Cúbico Completo

Tensão de R. à Flexão - 1120°C - Modelo Linear - $R^2=0,8304$



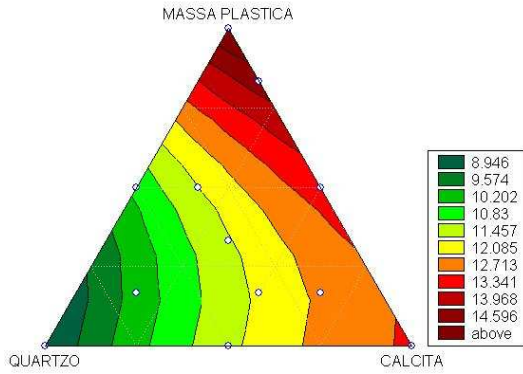
Tensão de Ruptura à Flexão 1120°C - Linear

Tensão de R. à Flexão - 1120°C - Modelo Cubico Completo - $R^2=0,9102$



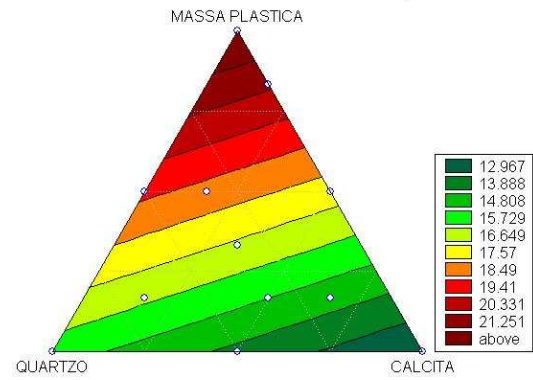
Tensão de R. à Flexão 1120°C - Cúbico Completo

Tensão de R. à Flexão - 1120°C - Modelo Quadrático - $R^2=0,9017$



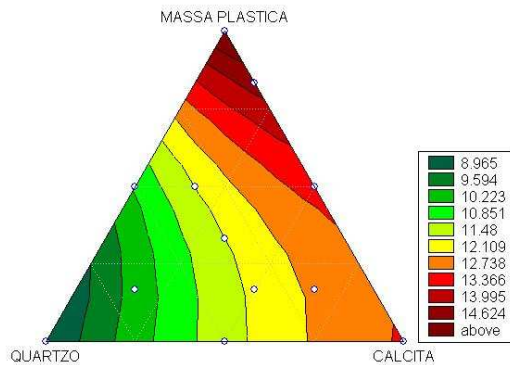
Tensão de Rup. à Flexão 1120°C - Quadrático

Tensão de R. à Flexão - 1180°C - Modelo Linear - $R^2=0,8241$



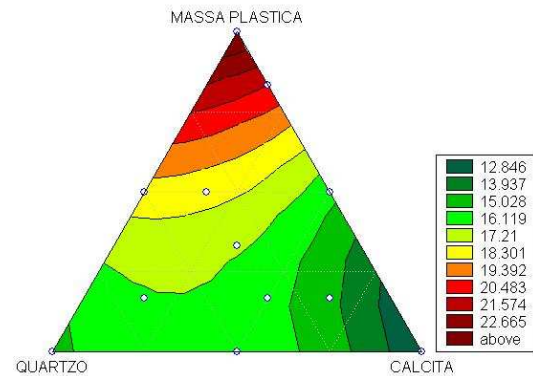
Tensão de Ruptura à Flexão 1180°C - Linear

Tensão de R. à Flexão - 1120°C - Modelo Cubico Especial - $R^2=0,9024$



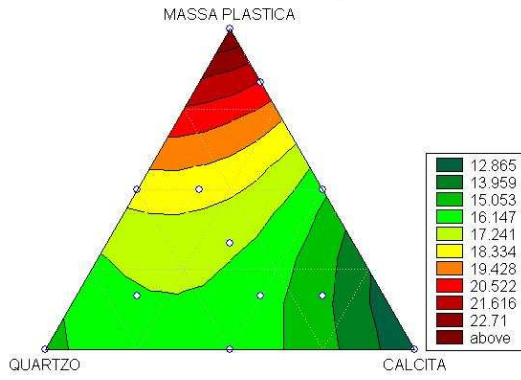
Tensão de R. à Flexão 1120°C - Cúbico Especial

Tensão de R. à Flexão - 1180°C - Modelo Quadrático - $R^2=0,9304$



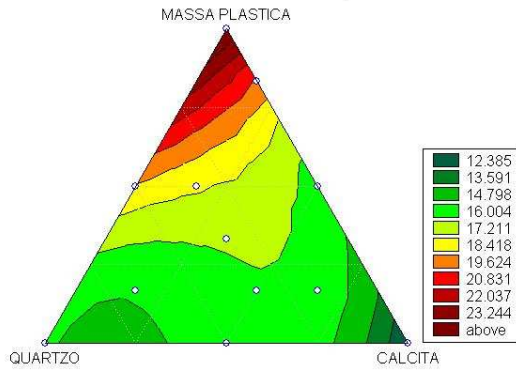
Tensão de Rup. à Flexão 1180°C - Quadrático

Tensão de R. à Flexão-1180°C-Modelo Cubica Especial-R²=0,9312



Tensão de R. à Flexão 1180°C - Cúbico Especial

Tensão de R. à Flexão-1180°C-Modelo Cubica Completo-R²=0,9813

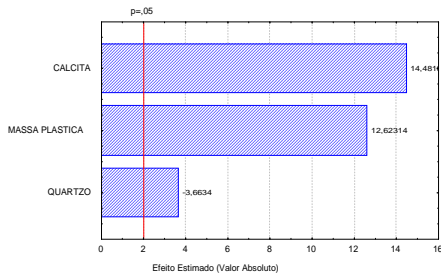


Tensão de R. à Flexão 1180°C - Cúbico Completo

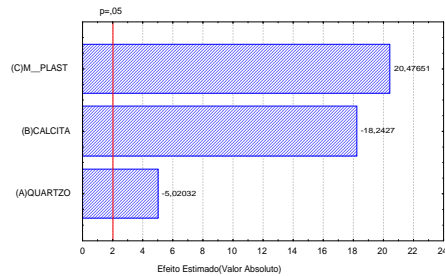
Anexos 4

Diagramas de Pareto

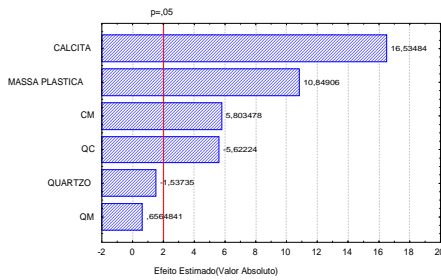
Gráficos de Pareto



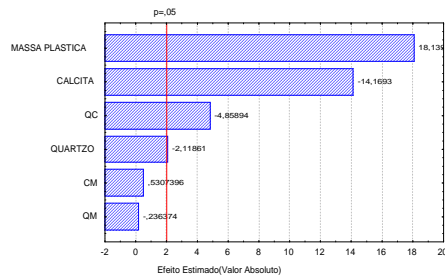
Retração Linear a 940°C - linear



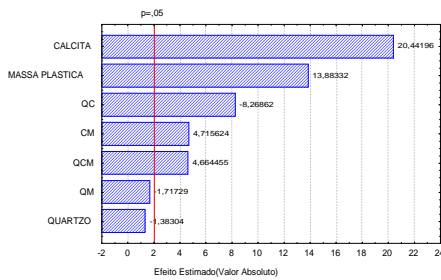
Retração Linear a 1000°C - linear



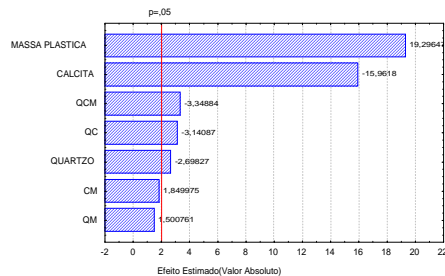
Retração Linear a 940°C - quadrático



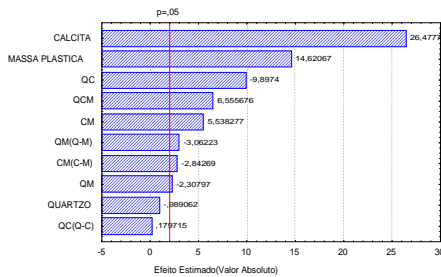
Retração Linear a 1000°C - quadrático



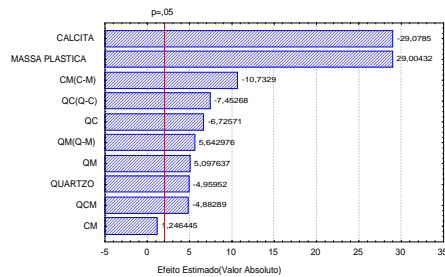
Retração Linear a 940°C - cúbico especial



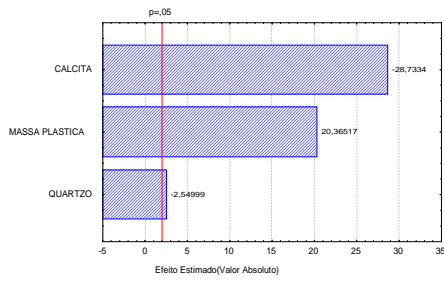
Retração Linear a 1000°C - cúbico especial



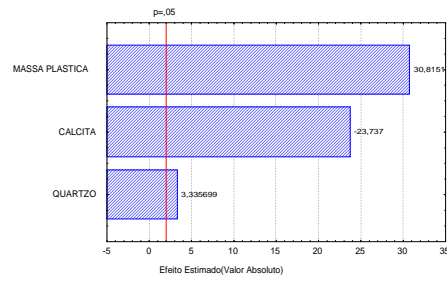
Retração Linear a 940°C - cúbico completo



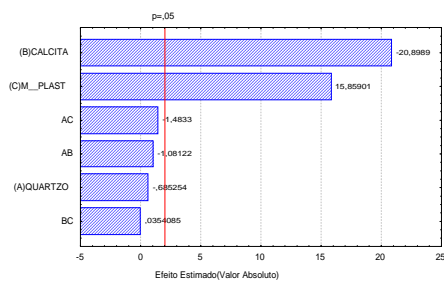
Retração Linear a 1000°C - cúbico completo



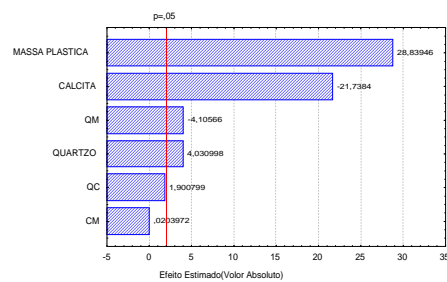
Retração Linear a 1060°C - linear



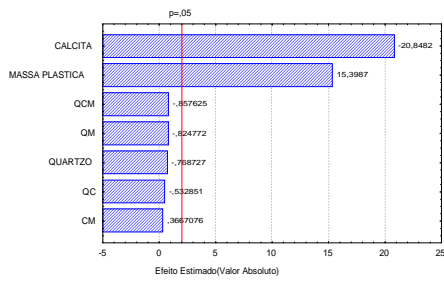
Retração Linear a 1120°C - linear



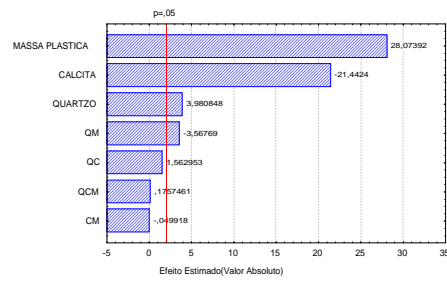
Retração Linear a 1060°C - quadrático



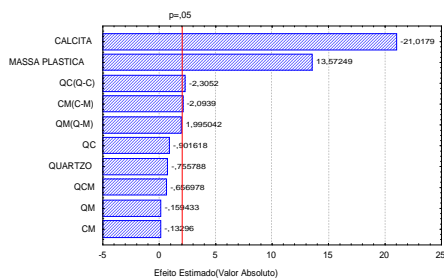
Retração Linear a 1120°C - quadrático



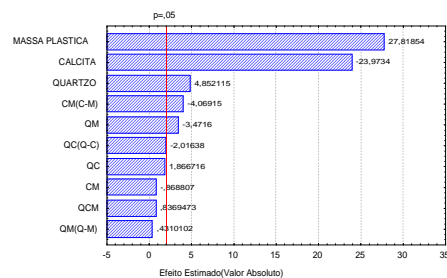
Retração Linear a 1060°C - cúbico especial



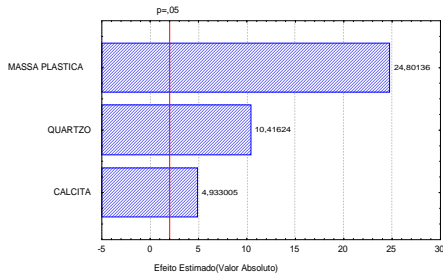
Retração Linear a 1120°C - cúbico especial



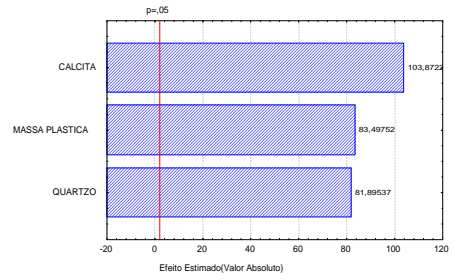
Retração Linear a 1060°C - cúbico completo



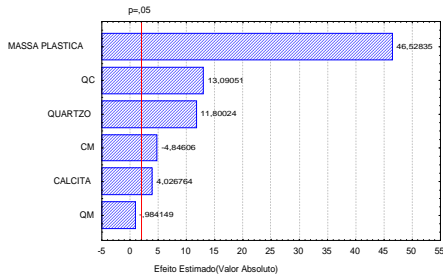
Retração Linear a 1120°C - cúbico completo



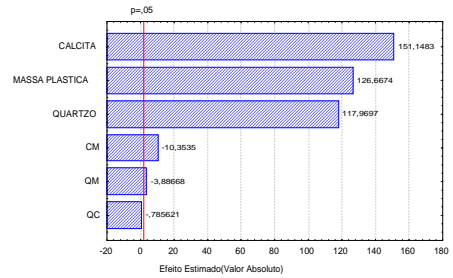
Retração Linear a 1180°C - linear



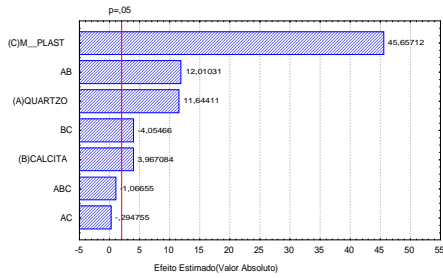
Absorção de Água 940°C - linear



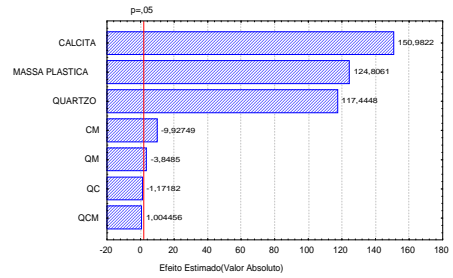
Retração Linear a 1180°C - quadrático



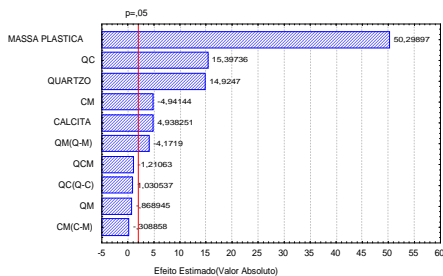
Absorção de Água 940°C - quadrático



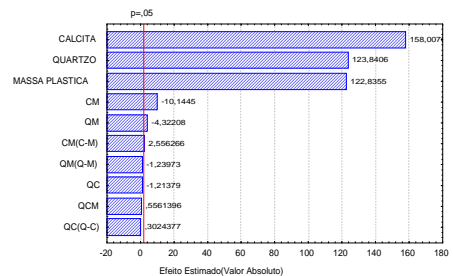
Retração Linear a 1180°C - cúbico especial



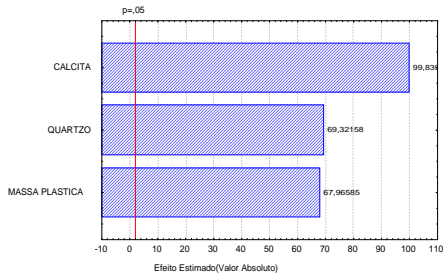
Absorção de Água 940°C - cúbico especial



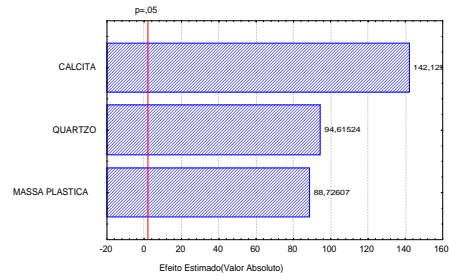
Retração Linear a 1180°C - cúbico completo



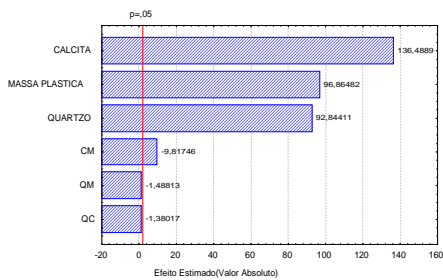
Absorção de Água 940°C - cúbico completo



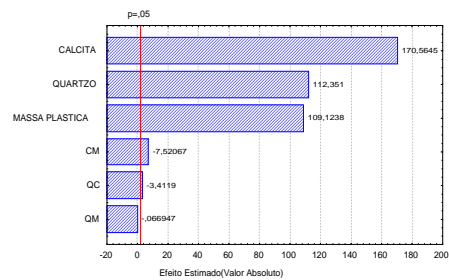
Absorção de Água 1000°C - linear



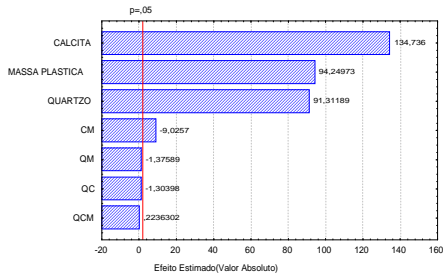
Absorção de Água 1060°C - linear



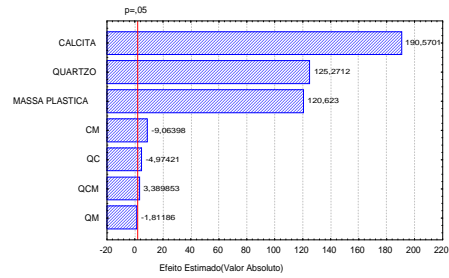
Absorção de Água 1000°C - quadrático



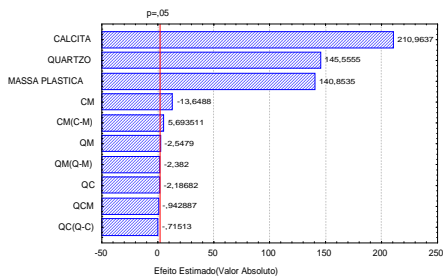
Absorção de Água 1060°C - quadrático



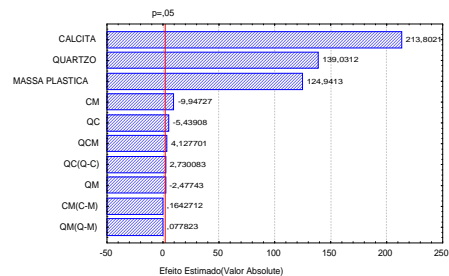
Absorção de Água 1000°C - cúbico especial



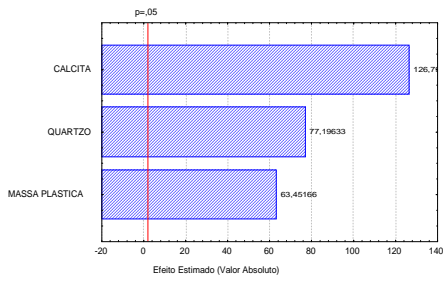
Absorção de Água 1060°C - cúbico especial



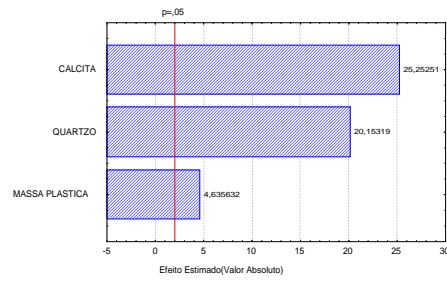
Absorção de Água 1000°C - cúbico completo



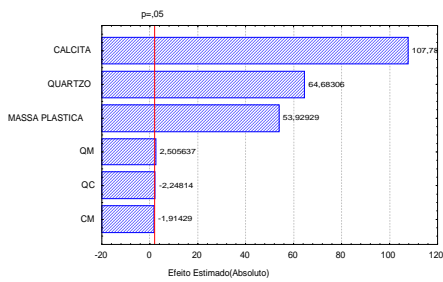
Absorção de Água 1060°C - cúbico completo



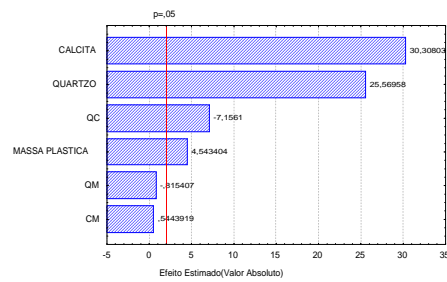
Absorção de Água 1120°C - linear



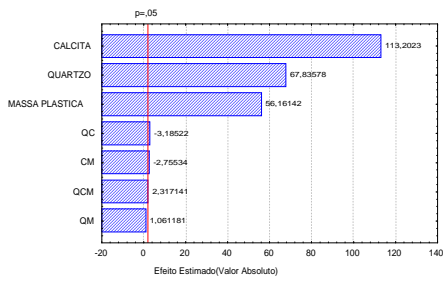
Absorção de Água 1180°C - linear



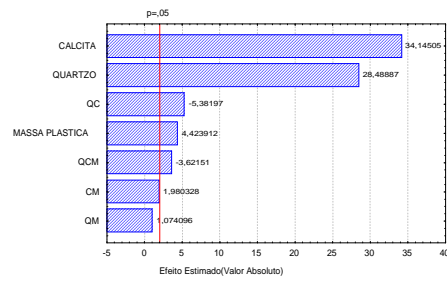
Absorção de Água 1120°C - quadrático



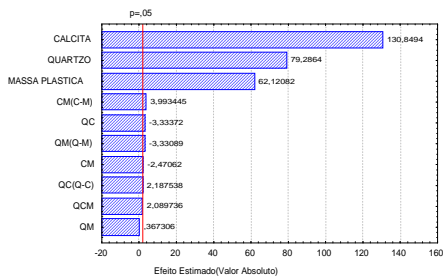
Absorção de Água 1180°C - quadrático



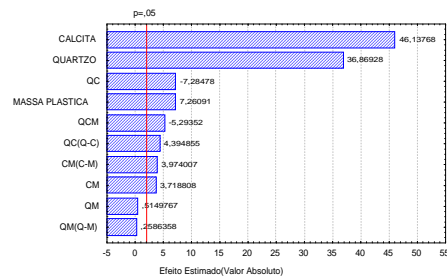
Absorção de Água 1120°C - cúbico especial



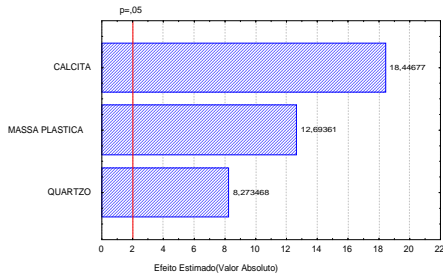
Absorção de Água 1180°C - cúbico especial



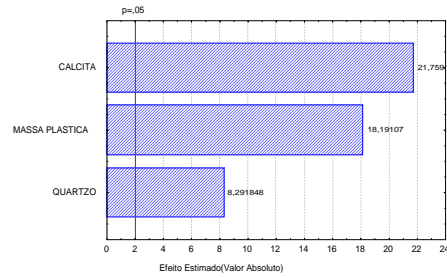
Absorção de Água 1120°C - cúbico completo



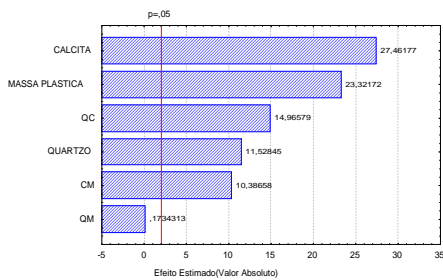
Absorção de Água 1180°C - cúbico completo



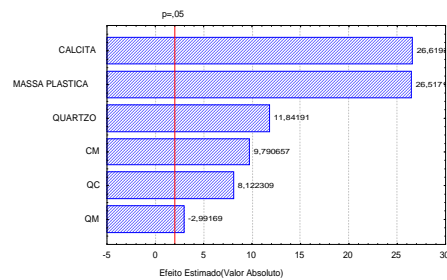
Tensão de Ruptura à Flexão 940°C - linear



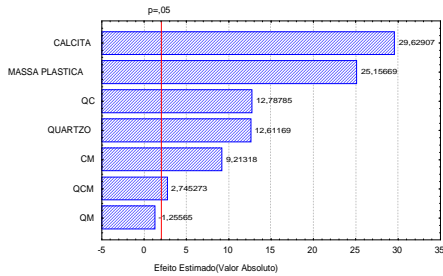
Tensão de Ruptura à Flexão 1000°C - linear



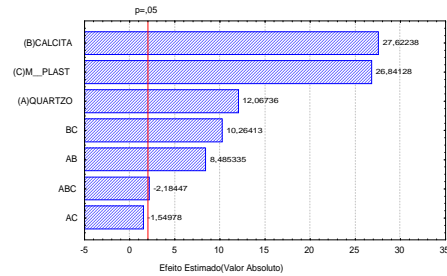
Tensão de Ruptura à Flexão 940°C - quadrático



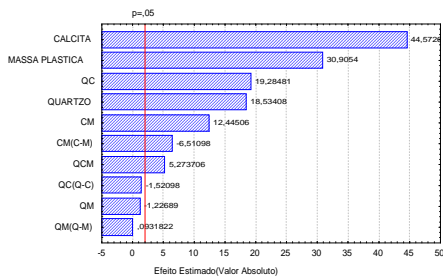
Tensão de Ruptura à Flexão 1000°C - quadrático



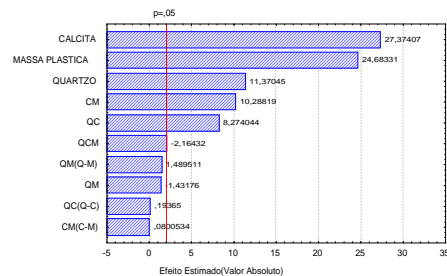
Tensão de Rup. à Flexão 940°C - cúbico especial



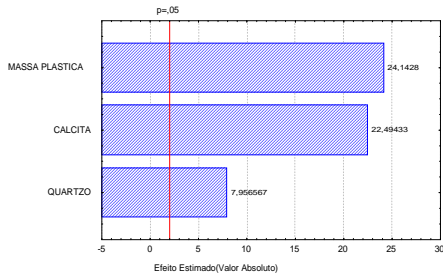
Tensão de Rup. à Flexão 1000°C - cúbico especial



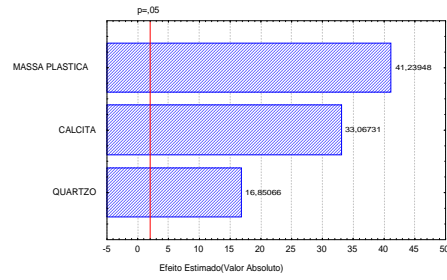
Tensão de Rup. à Flexão 940°C - cúbico completo



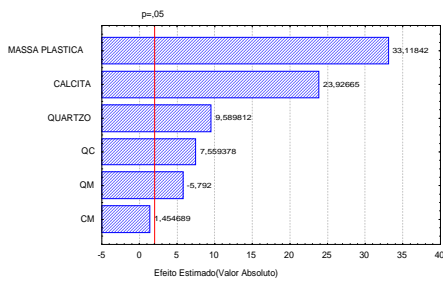
Tensão de R. à Flexão 1000°C - cúbico completo



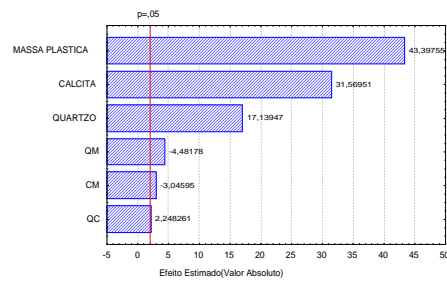
Tensão de Ruptura à Flexão 1060°C - linear



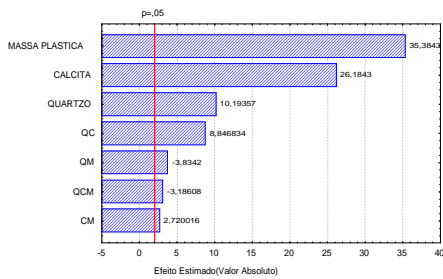
Tensão de Ruptura à Flexão 1120°C - linear



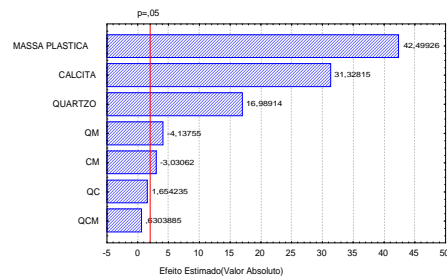
Tensão de Ruptura à Flexão 1060°C - quadrático



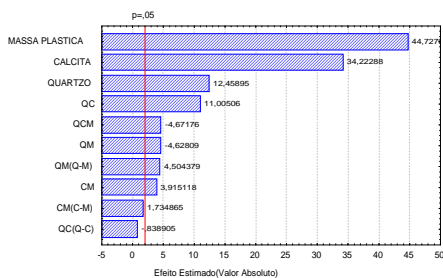
Tensão de Ruptura à Flexão 1120°C - quadrático



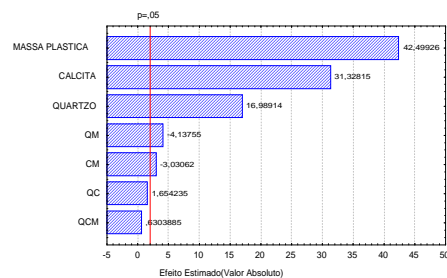
Tensão de Rup. à Flexão 1060°C - cúbico especial



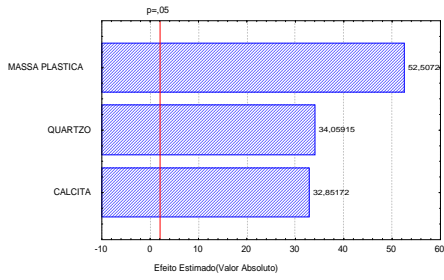
Tensão de Rup. à Flexão 1120°C - cúbico especial



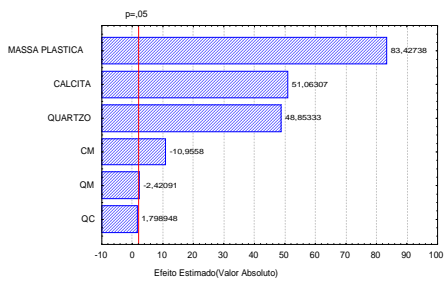
Tensão de R. à Flexão 1060°C - cúbico completo



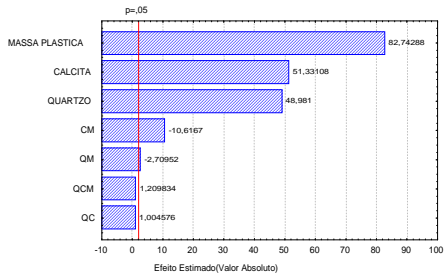
Tensão de R. à Flexão 1120°C - cúbico completo



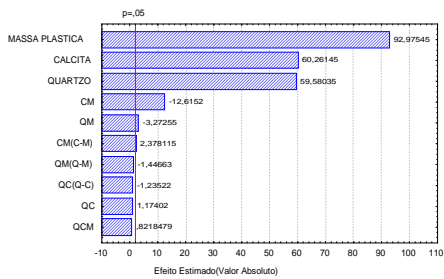
Tensão de Ruptura à Flexão 1180°C - linear



Tensão de Ruptura à Flexão 1180°C - quadrático



Tensão de Rup. à Flexão 1180°C - cúbico especial



Tensão de R. à Flexão 1180°C - cúbico completo

Anexos 5

Tabelas Planejamento Fatorial

Tabela XXIII: Representação dos códigos com os dados dos ensaios cerâmicos para o planejamento fatorial completo usando os pontos das formulações F₅, F₇ e F₉.

Nº	Variáveis Controladas			Variáveis Respostas		
	MF	GC(#)	T(°C)	RL(%)	AA(%)	TRF(N/mm ²)
1-1	+1	+1,25	+2	6,30	2,27	16,34
2-1	+1	+1,25	+1	0,75	18,67	10,55
3-1	+1	+1,25	0	-0,45	22,38	8,03
4-1	+1	+1,25	-1	-0,21	20,19	10,05
5-1	+1	+1,25	-2	0,09	19,61	11,20
6-1	+1	0	+2	2,80	9,23	15,41
7-1	+1	0	+1	0,74	18,27	10,06
8-1	+1	0	0	-0,49	20,56	7,52
9-1	+1	0	-1	-0,22	21,08	9,10
10-1	+1	0	-2	0,09	19,88	10,32
11-1	+1	-1	+2	2,60	9,99	14,63
12-1	+1	-1	+1	0,68	16,76	11,02
13-1	+1	-1	0	-0,60	18,77	7,30
14-1	+1	-1	-1	-0,18	21,66	9,02
15-1	+1	-1	-2	0,08	18,10	9,81
16-1	0	+1,25	+2	3,75	5,68	18,15
17-1	0	+1,25	+1	1,04	15,42	13,51
18-1	0	+1,25	0	-0,35	18,66	7,02
19-1	0	+1,25	-1	-0,11	19,91	7,99
20-1	0	+1,25	-2	0,16	18,96	9,78
21-1	0	0	+2	3,05	6,45	17,13
22-1	0	0	+1	1,03	14,85	12,85
23-1	0	0	0	-0,47	18,86	6,48
24-1	0	0	-1	-0,07	19,01	8,41
25-1	0	0	-2	0,18	19,10	10,04
26-1	0	-1	+2	2,98	4,35	16,25
27-1	0	-1	+1	1,10	13,36	11,33
28-1	0	-1	0	-0,49	18,11	7,42
29-1	0	-1	-1	-0,10	18,22	8,31
30-1	0	-1	-2	0,16	17,05	9,11
31-1	-1	+1,25	+2	6,30	4,93	17,35
32-1	-1	+1,25	+1	1,70	14,78	12,10
33-1	-1	+1,25	0	0,20	17,02	5,05
34-1	-1	+1,25	-1	0,10	17,80	6,03
35-1	-1	+1,25	-2	0,12	18,80	8,00
36-1	-1	0	+2	2,80	4,38	16,81
37-1	-1	0	+1	1,58	14,02	11,13
38-1	-1	0	0	0,15	17,69	4,70
39-1	-1	0	-1	0,08	17,30	5,73
40-1	-1	0	-2	0,16	18,57	8,30
41-1	-1	-1	+2	2,60	3,67	15,33
42-1	-1	-1	+1	1,65	11,96	10,17
43-1	-1	-1	0	0,13	16,22	5,22
44-1	-1	-1	-1	0,07	16,90	5,05

45-1	-1	-1	-2	0,11	17,53	8,05
1-2	+1	+1,25	+2	6,80	2,70	16,42
2-2	+1	+1,25	+1	0,72	18,80	11,13
3-2	+1	+1,25	0	-0,51	22,77	8,17
4-2	+1	+1,25	-1	-0,20	20,40	9,31
5-2	+1	+1,25	-2	0,11	19,98	10,48
6-2	+1	0	+2	3,30	9,15	15,59
7-2	+1	0	+1	0,61	18,16	10,41
8-2	+1	0	0	-0,56	20,40	8,00
9-2	+1	0	-1	-0,17	21,30	8,33
10-2	+1	0	-2	0,10	19,92	10,54
11-2	+1	-1	+2	2,80	9,12	15,12
12-2	+1	-1	+1	0,72	16,40	10,40
13-2	+1	-1	0	-0,55	18,22	7,85
14-2	+1	-1	-1	-0,19	21,52	9,12
15-2	+1	-1	-2	0,05	18,80	10,03
16-2	0	+1,25	+2	4,38	5,56	17,30
17-2	0	+1,25	+1	1,01	15,89	13,05
18-2	0	+1,25	0	-0,32	18,89	7,67
19-2	0	+1,25	-1	-0,12	19,05	9,11
20-2	0	+1,25	-2	0,17	20,05	10,10
21-2	0	0	+2	3,05	5,97	16,98
22-2	0	0	+1	1,00	15,44	12,52
23-2	0	0	0	-0,24	18,92	6,60
24-2	0	0	-1	-0,09	19,56	8,11
25-2	0	0	-2	0,18	18,95	10,66
26-2	0	-1	+2	3,12	4,14	15,75
27-2	0	-1	+1	1,09	12,98	11,08
28-2	0	-1	0	-0,44	18,86	7,95
29-2	0	-1	-1	-0,09	18,40	9,02
30-2	0	-1	-2	0,17	17,40	9,79
31-2	-1	+1,25	+2	3,78	5,14	17,73
32-2	-1	+1,25	+1	1,82	14,80	12,30
33-2	-1	+1,25	0	0,18	17,49	7,55
34-2	-1	+1,25	-1	0,08	17,90	8,81
35-2	-1	+1,25	-2	0,12	18,60	8,55
36-2	-1	0	+2	4,47	5,01	16,98
37-2	-1	0	+1	1,93	14,48	11,40
38-2	-1	0	0	0,08	17,67	4,96
39-2	-1	0	-1	0,07	17,60	5,37
40-2	-1	0	-2	0,15	18,28	8,67
41-2	-1	-1	+2	4,68	3,49	16,02
42-2	-1	-1	+1	2,00	11,83	10,95
43-2	-1	-1	0	0,19	16,34	6,33
44-2	-1	-1	-1	0,08	16,80	6,02
45-2	-1	-1	-2	0,13	17,57	8,33
1-3	+1	+1,25	+2	6,30	2,31	16,31
2-3	+1	+1,25	+1	0,68	18,60	14,35
3-3	+1	+1,25	0	-0,55	21,52	9,95

4-3	+1	+1,25	-1	-0,23	20,15	10,27
5-3	+1	+1,25	-2	0,10	20,44	11,03
6-3	+1	0	+2	2,20	8,35	15,15
7-3	+1	0	+1	0,58	18,16	13,07
8-3	+1	0	0	-0,46	20,57	8,90
9-3	+1	0	-1	-0,22	21,52	10,89
10-3	+1	0	-2	0,08	19,96	9,50
11-3	+1	-1	+2	2,20	9,27	14,90
12-3	+1	-1	+1	0,67	16,65	12,95
13-3	+1	-1	0	-0,52	19,16	9,11
14-3	+1	-1	-1	-0,20	20,97	9,33
15-3	+1	-1	-2	0,07	18,30	10,02
16-3	0	+1,25	+2	4,93	6,48	15,83
17-3	0	+1,25	+1	1,07	15,63	10,32
18-3	0	+1,25	0	-0,29	19,34	7,75
19-3	0	+1,25	-1	-0,09	19,94	7,22
20-3	0	+1,25	-2	0,15	21,73	7,17
21-3	0	0	+2	3,35	5,34	14,83
22-3	0	0	+1	1,08	15,32	9,60
23-3	0	0	0	-0,19	19,04	5,29
24-3	0	0	-1	-0,10	18,92	5,77
25-3	0	0	-2	0,17	18,84	6,80
26-3	0	-1	+2	3,30	4,79	14,03
27-3	0	-1	+1	1,08	13,89	10,11
28-3	0	-1	0	-0,38	19,27	6,05
29-3	0	-1	-1	-0,08	18,25	5,91
30-3	0	-1	-2	0,15	18,05	7,10
31-3	-1	+1,25	+2	3,96	5,63	19,13
32-3	-1	+1,25	+1	1,75	12,62	15,05
33-3	-1	+1,25	0	0,17	17,68	10,17
34-3	-1	+1,25	-1	0,07	17,50	10,11
35-3	-1	+1,25	-2	0,14	18,47	8,99
36-3	-1	0	+2	4,19	5,12	19,92
37-3	-1	0	+1	1,99	14,62	13,69
38-3	-1	0	0	0,08	17,50	8,21
39-3	-1	0	-1	0,08	17,40	8,85
40-3	-1	0	-2	0,17	18,20	9,00
41-3	-1	-1	+2	4,56	3,11	18,95
42-3	-1	-1	+1	1,98	12,83	14,31
43-3	-1	-1	0	0,15	15,74	9,55
44-3	-1	-1	-1	0,09	17,50	9,03
45-3	-1	-1	-2	0,14	18,00	8,88
1-4	+1	+1,25	+2	7,00	2,43	16,36
2-4	+1	+1,25	+1	0,65	18,69	14,05
3-4	+1	+1,25	0	-0,49	22,22	11,00
4-4	+1	+1,25	-1	-0,20	20,25	10,95
5-4	+1	+1,25	-2	0,06	21,01	9,55
6-4	+1	0	+2	3,00	10,18	15,72
7-4	+1	0	+1	0,66	18,85	13,02

8-4	+1	0	0	-0,51	20,88	8,86
9-4	+1	0	-1	-0,11	21,29	10,22
10-4	+1	0	-2	0,08	19,81	9,81
11-4	+1	-1	+2	2,50	9,46	14,74
12-4	+1	-1	+1	0,62	16,60	12,99
13-4	+1	-1	0	-0,48	18,72	9,90
14-4	+1	-1	-1	-0,22	21,38	10,57
15-4	+1	-1	-2	0,10	18,40	10,11
16-4	0	+1,25	+2	3,61	5,91	19,07
17-4	0	+1,25	+1	1,09	15,65	14,18
18-4	0	+1,25	0	-0,27	18,96	8,73
19-4	0	+1,25	-1	-0,12	19,97	9,07
20-4	0	+1,25	-2	0,14	20,25	9,71
21-4	0	0	+2	3,20	5,80	14,68
22-4	0	0	+1	1,06	15,05	9,33
23-4	0	0	0	-0,29	18,88	5,55
24-4	0	0	-1	-0,12	19,38	5,03
25-4	0	0	-2	0,15	18,74	7,20
26-4	0	-1	+2	2,50	4,43	15,86
27-4	0	-1	+1	1,07	13,41	12,33
28-4	0	-1	0	-0,40	18,75	7,07
29-4	0	-1	-1	-0,11	18,29	7,95
30-4	0	-1	-2	0,14	17,50	8,01
31-4	-1	+1,25	+2	3,66	5,90	18,43
32-4	-1	+1,25	+1	1,83	17,07	12,13
33-4	-1	+1,25	0	0,13	17,40	8,38
34-4	-1	+1,25	-1	0,05	17,73	9,09
35-4	-1	+1,25	-2	0,13	18,62	9,39
36-4	-1	0	+2	3,77	4,89	19,17
37-4	-1	0	+1	1,86	14,02	14,32
38-4	-1	0	0	0,20	17,67	8,87
39-4	-1	0	-1	0,06	17,78	8,17
40-4	-1	0	-2	0,18	18,67	9,42
41-4	-1	-1	+2	4,68	3,42	18,51
42-4	-1	-1	+1	1,95	12,21	13,99
43-4	-1	-1	0	0,17	16,10	9,01
44-4	-1	-1	-1	0,06	17,05	8,00
45-4	-1	-1	-2	0,15	17,70	8,79

MF: Massa Formulada, GC(%): Granulometria da Calcita, T(°C): Temperatura

Tabela XXIV: Representação dos códigos com os dados dos ensaios cerâmicos para o planejamento fatorial completo usando os pontos das formulações F₄ e F₅.

Nº	Variáveis Controladas			Variáveis Respostas		
	MF	GC(#)	T(°C)	RL(%)	AA(%)	TRF(N/mm ²)
1-1	+1	-1	+2	5,10	1,77	21,03
2-1	+1	-1	+1	2,92	11,00	15,67
3-1	+1	-1	0	0,55	14,83	8,97
4-1	+1	-1	-1	0,33	15,70	9,80
5-1	+1	-1	-2	0,18	16,43	10,38
6-1	+1	0	+2	4,93	2,00	19,07
7-1	+1	0	+1	2,83	11,07	14,10
8-1	+1	0	0	0,65	16,42	8,24
9-1	+1	0	-1	0,38	16,54	8,56
10-1	+1	0	-2	0,22	17,93	9,60
11-1	+1	1,25	+2	4,48	2,12	18,97
12-1	+1	1,25	+1	2,60	11,55	15,03
13-1	+1	1,25	0	0,58	16,13	8,58
14-1	+1	1,25	-1	0,35	16,32	9,02
15-1	+1	1,25	-2	0,19	18,36	9,75
16-1	-1	-1	+2	2,60	3,67	17,35
17-1	-1	-1	+1	1,65	11,96	12,10
18-1	-1	-1	0	0,13	16,22	5,05
19-1	-1	-1	-1	0,07	16,90	6,03
20-1	-1	-1	-2	0,11	17,53	8,00
21-1	-1	0	+2	2,80	4,38	16,81
22-1	-1	0	+1	1,58	14,02	11,13
23-1	-1	0	0	0,15	17,69	4,70
24-1	-1	0	-1	0,08	17,30	5,73
25-1	-1	0	-2	0,16	18,57	8,30
26-1	-1	1,25	+2	6,30	4,93	15,33
27-1	-1	1,25	+1	1,70	14,78	10,17
28-1	-1	1,25	0	0,20	17,02	5,22
29-1	-1	1,25	-1	0,10	17,80	5,05
30-1	-1	1,25	-2	0,12	18,80	8,05
1-2	+1	-1	+2	5,11	1,68	20,14
2-2	+1	-1	+1	2,95	10,50	16,60
3-2	+1	-1	0	0,60	14,61	9,15
4-2	+1	-1	-1	0,35	16,15	10,08
5-2	+1	-1	-2	0,22	17,45	11,25
6-2	+1	0	+2	4,78	2,60	19,07
7-2	+1	0	+1	2,70	10,72	14,39
8-2	+1	0	0	0,55	16,19	8,59
9-2	+1	0	-1	0,35	16,58	8,12
10-2	+1	0	-2	0,23	18,05	9,44
11-2	+1	1,25	+2	4,03	2,30	19,47
12-2	+1	1,25	+1	2,70	11,54	14,68
13-2	+1	1,25	0	0,67	15,84	9,63
14-2	+1	1,25	-1	0,36	16,94	8,75

15-2	+1	1,25	-2	0,21	18,77	9,13
16-2	-1	-1	+2	4,68	3,49	17,73
17-2	-1	-1	+1	2,00	11,83	12,30
18-2	-1	-1	0	0,19	16,34	7,55
19-2	-1	-1	-1	0,08	16,80	8,81
20-2	-1	-1	-2	0,13	17,57	8,55
21-2	-1	0	+2	4,47	5,01	16,98
22-2	-1	0	+1	1,93	14,48	11,40
23-2	-1	0	0	0,08	17,67	4,96
24-2	-1	0	-1	0,07	17,60	5,37
25-2	-1	0	-2	0,15	18,28	8,67
26-2	-1	1,25	+2	3,78	5,14	16,02
27-2	-1	1,25	+1	1,82	14,80	10,95
28-2	-1	1,25	0	0,18	17,49	6,33
29-2	-1	1,25	-1	0,08	17,90	6,02
30-2	-1	1,25	-2	0,12	18,60	8,33
1-3	+1	-1	+2	5,53	1,78	22,19
2-3	+1	-1	+1	2,88	10,44	17,72
3-3	+1	-1	0	0,62	13,95	10,11
4-3	+1	-1	-1	0,36	15,54	10,98
5-3	+1	-1	-2	0,21	17,26	12,13
6-3	+1	0	+2	4,86	2,26	24,50
7-3	+1	0	+1	2,82	10,92	15,36
8-3	+1	0	0	0,48	16,57	8,86
9-3	+1	0	-1	0,37	16,96	6,52
10-3	+1	0	-2	0,21	17,95	5,92
11-3	+1	1,25	+2	4,28	2,63	19,98
12-3	+1	1,25	+1	2,80	11,74	13,97
13-3	+1	1,25	0	0,49	16,71	9,15
14-3	+1	1,25	-1	0,33	16,76	8,22
15-3	+1	1,25	-2	0,22	18,67	8,71
16-3	-1	-1	+2	4,56	3,11	19,13
17-3	-1	-1	+1	1,98	12,83	15,05
18-3	-1	-1	0	0,15	15,74	10,17
19-3	-1	-1	-1	0,09	17,50	10,11
20-3	-1	-1	-2	0,14	18,00	8,99
21-3	-1	0	+2	4,19	5,12	19,92
22-3	-1	0	+1	1,99	14,62	13,69
23-3	-1	0	0	0,08	17,50	8,21
24-3	-1	0	-1	0,08	17,40	8,85
25-3	-1	0	-2	0,17	18,20	9,00
26-3	-1	1,25	+2	3,96	5,63	18,95
27-3	-1	1,25	+1	1,75	12,62	14,31
28-3	-1	1,25	0	0,17	17,68	9,55
29-3	-1	1,25	-1	0,07	17,50	9,03
30-3	-1	1,25	-2	0,14	18,47	8,88
1-4	+1	-1	+2	4,78	1,74	17,77
2-4	+1	-1	+1	3,00	10,65	15,58
3-4	+1	-1	0	0,50	14,46	10,19

4-4	+1	-1	-1	0,32	15,80	5,90
5-4	+1	-1	-2	0,23	17,05	6,75
6-4	+1	0	+2	4,58	1,33	14,74
7-4	+1	0	+1	2,42	10,49	8,58
8-4	+1	0	0	0,58	16,46	2,44
9-4	+1	0	-1	0,36	16,30	2,91
10-4	+1	0	-2	0,25	17,50	4,00
11-4	+1	1,25	+2	4,71	2,35	16,17
12-4	+1	1,25	+1	2,61	11,61	10,77
13-4	+1	1,25	0	0,55	16,23	4,95
14-4	+1	1,25	-1	0,32	16,67	5,03
15-4	+1	1,25	-2	0,24	18,60	6,56
16-4	-1	-1	+2	4,68	3,42	18,43
17-4	-1	-1	+1	1,95	12,21	12,13
18-4	-1	-1	0	0,17	16,10	8,38
19-4	-1	-1	-1	0,06	17,05	9,09
20-4	-1	-1	-2	0,15	17,70	9,39
21-4	-1	0	+2	3,77	4,89	19,17
22-4	-1	0	+1	1,86	14,02	14,32
23-4	-1	0	0	0,20	17,67	8,87
24-4	-1	0	-1	0,06	17,78	8,17
25-4	-1	0	-2	0,18	18,67	9,42
26-4	-1	1,25	+2	3,66	5,90	18,51
27-4	-1	1,25	+1	1,83	17,07	13,99
28-4	-1	1,25	0	0,13	17,40	9,01
29-4	-1	1,25	-1	0,05	17,73	8,00
30-4	-1	1,25	-2	0,13	18,62	8,79

Tabela XXV: Representação dos códigos com os dados dos ensaios cerâmicos para o planejamento fatorial completo usando os pontos das formulações F₅ e F₈.

Nº	Variáveis Controladas			Variáveis Respostas		
	MF	GC(#)	T(°C)	RL(%)	AA(%)	TRF(N/mm2)
1-1	+1	-1	+2	2,00	8,85	16,10
2-1	+1	-1	+1	1,10	14,18	12,55
3-1	+1	-1	0	-0,30	18,72	8,00
4-1	+1	-1	-1	-0,02	19,28	9,96
5-1	+1	-1	-2	0,23	18,30	9,55
6-1	+1	0	+2	2,60	9,46	15,90
7-1	+1	0	+1	1,08	17,06	12,74
8-1	+1	0	0	-0,21	19,78	8,78
9-1	+1	0	-1	0,03	19,78	10,26
10-1	+1	0	-2	0,26	19,09	9,84
11-1	+1	1,25	+2	5,40	5,21	16,32
12-1	+1	1,25	+1	1,04	16,49	12,81
13-1	+1	1,25	0	-0,20	20,53	8,27
14-1	+1	1,25	-1	0,03	19,66	10,01
15-1	+1	1,25	-2	0,18	18,92	10,00
16-1	-1	-1	+2	2,60	3,67	17,35
17-1	-1	-1	+1	1,65	11,96	12,10
18-1	-1	-1	0	0,13	16,22	5,05
19-1	-1	-1	-1	0,07	16,90	6,03
20-1	-1	-1	-2	0,11	17,53	8,00
21-1	-1	0	+2	2,80	4,38	16,81
22-1	-1	0	+1	1,58	14,02	11,13
23-1	-1	0	0	0,15	17,69	4,70
24-1	-1	0	-1	0,08	17,30	5,73
25-1	-1	0	-2	0,16	18,57	8,30
26-1	-1	1,25	+2	6,30	4,93	15,33
27-1	-1	1,25	+1	1,70	14,78	10,17
28-1	-1	1,25	0	0,20	17,02	5,22
29-1	-1	1,25	-1	0,10	17,80	5,05
30-1	-1	1,25	-2	0,12	18,80	8,05
1-2	+1	-1	+2	2,50	8,31	16,15
2-2	+1	-1	+1	1,09	14,54	12,61
3-2	+1	-1	0	-0,32	19,15	8,37
4-2	+1	-1	-1	0,01	19,23	9,96
5-2	+1	-1	-2	0,22	18,40	9,55
6-2	+1	0	+2	2,70	9,51	15,18
7-2	+1	0	+1	1,04	16,22	12,89
8-2	+1	0	0	-0,14	19,09	8,87
9-2	+1	0	-1	0,02	19,59	10,46
10-2	+1	0	-2	0,25	18,83	10,07
11-2	+1	1,25	+2	5,50	5,16	16,12
12-2	+1	1,25	+1	1,08	16,97	13,11
13-2	+1	1,25	0	-0,30	19,94	8,38
14-2	+1	1,25	-1	0,01	19,62	10,31

15-2	+1	1,25	-2	0,19	19,88	9,98
16-2	-1	-1	+2	4,68	3,49	17,73
17-2	-1	-1	+1	2,00	11,83	12,30
18-2	-1	-1	0	0,19	16,34	7,55
19-2	-1	-1	-1	0,08	16,80	8,81
20-2	-1	-1	-2	0,13	17,57	8,55
21-2	-1	0	+2	4,47	5,01	16,98
22-2	-1	0	+1	1,93	14,48	11,40
23-2	-1	0	0	0,08	17,67	4,96
24-2	-1	0	-1	0,07	17,60	5,37
25-2	-1	0	-2	0,15	18,28	8,67
26-2	-1	1,25	+2	3,78	5,14	16,02
27-2	-1	1,25	+1	1,82	14,80	10,95
28-2	-1	1,25	0	0,18	17,49	6,33
29-2	-1	1,25	-1	0,08	17,90	6,02
30-2	-1	1,25	-2	0,12	18,60	8,33
1-3	+1	-1	+2	2,20	8,24	16,88
2-3	+1	-1	+1	1,08	14,97	12,57
3-3	+1	-1	0	-0,25	19,83	8,39
4-3	+1	-1	-1	0,02	19,91	10,31
5-3	+1	-1	-2	0,25	18,00	10,56
6-3	+1	0	+2	2,30	10,86	17,36
7-3	+1	0	+1	1,08	16,43	12,06
8-3	+1	0	0	-0,29	19,86	6,08
9-3	+1	0	-1	0,01	19,73	8,48
10-3	+1	0	-2	0,25	19,14	10,35
11-3	+1	1,25	+2	5,80	4,62	17,32
12-3	+1	1,25	+1	1,10	17,38	12,54
13-3	+1	1,25	0	-0,22	19,01	7,27
14-3	+1	1,25	-1	0,02	19,43	9,01
15-3	+1	1,25	-2	0,20	19,37	10,87
16-3	-1	-1	+2	4,56	3,11	18,73
17-3	-1	-1	+1	1,98	12,83	16,35
18-3	-1	-1	0	0,15	15,74	10,17
19-3	-1	-1	-1	0,09	17,50	10,11
20-3	-1	-1	-2	0,14	18,00	8,99
21-3	-1	0	+2	4,19	5,12	19,92
22-3	-1	0	+1	1,99	14,62	13,69
23-3	-1	0	0	0,08	17,50	8,21
24-3	-1	0	-1	0,08	17,40	8,85
25-3	-1	0	-2	0,17	18,20	9,00
26-3	-1	1,25	+2	3,96	5,63	18,95
27-3	-1	1,25	+1	1,75	12,62	14,31
28-3	-1	1,25	0	0,17	17,68	9,55
29-3	-1	1,25	-1	0,07	17,50	9,03
30-3	-1	1,25	-2	0,14	18,47	8,88
1-4	+1	-1	+2	2,30	8,47	16,59
2-4	+1	-1	+1	1,07	14,56	12,83
3-4	+1	-1	0	-0,23	19,23	6,55

4-4	+1	-1	-1	0,03	19,47	8,17
5-4	+1	-1	-2	0,20	18,23	9,38
6-4	+1	0	+2	2,70	9,34	16,93
7-4	+1	0	+1	1,01	16,79	12,74
8-4	+1	0	0	-0,24	19,15	6,19
9-4	+1	0	-1	0,01	19,60	8,17
10-4	+1	0	-2	0,24	19,27	9,38
11-4	+1	1,25	+2	6,00	5,00	17,17
12-4	+1	1,25	+1	1,07	16,95	13,05
13-4	+1	1,25	0	-0,19	19,83	7,07
14-4	+1	1,25	-1	0,04	19,57	8,29
15-4	+1	1,25	-2	0,22	19,39	9,31
16-4	-1	-1	+2	4,68	3,42	18,43
17-4	-1	-1	+1	1,95	12,21	12,13
18-4	-1	-1	0	0,17	16,10	8,38
19-4	-1	-1	-1	0,06	17,05	9,09
20-4	-1	-1	-2	0,15	17,70	9,39
21-4	-1	0	+2	3,77	4,89	18,17
22-4	-1	0	+1	1,86	14,02	14,32
23-4	-1	0	0	0,20	17,67	8,87
24-4	-1	0	-1	0,06	17,78	8,17
25-4	-1	0	-2	0,18	18,67	9,42
26-4	-1	1,25	+2	3,66	5,90	18,51
27-4	-1	1,25	+1	1,83	17,07	13,99
28-4	-1	1,25	0	0,13	17,40	9,01
29-4	-1	1,25	-1	0,05	17,73	8,00
30-4	-1	1,25	-2	0,13	18,62	8,79

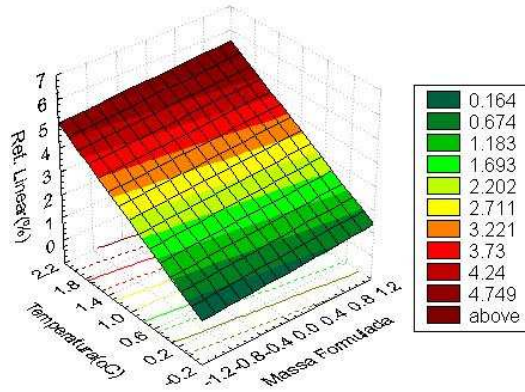
Anexos 6

Superfícies de Respostas: Planejamento Fatorial

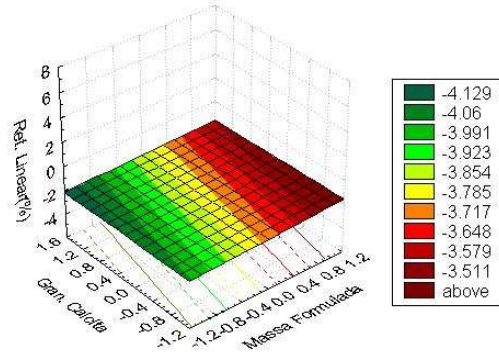
Superfície de Resposta para o Tratamento Fatorial entre as Formulações F₄ e F₅

Retração Linear

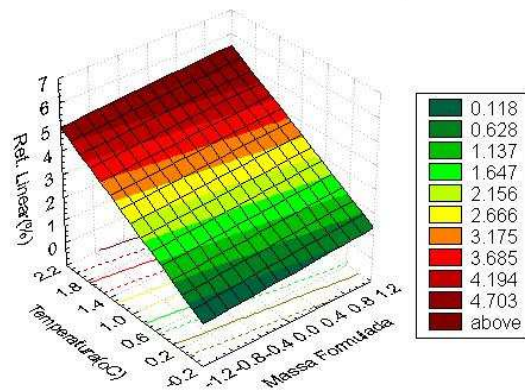
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Gran. da calcita = 100# - Erro Puro=0,2879



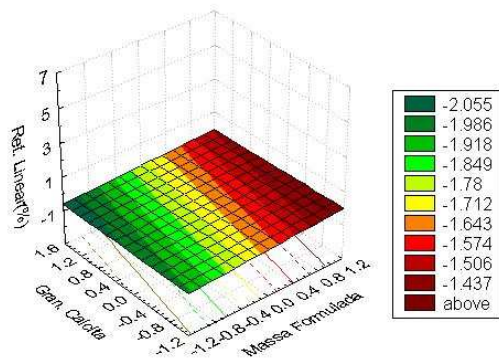
Efeito da Massa Formulada e Granulometria da Calcita
T= 940°C - Erro Puro=0,2879



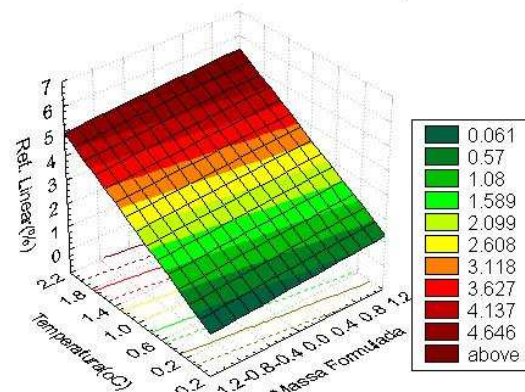
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Gran. da calcita = 200# - Erro Puro=0,2879



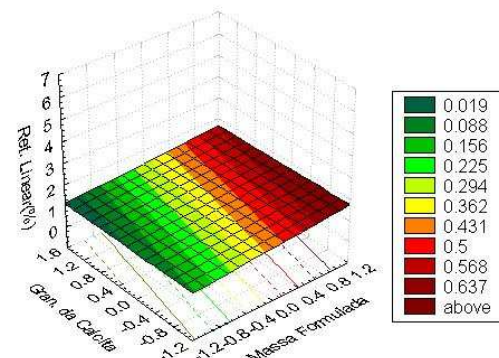
Efeito da Massa Formulada e Granulometria da Calcita
T= 1000°C - Erro Puro=0,2879



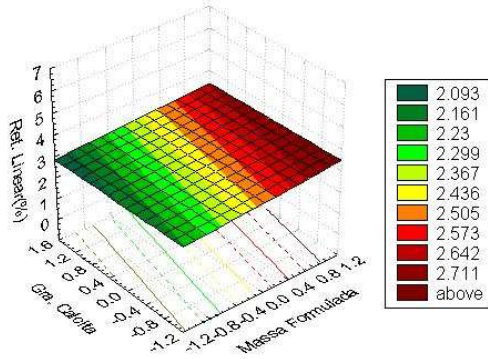
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Gran. da calcita = 325# - Erro Puro=0,2879



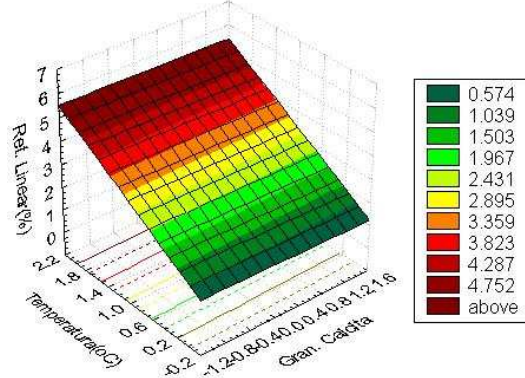
Efeito da Massa Formulada e Granulometria da Calcita
T= 1060°C - Erro Puro=0,2879



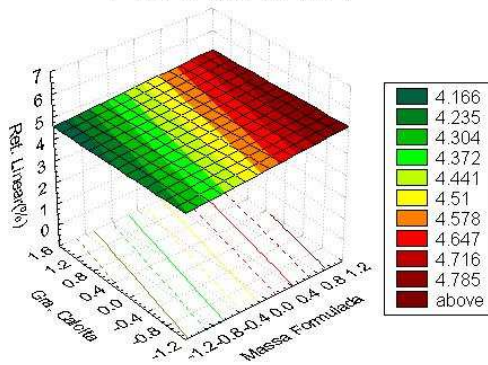
Efeito da Massa Formulada e Granulometria da Calcita
 T= 1120°C - Erro Puro=0,2879



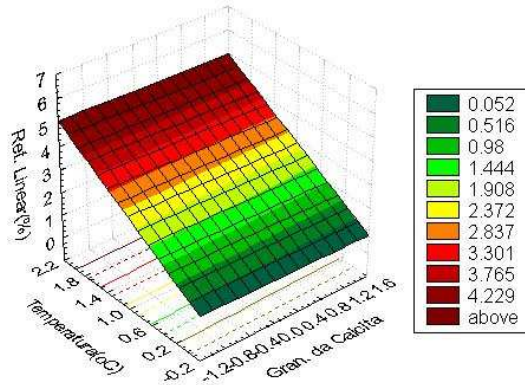
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
 Formulação 4 - Erro Puro=0,2879



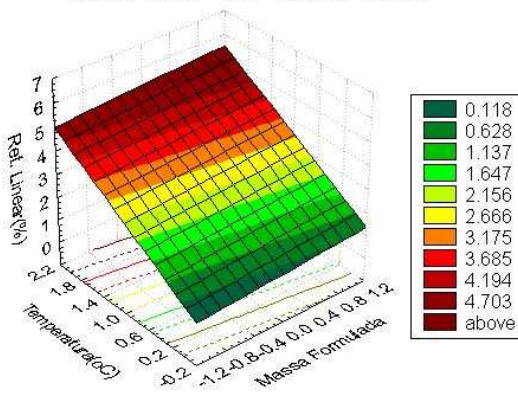
Efeito da Massa Formulada e Granulometria da Calcita
 T= 1180°C - Erro Puro=0,2879



Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
 Formulação 5 - Erro Puro=0,2879

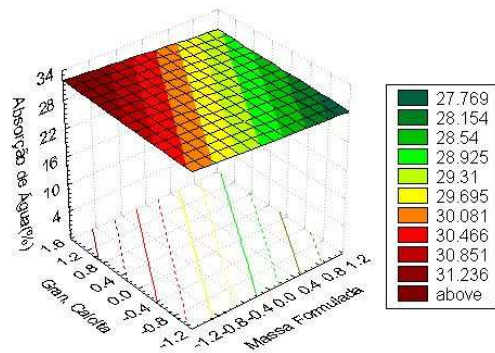


Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
 Gran. da Calcita = 200# - Erro Puro=0,2879

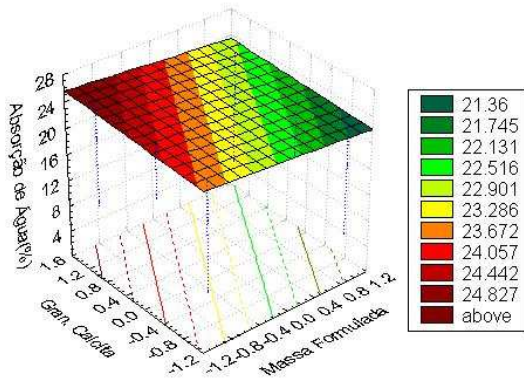


Absorção de Água

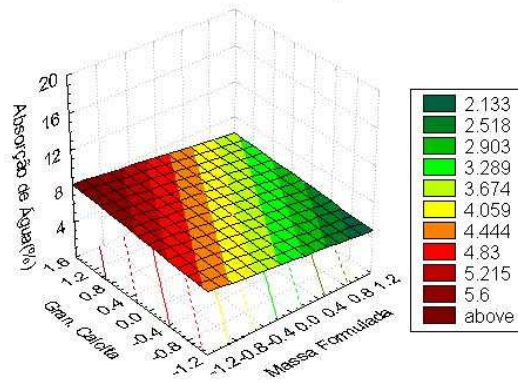
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
 T= 940°C - Erro Puro=0,0873



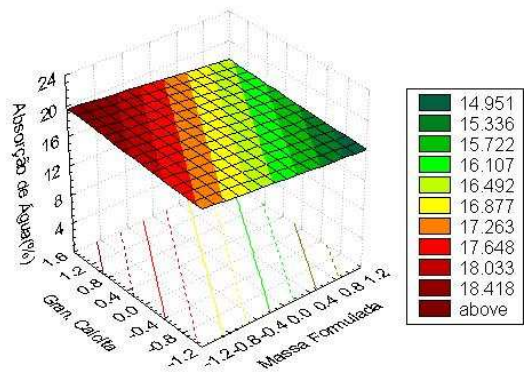
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1000°C - Erro Puro=0,0873



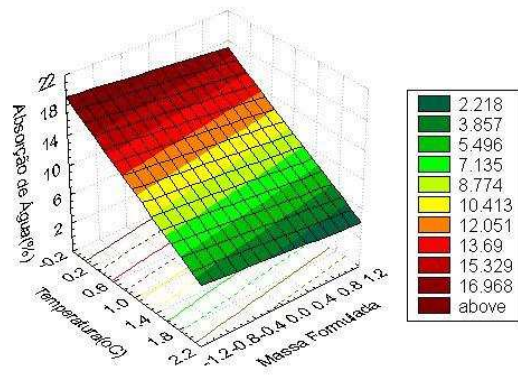
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1180°C - Erro Puro=0,0873



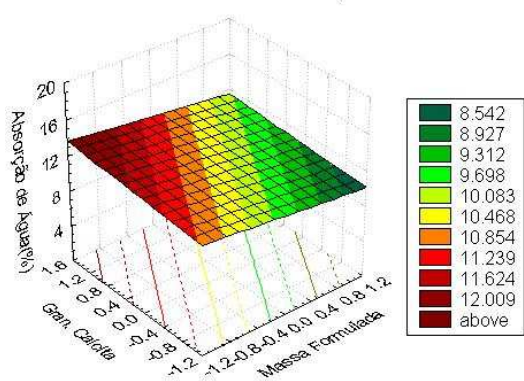
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1060°C - Erro Puro=0,0873



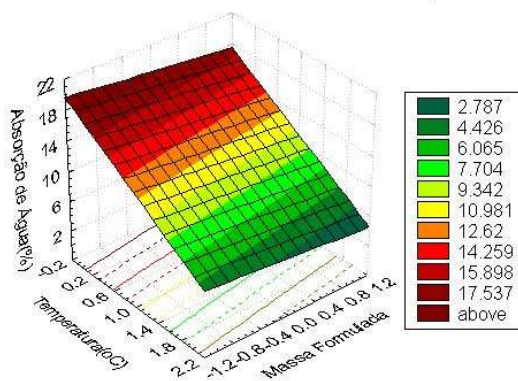
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=100# - Erro Puro=0,0873



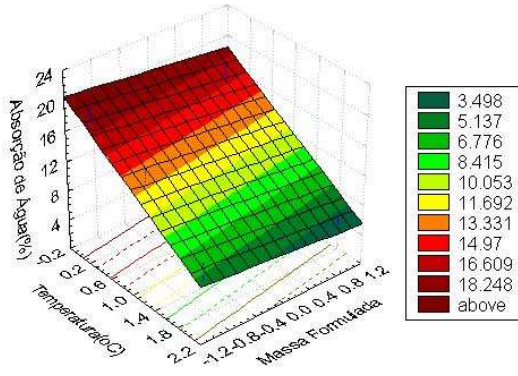
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1120°C - Erro Puro=0,0873



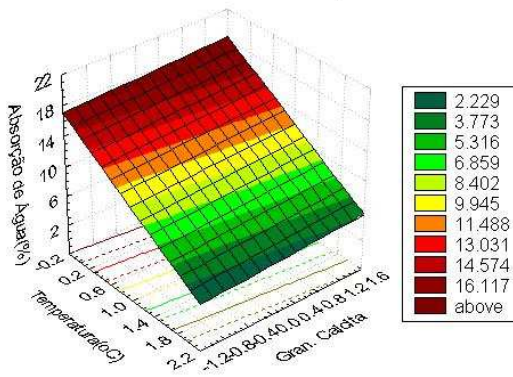
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=200# - Erro Puro=0,0873



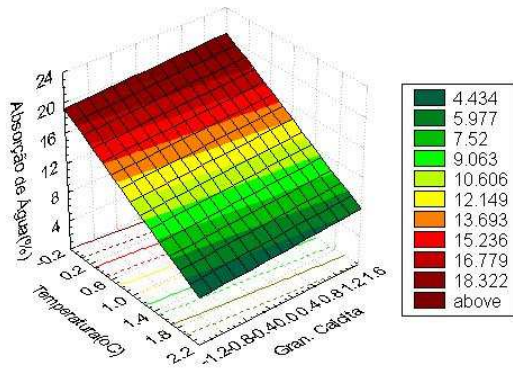
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=325# - Erro Puro=0,0873



Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 4 - Erro Puro=0,0873



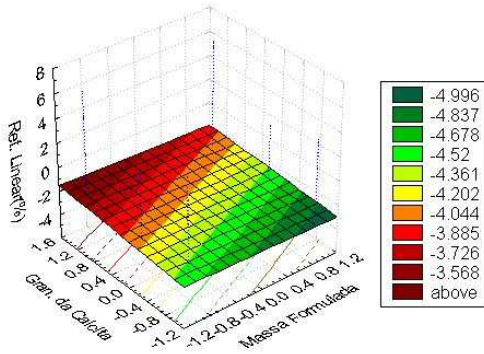
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 5 - Erro Puro=0,0873



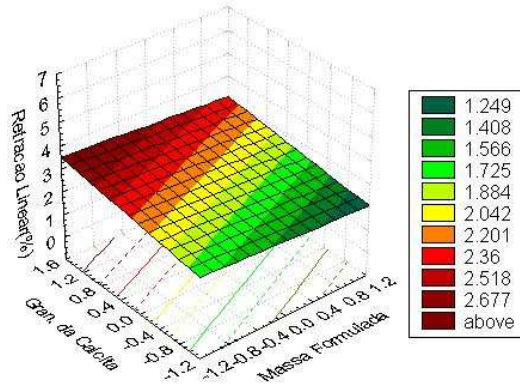
Superfície de Resposta para o Tratamento Fatorial entre as Formulações F₅ e F₈

Retração Linear

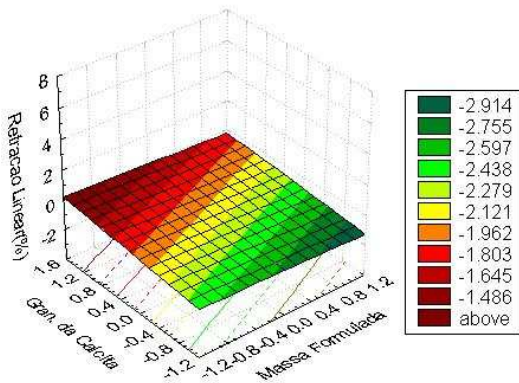
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=940°C - Erro Puro=0,2780



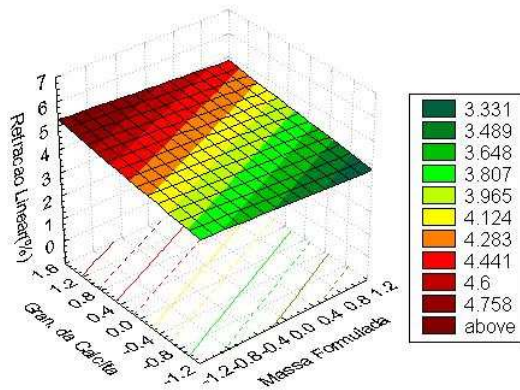
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1120°C - Erro Puro=0,2780



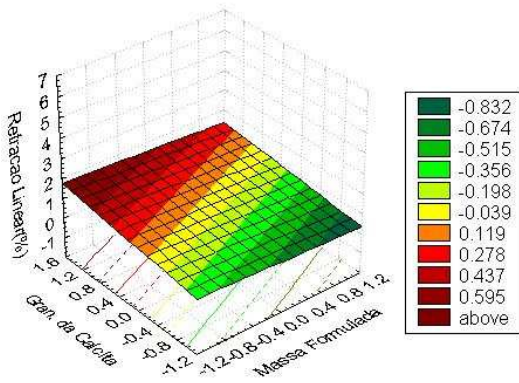
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1000°C - Erro Puro=0,2780



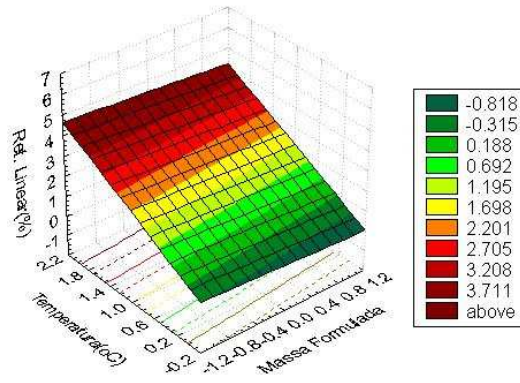
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1180°C - Erro Puro=0,2780



Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1060°C - Erro Puro=0,2780

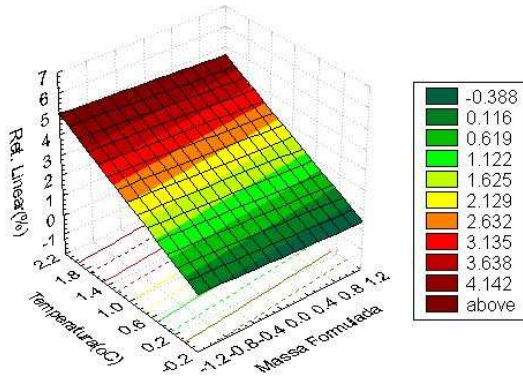


Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Gran. da Calcita=100# - Erro Puro=0,2780

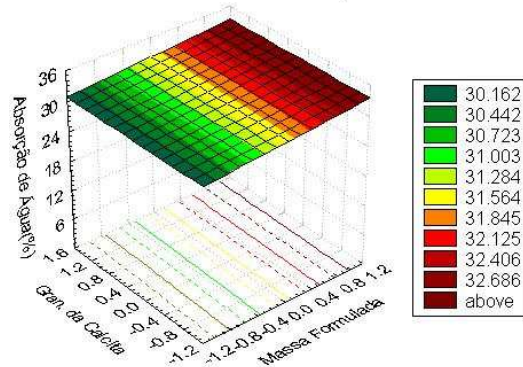


Absorção de Água

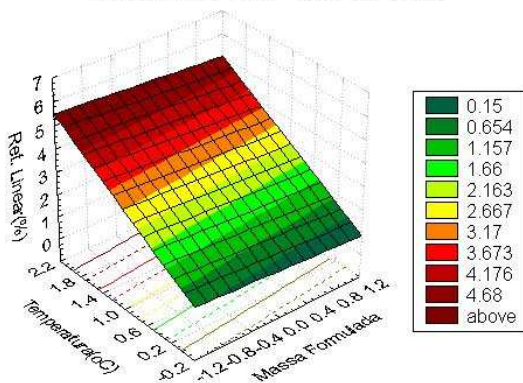
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
 Gran. da Calcita=200# - Erro Puro=0,2780



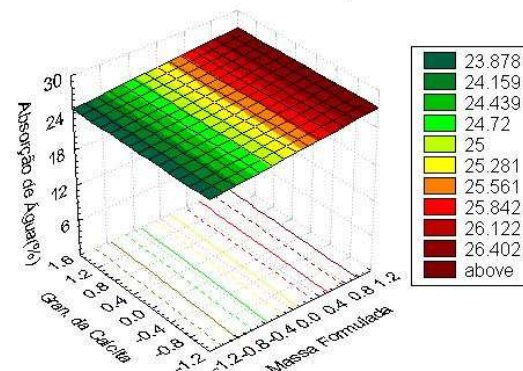
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
 T= 940°C - Erro Puro=0,1378



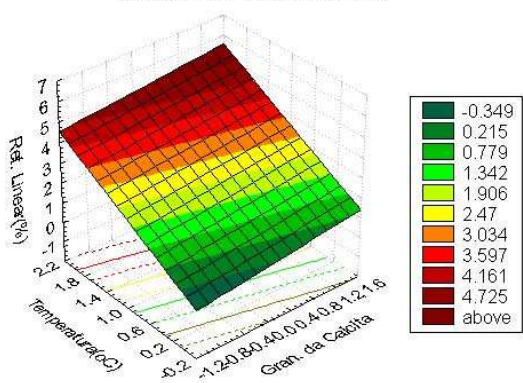
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
 Gran. da Calcita=325# - Erro Puro=0,2780



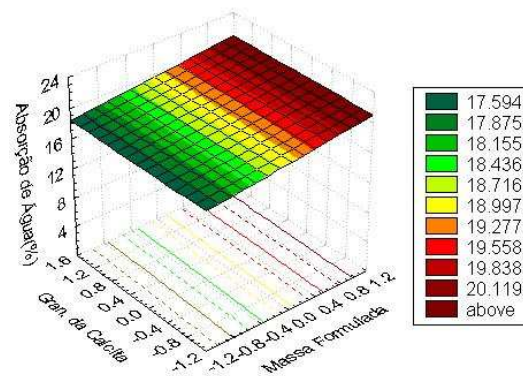
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
 T= 1000°C - Erro Puro=0,1378



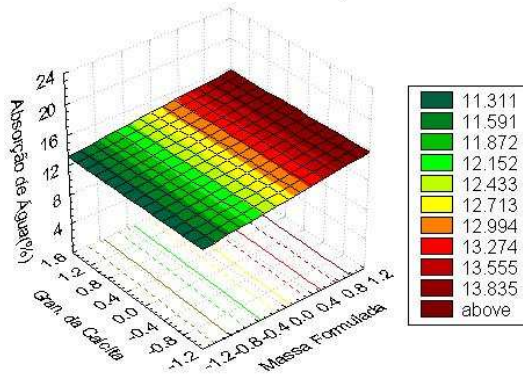
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
 Formulação 5 - Erro Puro=0,2780



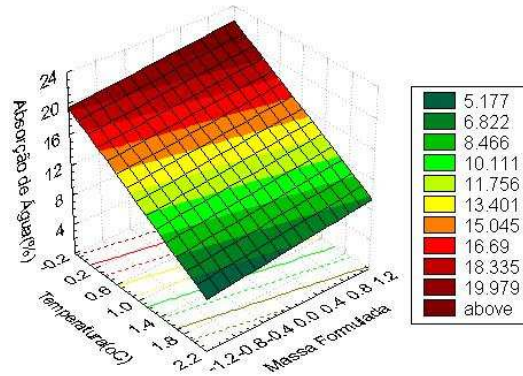
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
 T= 1060°C - Erro Puro=0,1378



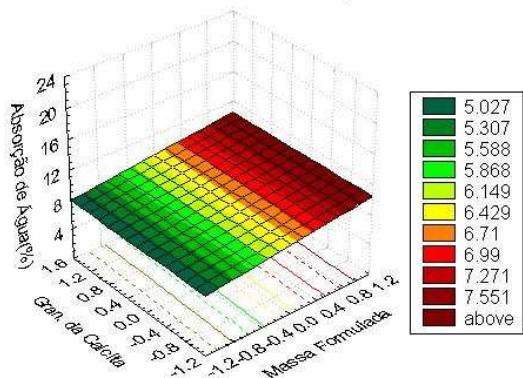
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1120°C - Erro Puro=0,1378



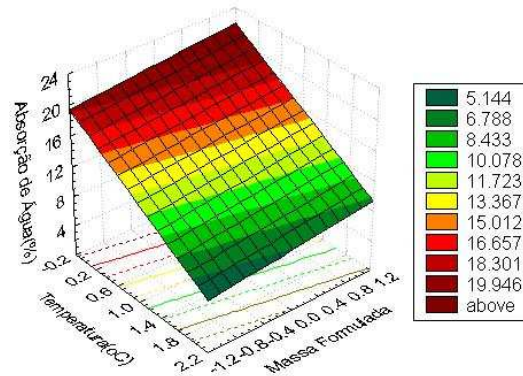
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=200# - Erro Puro=0,1378



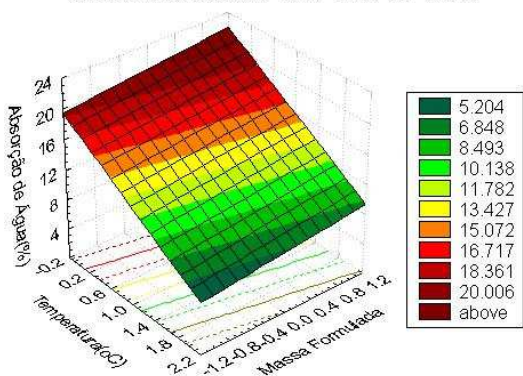
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T= 1180°C - Erro Puro=0,1378



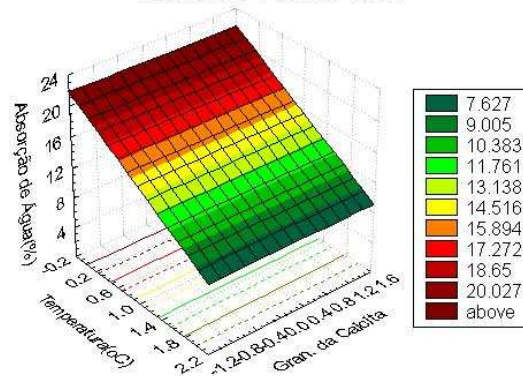
Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=325# - Erro Puro=0,1378



Efeito da Massa Formulada e da Temperatura
Granulometria da Calcita=100# - Erro Puro=0,1378



Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulacao 8 - Erro Puro=0,1378

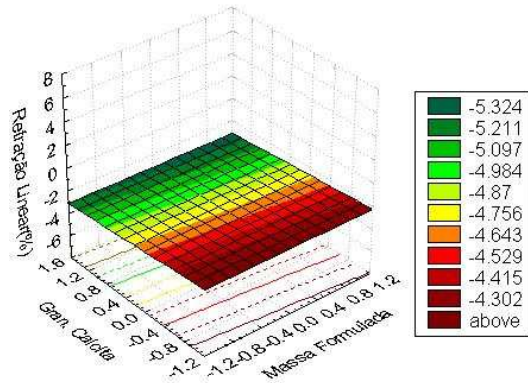


Superfície de Resposta para o Tratamento Fatorial entre as Formulações

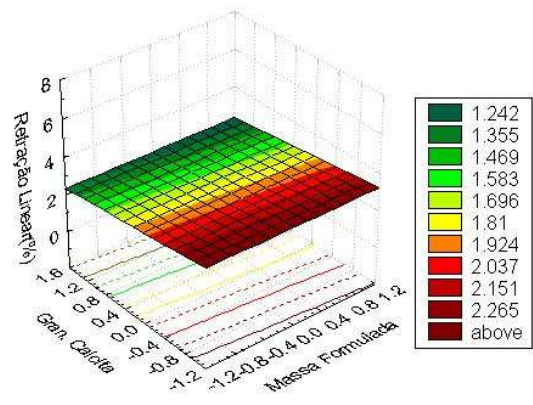
F₅, F₇ e F₉.

Retração Linear

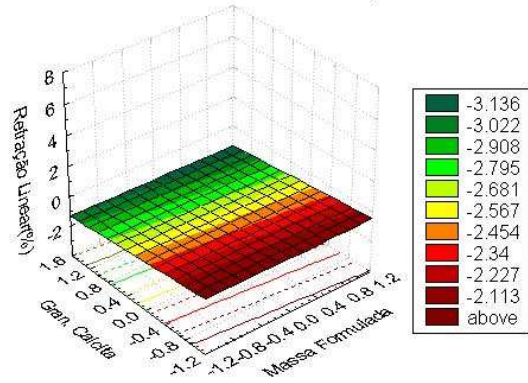
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=940°C - Erro Puro=0,6764



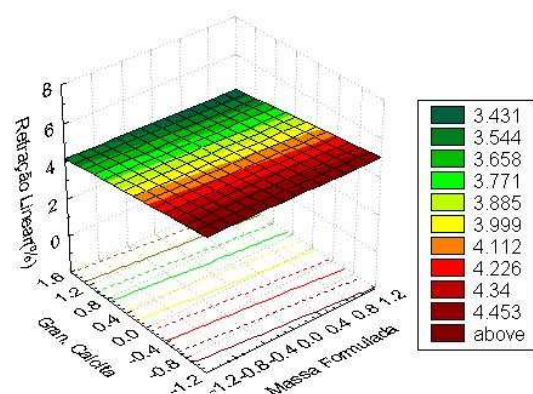
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1120°C - Erro Puro=0,6764



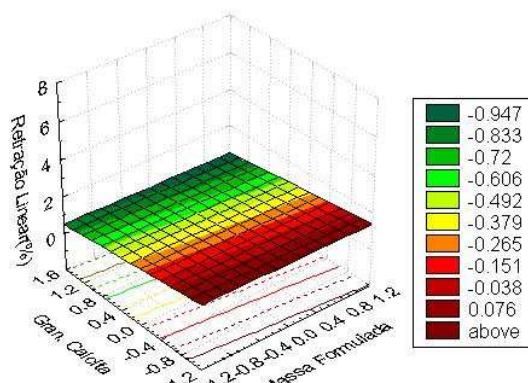
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1000°C - Erro Puro=0,6764



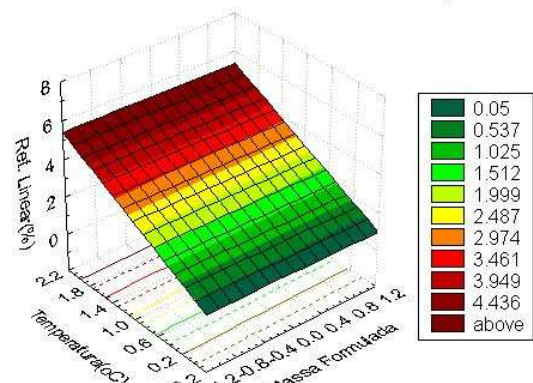
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1180°C - Erro Puro=0,6764



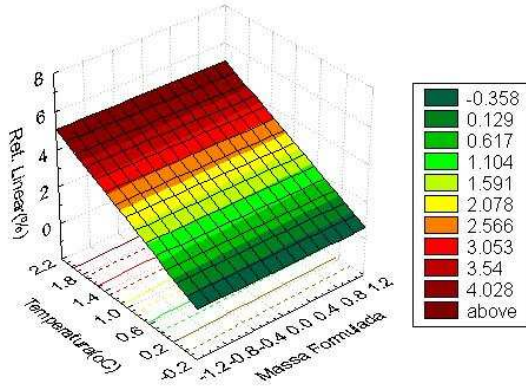
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1060°C - Erro Puro=0,6764



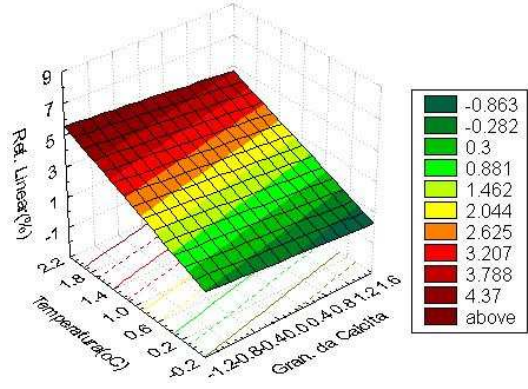
Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
Granulometria da Calcita = 100# - Erro Puro=0,6764



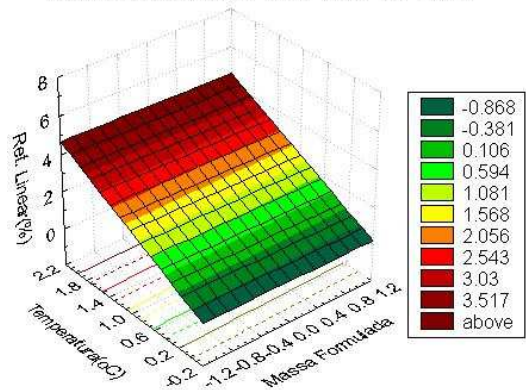
Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
Granulometria da Calcita = 200# - Erro Puro=0,6764



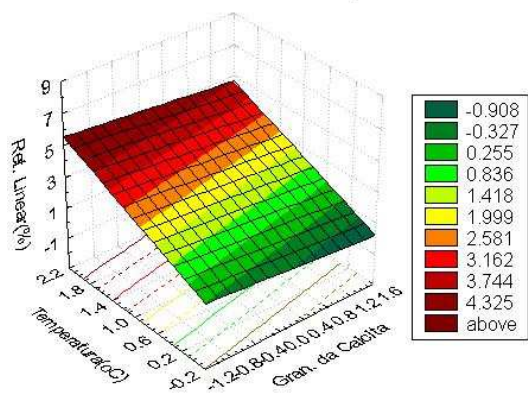
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 7 - Erro Puro=0,6764



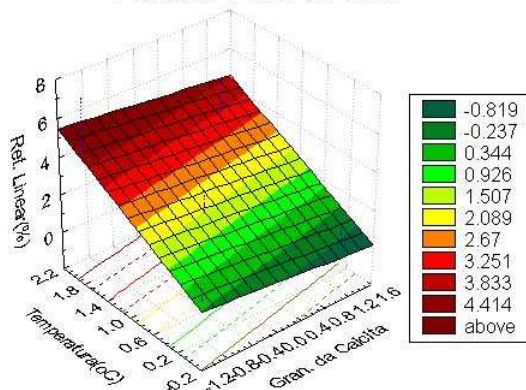
Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
Granulometria da Calcita = 325# - Erro Puro=0,6764



Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 9 - Erro Puro=0,6764

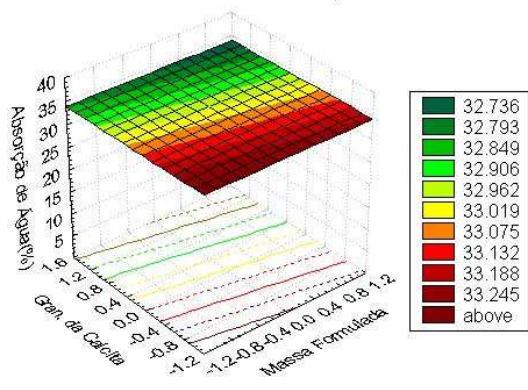


Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 5 - Erro Puro=0,6764

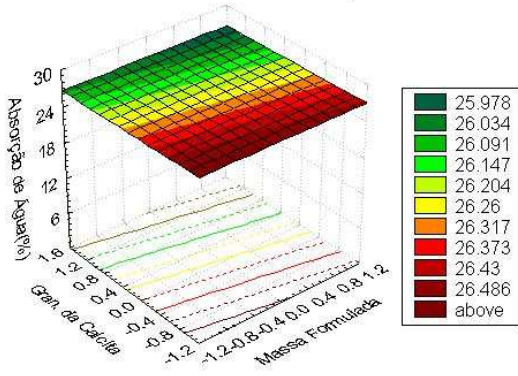


Absorção de Água

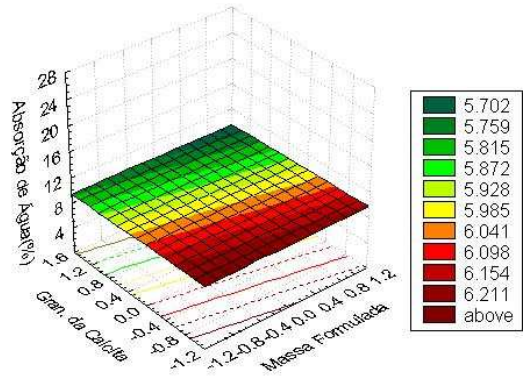
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=940°C - Erro Puro=4,4149



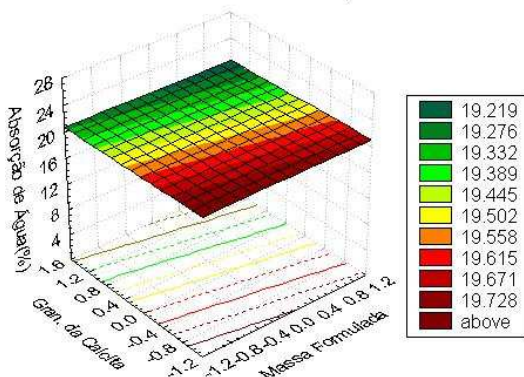
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1000°C - Erro Puro=4,4149



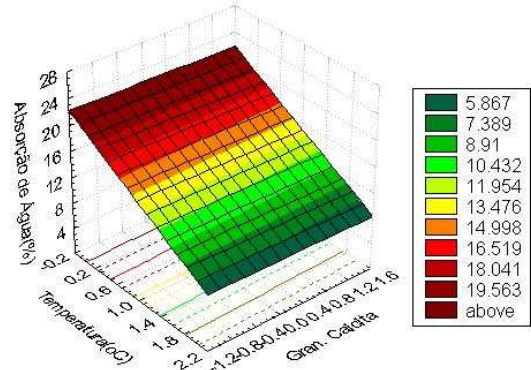
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1180°C - Erro Puro=4,4149



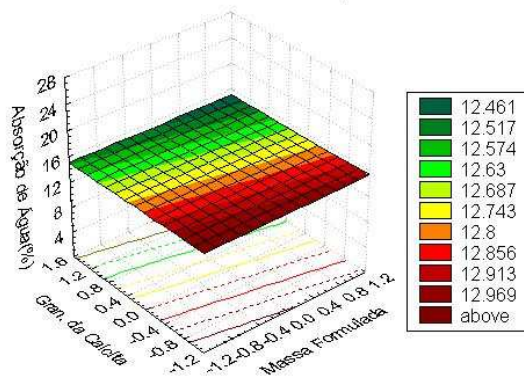
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1060°C - Erro Puro=4,4149



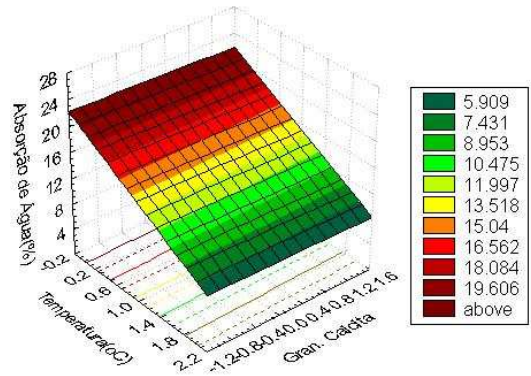
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 7 - Erro Puro=4,4149



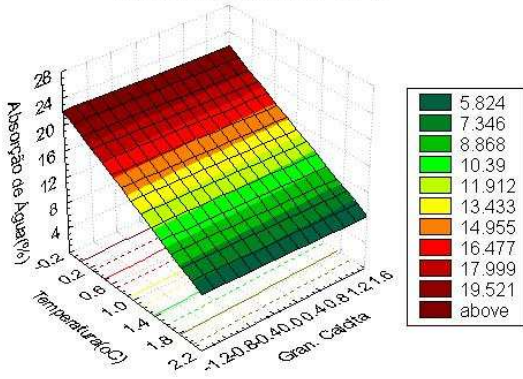
Efeito da Massa Formulada e da Granulometria da Calcita
T=1120°C - Erro Puro=4,4149



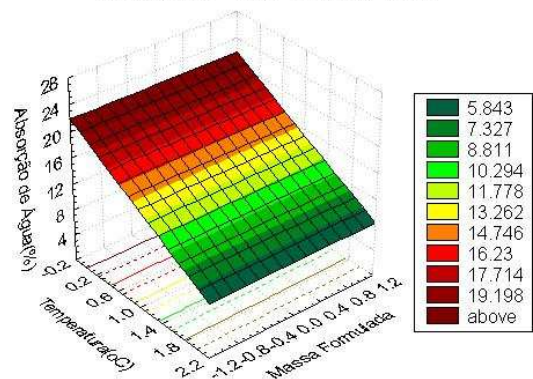
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
Formulação 5 - Erro Puro=4,4149



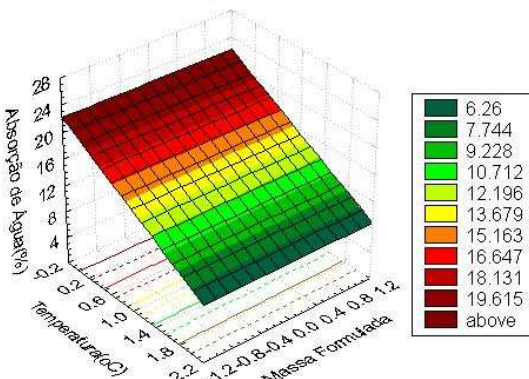
Efeito da Temperatura e da Granulometria da Calcita
 Formulação 9 - Erro Puro=4,4149



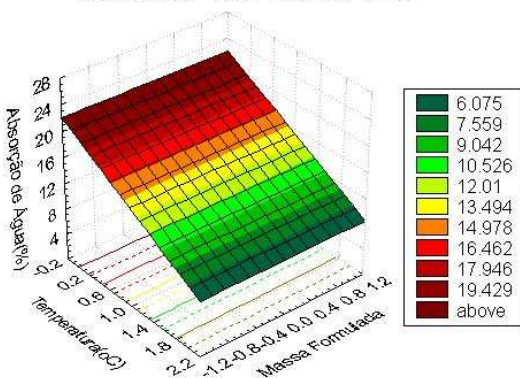
Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
 Granulometria = 325# - Erro Puro=4,4149



Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
 Granulometria=100# - Erro Puro=4,4149



Efeito da Temperatura e da Massa Formulada
 Granulometria = 200# - Erro Puro=4,4149



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](#)