



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para  
revestimento cerâmico utilizando matérias-primas do Piauí**

ROBERTO ARRUDA LIMA SOARES

**Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento**

**Co-orientador: Prof. DSc. Carlos Alberto Paskocimas**

**Tese Nº 82/PPGCEM**

**Natal – RN  
Maio de 2010**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**ROBERTO ARRUDA LIMA SOARES**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATOS EM FORMULAÇÃO DE  
MASSA PARA REVESTIMENTO CERÂMICO UTILIZANDO  
MATÉRIAS-PRIMAS DO PIAUÍ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento de materiais a partir do pó

Orientador: Prof. Dr. Eng. Rubens Maribondo do Nascimento

Co-orientador: Prof. DSc. Carlos Alberto Paskocimas

Natal  
2010

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Soares, Roberto Arruda Lima.

Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para revestimento cerâmico utilizando matérias-primas do Piauí / Roberto Arruda Lima Soares. – Natal, 2010.

145 f. : il.

Orientador: Rubens Maribondo do Nascimento.

Co-orientador: Carlos Alberto Paskocimas.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Carbonatos – Cerâmica - Tese. 2. Calicita - Tese. 3. Dolomita - Tese. 4. Revestimento cerâmico – Tese. 5. Massa industrial - Tese I. Nascimento, Rubens Maribondo do. II. Paskocimas, Carlos Alberto. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 553.446:666.3/.7



Dedico este trabalho as minhas queridas e amadas Leda, Letícia e Rebeca, pois são o que eu tenho de mais precioso em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por minha existência e todas as conquistas que obtive durante minha vida.

A meus pais, Ramiro e Zilmar, pela exemplar educação dada a mim e aos meus irmãos.

As minhas queridas e amadas Leda, Letícia e Rebeca que são o meu maior tesouro.

Aos meus irmãos Ramiro Filho, Ramirez e Roseliny pelo companheirismo e por sempre estarem comigo compartilhando as alegrias de cada objetivo alcançado em minha vida.

Ao Amigo Raimundo Castro por estar comigo desde a graduação, compartilhando conhecimentos, angústias e alegrias em cada etapa de nossas vidas acadêmica e pessoal.

Aos professores Rubens Maribondo e Carlos Alberto Paskocimas, por toda atenção, acompanhamento e conhecimentos dados a mim durante todo o curso. Também pela demonstração de amizade e humanismo.

Ao professores Ricardo Suassuna, Márcio Varela e Antônio Eduardo Martinelli pela contribuição de suas observações precisas que deram um maior enriquecimento ao conteúdo técnico deste trabalho.

Aos colegas do LABCEM – UFRN que muito contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Aos professores e a coordenação do PPGCEM, em especial ao professor Wilson Acchar, que sempre se mostrou atencioso e prestativo em minhas solicitações.

Ao IFPI pelo apóio dado para minha capacitação, em especial ao reitor “pro tempore” e amigo Francisco das Chagas Santana por tudo que tem feito pelo nosso instituto.

Aos colegas professores do IFPI que contribuíram de forma direta ou indireta nesta conquista em minha vida acadêmica.

## RESUMO

O Estado do Piauí é um grande produtor de cerâmicas tradicionais de queima vermelha como tijolos, telhas e revestimentos cerâmicos, com seu principal pólo produtivo localizado no município de Teresina. O Estado possui grandes reservas de matérias-primas que podem ser utilizadas no setor cerâmico de revestimento como argilas, quartzo, talco e carbonatos. Porém, na elaboração das massas cerâmicas se utiliza uma mistura de argilas com características diferentes. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de dois tipos de carbonatos em uma massa cerâmica de revestimento semiporoso produzido no Piauí, e assim verificar a potencialidade da utilização destes carbonatos como matéria-prima complementar do produto fabricado ou a viabilidade de se obter uma placa cerâmica que atenda as especificações para o revestimento poroso. Para isso, foram caracterizadas a massa cerâmica de revestimento piauiense, um carbonato calcítico e outro dolomítico, ambos oriundos de jazidas localizadas próximas a Teresina - PI. As adições na massa cerâmica de cada carbonato foram feitas nos teores de 2, 4, 8, 16 e 32%. As massas foram conformadas por prensagem e queimadas em dois ambientes: forno de laboratório (1080 °C, 1120 °C, 1140 °C e 1160 °C) e forno industrial (1140 °C). Em seguida, realizados ensaios tecnológicos de perda ao fogo, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão. Além disso, as amostras queimadas foram avaliadas em sua macroestrutura e microestrutura. Os resultados mostraram a possibilidade de se utilizar os carbonatos na massa cerâmica do revestimento produzido no Piauí, pois adicionado em pequenas proporções melhorou a estabilidade dimensional e aumentou a resistência mecânica das peças cerâmicas. Também se mostrou viável para produção de revestimento poroso quando adicionado em teores mais elevados.

Palavras-chaves: calcita, dolomita, massa industrial, revestimento cerâmico.

## **ABSTRACT**

Piauí state is a major producer of traditional red ceramic burning as bricks, tiles and ceramic tiles, with its main production center located in the city of Teresina. The state has large reserves of raw materials that can be used in the ceramic coating as clays, quartz, talc and carbonates. However, in the preparation of ceramic bodies using only a mixture of clays with different characteristics. The study aims to evaluate the effect of adding two types of carbonates in the ceramic semiporous mass coating produced in Piauí and then to verify the potential use of these carbonates as supplementary raw material product manufactured or the feasibility of obtaining a ceramic plate that meets the specifications for the porous coating. For this, were characterized the ceramic Piauí coating mass, a calcitic carbonate and a dolomitic, were made in the levels of 2, 4, 8, 16, and 32%. The masses were formed by pressing and burned in two environments: a laboratory furnace (1080°C, 1120°C, 1140°C, and 1160°C) and an industrial furnace (1140°C). Then, following tests of linear shrinkage water absorption, apparent porosity, bulk density and flexural strength. Furthermore, the fired specimens were tested for their macrostructure and microstructure. The results showed the possibility of using the carbonate in ceramic mass flooring produced in Piauí, as added in small proportions improved dimensional stability and increased mechanical strength of ceramics pieces. It also proved itself possible to produce porous coating when added in higher levels.

Keywords: calcite, dolomite, industrial body, ceramic coating.

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de água

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

AG – Análise granulométrica

ANFACER – Associação nacional dos fabricantes de cerâmica para revestimento

ASTM – American society for testing and materials

CEPRO – Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí

DRX – Difração de raios X

$D_s$  – Densidade após secagem

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

FRX – Fluorescência de raios X

ICDD - Internacional Center for Diffraction Data

MEA – Massa específica aparente

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NBR – Norma brasileira

PA – Porosidade aparente

PF – Perda de massa ao fogo

RL – Retração linear de queima

SEFAZ-PI – Secretaria de fazenda do estado do Piauí

TG – Análise termogravimétrica

TRF – Tensão de ruptura à flexão em 3 pontos

$TRF_s$  – Tensão de ruptura à flexão em 3 pontos após secagem

$\theta$  = Ângulo de incidência dos raios X

$\lambda$  = Comprimento de onda

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Processo básico de fabricação de placas cerâmicas.....	37
<b>Figura 3.1:</b> Procedimento experimental.....	49
<b>Figura 3.2:</b> Ciclo térmico de queima dos corpos de prova em laboratório e na indústria.....	58
<b>Figura 4.1:</b> Distribuição granulométrica das matérias-primas.....	63
<b>Figura 4.2:</b> Difratoograma de raios X da massa industrial.....	65
<b>Figura 4.3:</b> Difratoograma de raios X da calcita.....	66
<b>Figura 4.4:</b> Difratoograma de raios X da dolomita.....	66
<b>Figura 4.5:</b> Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da massa industrial.....	69
<b>Figura 4.6:</b> Curva termodiferencial (DTA) da massa industrial.....	69
<b>Figura 4.7:</b> Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da calcita.....	70
<b>Figura 4.8:</b> Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da dolomita.....	71
<b>Figura 4.9:</b> Curva termodiferencial (DTA) da calcita.....	71
<b>Figura 4.10:</b> Curva termodiferencial (DTA) da dolomita.....	72
<b>Figura 4.11:</b> Distribuição granulométrica da MI e as formulações com calcita.....	73
<b>Figura 4.12:</b> Distribuição granulométrica da MI e as formulações com dolomita.....	74
<b>Figura 4.13:</b> Diagrama triaxial dos óxidos para as formulações MI e com calcita.....	76
<b>Figura 4.14:</b> Diagrama triaxial dos óxidos para as formulações MI e com dolomita..	76
<b>Figura 4.15:</b> Diagrama triaxial $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ para as formulações MI e com calcita.....	77
<b>Figura 4.16:</b> Diagrama triaxial $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} + \text{MgO}$ para as formulações MI e com dolomita.....	78
<b>Figura 4.17:</b> Diagrama triaxial argilomineral – quartzo – fundente para as formulações MI e com calcita.....	80
<b>Figura 4.18:</b> Diagrama triaxial argilomineral – quartzo – fundente para as formulações MI e com dolomita.....	80
<b>Figura 4.19:</b> Curva dilatométrica da MI.....	82
<b>Figura 4.20:</b> Curva dilatométrica das formulações C2 e D2.....	83
<b>Figura 4.21:</b> Curva dilatométrica das formulações C4 e D4.....	84
<b>Figura 4.22:</b> Curva dilatométrica das formulações C8 e D8.....	84

<b>Figura 4.23:</b> Curva dilatométrica das formulações C16 e D16.....	85
<b>Figura 4.24:</b> Curva dilatométrica das formulações C32 e D32.....	85
<b>Figura 4.25:</b> Densidade de secagem das formulações.....	87
<b>Figura 4.26:</b> Resistência mecânica de secagem das formulações.....	88
<b>Figura 4.27:</b> Corpos de prova das formulações M1, C2, C4, C8, C16 e C32 queimados a 1080 °C, 1120 °C e 1160 °C.....	90
<b>Figura 4.28:</b> Corpos de prova das formulações M1, D2, D4, D8, D16 e D32 queimados a 1080 °C, 1120 °C e 1160 °C.....	91
<b>Figura 4.29:</b> Corpos de prova das formulações queimadas a 1140 °C em forno de laboratório e no forno industrial.....	91
<b>Figura 4.30:</b> Perda ao fogo das formulações.....	93
<b>Figura 4.31:</b> Retração linear das formulações nas queimas de laboratório.....	94
<b>Figura 4.32:</b> Retração linear obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.....	96
<b>Figura 4.33:</b> Absorção de água das formulações nas queimas de laboratório.....	98
<b>Figura 4.34:</b> Absorção de água obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.....	99
<b>Figura 4.35:</b> Curva de gresificação da M1.....	102
<b>Figura 4.36:</b> Curva de gresificação da formulação C2.....	102
<b>Figura 4.37:</b> Curva de gresificação da formulação D2.....	103
<b>Figura 4.38:</b> Curva de gresificação da formulação C4.....	103
<b>Figura 4.39:</b> Curva de gresificação da formulação D4.....	104
<b>Figura 4.40:</b> Curva de gresificação da formulação C8.....	104
<b>Figura 4.41:</b> Curva de gresificação da formulação D8.....	105
<b>Figura 4.42:</b> Curva de gresificação da formulação C16.....	105
<b>Figura 4.43:</b> Curva de gresificação da formulação D16.....	106
<b>Figura 4.44:</b> Curva de gresificação da formulação C32.....	106
<b>Figura 4.45:</b> Curva de gresificação da formulação D32.....	107
<b>Figura 4.46:</b> Porosidade aparente das formulações nas queimas de laboratório....	108
<b>Figura 4.47:</b> Porosidade aparente obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.....	109
<b>Figura 4.48:</b> Massa específica aparente das formulações nas queimas de laboratório.....	110
<b>Figura 4.49:</b> Massa específica aparente obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.....	112
<b>Figura 4.50:</b> Tensão de ruptura à flexão das formulações nas queimas de laboratório.....	113



<b>Figura 4.51:</b> Tensão de ruptura à flexão obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.....	115
<b>Figura 4.52:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a retração linear.....	118
<b>Figura 4.53:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a absorção de água.....	118
<b>Figura 4.54:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a tensão de ruptura à flexão.....	119
<b>Figura 4.55:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a retração linear.....	120
<b>Figura 4.56:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a absorção de água.....	121
<b>Figura 4.57:</b> Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a tensão de ruptura à flexão...	121
<b>Figura 4.58:</b> Difrátogramas das amostras da MI queimadas em laboratório.....	123
<b>Figura 4.59:</b> Difrátogramas das amostras da formulação C4 queimadas em laboratório.....	125
<b>Figura 4.60:</b> Difrátogramas das amostras da formulação D4 queimadas em laboratório.....	125
<b>Figura 4.61:</b> Difrátogramas das amostras da formulação C16 queimadas em laboratório.....	126
<b>Figura 4.62:</b> Difrátogramas das amostras da formulação D16 queimadas em laboratório.....	126
<b>Figura 4.63:</b> Difrátogramas das amostras da formulação C32 queimadas em laboratório.....	127
<b>Figura 4.64:</b> Difrátogramas das amostras da formulação C32 queimadas em laboratório.....	127
<b>Figura 4.65:</b> Difrátogramas das amostras das formulações MI, C16 e D16 queimadas na indústria a 1140 °C.....	129
<b>Figura 4.66:</b> Micrografias obtidas por MEV da MI queimada em forno de laboratório e em forno industrial a 1140 °C.....	131
<b>Figura 4.67:</b> Micrografia obtida por MEV da MI queimada na indústria ampliada 1500 vezes.....	132
<b>Figura 4.68:</b> EDS do ponto A e do ponto B da Figura 4.69, respectivamente.....	132

<b>Figura 4.69:</b> Micrografias obtidas por MEV das composições C16 e D16 queimadas em forno de laboratório e em forno industrial a 1140 °C.....	133
<b>Figura 4.70:</b> EDS dos pontos A, B e C da Figura 4.71 e micrografia da região do ponto C ampliada.....	134

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.....	23
<b>Tabela 2.2:</b> Classificação das placas cerâmicas pela norma americana ASTM/ANSI C-973-88 segundo a absorção de água.....	23
<b>Tabela 2.3:</b> Características físicas das placas cerâmicas segundo a NBR 13818....	24
<b>Tabela 2.4:</b> Panorama da produção das placas cerâmicas no Brasil no ano de 2008.....	27
<b>Tabela 3.1:</b> Formulações das massas cerâmicas.....	53
<b>Tabela 4.1:</b> Componentes químicos das matérias-primas.....	64
<b>Tabela 4.2:</b> Concentração das fases cristalinas das matérias-primas.....	68
<b>Tabela 4.3:</b> Composição química das formulações.....	75
<b>Tabela 4.4:</b> Distribuição das fases cristalinas das formulações.....	79
<b>Tabela 4.5:</b> Propriedades técnicas dos corpos de prova secos.....	89
<b>Tabela 4.6:</b> Retração linear das formulações nas queimas realizadas.....	97
<b>Tabela 4.7:</b> Absorção de água das formulações nas queimas realizadas.....	100
<b>Tabela 4.8:</b> Correlação da formulação e temperatura de queima com a classificação dada pela ABNT segundo a absorção de água.....	101
<b>Tabela 4.9:</b> Porosidade aparente das formulações nas queimas realizadas.....	110
<b>Tabela 4.10:</b> Massa específica aparente das formulações nas queimas realizadas.....	113
<b>Tabela 4.11:</b> Tensão de ruptura à flexão das formulações nas queimas realizadas.....	116
<b>Tabela 4.12:</b> Correlação da formulação e temperatura de queima com a classificação especificada para valores de absorção de água e resistência mecânica segundo a ABNT.....	117
<b>Tabela 4.13:</b> Modelo quadrático para as variáveis temperatura e concentração de calcita.....	120
<b>Tabela 4.14:</b> Modelo quadrático para as variáveis temperatura e concentração de dolomita.....	122

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 CERÂMICA DE REVESTIMENTO</b> .....	22
2.1 TERMINOLOGIA .....	22
2.2 CLASSIFICAÇÃO.....	22
2.3 CARACTERÍSTICAS.....	24
2.4 PANORAMA MERCADOLÓGICO.....	26
2.5 MATÉRIAS-PRIMAS.....	27
2.5.1 Argilas.....	30
2.5.2 Fundentes.....	32
2.5.3. Quartzos.....	33
2.5.4 Talco.....	34
2.5.5 Carbonatos.....	34
2.6 PROCESSO PRODUTIVO.....	36
2.6.1 Preparação da massa.....	38
2.6.2 Prensagem.....	40
2.6.3 Secagem.....	42
2.6.4 Esmaltação e decoração.....	43
2.6.5 Queima.....	44
2.6.5.1 Ciclo de queima.....	45
2.6.5.2 Tipos de queima.....	46
2.6.5.3 Sinterização.....	47
2.6.5.4 Transformações de queima.....	48
<b>3 MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	49
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	50
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	50
3.2.1 Análise granulométrica.....	51
3.2.2 Análise química.....	51
3.2.3 Análise mineralógica.....	52
3.2.4 Análise racional.....	52
3.2.5 Análises térmicas.....	52
3.3 FORMULAÇÕES DAS MASSAS.....	53

3.4 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES.....	54
3.4.1 Distribuição granulométrica.....	54
3.4.2 Composição química.....	54
3.4.3 Composição mineralógica.....	55
3.4.4 Dilatometria.....	55
3.5 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	55
3.6 SECAGEM DOS CORPOS DE PROVA.....	56
3.7 PROPRIEDADES TÉCNICAS APÓS SECAGEM.....	56
3.7.1 Densidade.....	56
3.7.2 Resistência mecânica.....	57
3.8 QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA.....	57
3.9 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA QUEIMADOS.....	58
3.9.1 Análise macroestrutural.....	58
3.9.2 Perda ao fogo.....	59
3.9.3 Retração Linear.....	59
3.9.4 Absorção de água.....	60
3.9.5 Porosidade aparente.....	60
3.9.6 Massa específica aparente.....	61
3.9.7 Tensão de ruptura à flexão.....	61
3.9.8 Análise por difração de raios X.....	62
3.9.9 Análise microestrutural.....	62
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>63</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	63
4.1.1 Análise granulométrica.....	63
4.1.2 Análise química por fluorescência de raios X.....	64
4.1.3 Análise mineralógica por difração de raios X.....	65
4.1.4 Análise racional.....	68
4.1.5 Análises térmicas.....	69
4.2 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES.....	73
4.2.1 Distribuição granulométrica.....	73
4.2.2 Composição química.....	75
4.2.3 Composição mineralógica.....	78
4.2.4 Comportamento dilatométrico.....	81
4.2.5 Propriedades técnicas após secagem.....	87

4.2.5.1 Densidade aparente ( $D_s$ ).....	87
4.2.5.2 Resistência mecânica ( $TRF_s$ ).....	88
4.3 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA APÓS QUEIMA.....	90
4.3.1 Análise macroestrutural.....	90
4.3.2 Perda ao fogo (PF).....	93
4.3.3 Retração linear (RL).....	94
4.3.4 Absorção de água (AA).....	97
4.3.5 Curvas de gresificação.....	101
4.3.6 Porosidade aparente (PA).....	108
4.3.7 Massa específica aparente (MEA).....	110
4.3.8 Tensão de ruptura à flexão (TRF).....	113
4.3.9 Curvas de nível.....	117
4.3.10 Análise por difração de raios X.....	122
4.3.11 Análise microestrutural (MEV).....	130
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>136</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>138</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O pólo cerâmico da cidade de Teresina é o mais importante do estado do Piauí e um dos mais importantes da região Nordeste, configura-se em centro exportador de produtos cerâmicos para diversos Estados do Brasil. Compõem-se de 24 indústrias de médio e grande porte, deste total somente uma destina-se a produção de revestimento de base vermelha do tipo semiporoso, as demais produzem cerâmica vermelha estrutural, principalmente telhas e tijolos. Na região de Teresina encontra-se uma grande concentração de jazidas de argilas de qualidade para a produção de cerâmica vermelha, sendo o principal motivo da instalação deste pólo cerâmico na região (CEPRO, 2005).

Atualmente a indústria de cerâmica estrutural vem passando por dificuldades decorrentes de que muitas dessas jazidas apresentam contaminação com veios de calcário, principal contaminante indesejado pelos ceramistas destes produtos. A presença do calcário na massa cerâmica provoca defeitos como crateras e fissuras nas telhas e tijolos que comprometem suas qualidades estéticas e tecnológicas. Os defeitos na peça cerâmica ocorrem por causa da granulometria grosseira da massa utilizada na cerâmica estrutural e a decomposição do calcário (calcita -  $\text{CaCO}_3$ , dolomita -  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) na etapa de queima. Os defeitos surgem durante a queima pela forte pressão exercida com a saída do  $\text{CO}_2$  e também após a queima, com a partícula grosseira de  $\text{CaO}$  livre que se hidrata, expande e estoura a peça (SOARES, 2008).

A indústria de cerâmica de revestimento do Piauí vem passando por dificuldades como: escassez e alto custo das matérias-primas; perda significativa da produção; desconhecimento da potencialidade de outras matérias-primas que poderiam ser utilizadas na massa cerâmica; produtos considerados de qualidade inferior comparados a produtos oriundos de outras regiões e disponíveis no mercado piauiense.

Na elaboração e preparação da massa (via seca) do revestimento piauiense, utilizam-se três argilas desprovidas de carbonatos cujas proporções são determinadas de forma empírica. Duas destas argilas se encontram bem distantes do local de produção, aumentando assim os custos de produção da indústria. Não é utilizado nenhum outro mineral não argiloso e viável economicamente que possa a

vir melhorar a qualidade de seus produtos e minimizar as perdas e custos de produção.

A falta de pesquisa e apóio tecnológico dificultam o melhoramento da qualidade dos revestimentos cerâmicos fabricados no Piauí, tornando estes produtos menos competitivos e com baixo valor no mercado. Também intimida novos investimentos no setor que poderiam gerar mais empregos e arrecadação para o Estado. A melhoria da qualidade e a diversificação do tipo de cerâmica produzido no Piauí a partir de matérias-primas da própria região se constituem como uma alternativa econômica e socialmente viável que possibilita uma reversão no quadro descrito, pois viabiliza o incremento da indústria já existente, assim como mais investimentos no setor com a implantação de novas fábricas, geração de empregos e renda para o Estado.

O mercado crescente e mais exigente com respeito a qualidade das placas cerâmicas, assim como a escassez e o alto custo das matérias-primas (reservas existentes), estimulam a pesquisa materiais alternativos que possam substituir total ou parcialmente uma ou mais matérias-primas utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos. Muitas vezes se torna necessário a introdução de outras matérias-primas à massa cerâmica, pois a argila sozinha não apresenta as características para a produção de um determinado tipo de placa cerâmica. Desta forma, buscam-se matérias-primas com características específicas que possam:

- Adaptar-se as exigências e peculiaridades de um processo produtivo cada vez mais automatizado e restrito;
- Desenvolver produtos com melhor qualidade e com menor custo, combinando os fatores que envolvem as exigências dos consumidores e as características técnicas e estéticas do produto, tornando-o mais competitivo;
- Aumentar a produtividade com ganhos em economia de combustível.

A inovação é fundamental para a indústria cerâmica conservar e incrementar a sua competitividade, ou seja, além da estratégia direcionada para o aumento de produção e otimização de custos, também a otimização dos recursos minerais e tecnológicos disponíveis (VIVONA, 2000). Segundo ARAÚJO, 2001, os revestimentos cerâmicos estão sendo transformados em cerâmicas avançadas produzidas em grande escala. Esta transformação é fortemente baseada na aplicação dos princípios de química e ciência dos materiais aos revestimentos



cerâmicos. Desenvolvimentos significativos só podem ser conseguidos a partir de uma profunda compreensão das características dos materiais e dos princípios que influenciam seu comportamento. Sem o domínio adequado desses conhecimentos, o desenvolvimento se transforma em uma mistura de sorte, tentativa e erro.

Assim é de suma importância para a indústria cerâmica, a caracterização de matérias-primas cerâmicas com o objetivo de conhecer o comportamento físico-mecânico, químico, mineralógico e térmico de cada material para que se possa prever a sua utilização mais adequada (BORBA, 1996). Estes resultados são obtidos, assim como o comportamento da massa cerâmica (formulações das matérias-primas selecionadas), através de experimentos e simulações em laboratório da prática industrial. Ressaltando que também alguns experimentos são feitos em ambiente industrial.

A avaliação de matérias-primas alternativas assim como processo produtivo adequado a cada tipo de cerâmica e fontes energéticas alternativas, vem sendo objetivo de estudo de diversas instituições de pesquisa, com intuito de minimizar os custos de produção, melhorar a qualidade do produto, diminuir o impacto ambiental causado pelo mau uso dos recursos naturais e descartes de resíduos na natureza.

O estado do Piauí tem potencialidade para desenvolver um pólo cerâmico de revestimento, a exemplo dos pólos de cerâmica estrutural já existentes. Pois, além de disponibilizar incentivos fiscais para novos empreendimentos dentro do Estado (SEFAZ-PI, 2008), possui matérias-primas que podem ser usadas na produção de placas cerâmicas como: argilas plásticas e refratárias, argilas comuns ou vermelhas, talco, quartzo e calcários (carbonatos de cálcio e/ou magnésio) (CEPRO, 2005). Por isso se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas na área de cerâmica no Estado, assim como um suporte técnico-científico e uma infraestrutura tecnológica que possibilite o contínuo desenvolvimento destes estudos.

Os carbonatos de cálcio e/ou magnésio são largamente aplicados na indústria de revestimento para o ajuste no processo produtivo (compactação, secagem e queima) e nas características do produto final. Podem participar da massa de diversos tipos de cerâmica, dependendo da quantidade a ser adicionada. As principais funções que motivam a aplicação dos carbonatos em uma massa de cerâmica de revestimento são:

- Atua como fundente energético;

- Estabiliza as dimensões da peça;
- Promove a porosidade requerida ao revestimento tipo poroso;
- Aumenta a resistência mecânica do produto final.

Com isto, a indústria ganha uma maior produtividade, menores custos energéticos, melhor qualidade de seus produtos e, conseqüentemente, torna-se mais competitiva no mercado. Porém a utilização de carbonatos na massa cerâmica requer cuidados principalmente no que se refere a granulometria e ao ciclo de queima adotado, para se evitar o surgimento de defeitos nas peças, principalmente na etapa de queima.

De acordo com o exposto, o objetivo principal desta tese é a aplicação de um carbonato calcítico, oriundo de veios em jazidas de argila de queima vermelha do setor cerâmico estrutural teresinense, e outro dolomítico, proveniente de uma jazida do município de José de Freitas - PI, em uma massa cerâmica da indústria de revestimento piauiense, para avaliar a possibilidade da melhoria da qualidade tecnológica do produto fabricado, e assim servir como matéria-prima complementar e/ou a obtenção de outro tipo de revestimento (poroso), através da adição dos carbonatos em teores de 2, 4, 8, 16 e 32% na massa e queima em dois ambientes: forno de laboratório (1080 °C, 1120 °C, 1140 °C e 1160 °C) e forno industrial (1140 °C).

Este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar dois tipos de carbonatos piauienses (calcita e dolomita) para aplicações na indústria de placas cerâmicas;
- Estudar o comportamento da massa cerâmica para revestimento semiporoso em suas propriedades tecnológicas e características macroestruturais e microestruturais, com a adição dos carbonatos de cálcio e magnésio, bem como a variação da temperatura de queima;
- Comparar as propriedades tecnológicas obtidas nas amostras na queima em forno de laboratório e na queima em forno industrial para avaliar e justificar os resultados do experimento obtidos em ambos os fornos;
- Avaliar através das alterações nas propriedades técnicas da massa industrial com a adição dos carbonatos, o tipo de placa cerâmica que se obtém segundo as normas brasileiras vigentes;

- Verificar a possibilidade do uso desses carbonatos como matéria-prima complementar da massa industrial piauiense e/ou como matéria-prima essencial para produção de revestimento tipo poroso.

## 2 CERÂMICA DE REVESTIMENTO

### 2.1 TERMINOLOGIA

Segundo a norma NBR 13816:1997 da ABNT, revestimento cerâmico é o conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte. A placa cerâmica é um material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformado por extrusão ou prensagem, podendo também ser conformada por outros processos. As placas são então são secadas e queimadas à temperatura de sinterização. Podem ser esmaltadas ou não esmaltadas, são incombustíveis e não são afetadas pela luz. O esmalte é definido como uma cobertura vitrificada e impermeável. O engobe é uma cobertura argilosa com um acabamento fosco, que pode ser permeável ou impermeável, branca ou colorida. O engobe é uma camada que só é aplicada em placas cerâmicas esmaltadas, ou seja, fica compreendida entre o suporte (biscoito) e o esmalte.

O termo “revestimento” é usado genericamente tanto para revestimento de parede (azulejo) quanto para os pavimentos (piso) cerâmicos e são denominados de forma geral de “cerâmica de revestimento” ou “revestimento cerâmico”

### 2.2 CLASSIFICAÇÃO

A norma NBR 13817:1997 da ABNT classifica as placas cerâmicas para revestimento segundo os seguintes critérios:

- a) esmaltados e não esmaltados;
- b) método de fabricação: extrudado (A), prensado (B) e outros (C);
- c) grupos de absorção de água: Ia, Ib, IIa, IIb e III
- d) classes de resistência à abrasão superficial, em número de 5;
- e) classes de resistência ao manchamento, em número de 5;
- f) classe de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração;
- g) aspecto superficial ou análise visual.

Também segundo sua absorção de água, os revestimentos cerâmicos podem ser classificados como: grês porcelanato, grês, semigrês, semiporoso e poroso. A Tabela 2.1 abaixo mostra o tipo de produto com a correspondente codificação dos grupos de absorção de água em função do método de fabricação com destaque ao método de prensagem, o mais utilizado pelas indústrias:

Tabela 2.1: Classificação das placas cerâmicas pela NBR 13817 da ABNT segundo a absorção de água e método de fabricação.

Produto	Absorção de água (%)	Métodos de fabricação		
		Extrudado	Prensado	Outros
Grês porcelanato	$Abs \leq 0,5$	AI	<b>Bla</b>	CI
Grês	$0,5 < Abs \leq 3$		<b>B1b</b>	
Semigrês	$3 < Abs \leq 6$	AIIa	<b>BIIa</b>	CIIa
Semiporoso	$6 < Abs \leq 10$	AIIb	<b>BIIb</b>	CIIb
Poroso	$Abs > 10$	AIII	<b>BIII</b>	CIII

A norma americana ASTM/ANSI C-973-88 classifica os revestimentos cerâmicos de vitrificado de não vitrificado também pela absorção de água, de acordo como mostra a Tabela 2.2:

Tabela 2.2: Classificação das placas cerâmicas pela norma americana ASTM/ANSI C-973-88 segundo a absorção de água.

Absorção de água	Classificação
$Abs \leq 0,5$	Muito vitrificado
$0,5 < Abs \leq 3$	Vitrificado
$3 < Abs \leq 7$	Semivitrificado
$7 < Abs \leq 18$	Não vitrificado

No setor de placas cerâmicas, outros tipos de classificação são normalmente usados como: pavimentos e revestimentos, segundo o modo que irão ser empregadas, no chão ou em parede; placas de cerâmica de queima branca ou vermelha, de acordo com a cor que apresentar após a queima (SANCHEZ et al., 96); produtos obtidos por processo de biqueima ou monoqueima.

## 2.3 CARACTERÍSTICAS

As características das placas cerâmicas é função de sua natureza química, seu caráter cristalino ou amorfo, e das inúmeras transformações a que são submetidos durante as várias etapas de seu processamento (HOTZA, 2007). De um modo geral, as características finais de uma cerâmica de revestimento dependem principalmente da escolha criteriosa das matérias-primas, da proporção de cada matéria-prima na massa cerâmica e das condições de processamento (compactação e queima). O controle de qualidade é feito através de ensaios físicos e químicos para avaliar as propriedades dos materiais cerâmicos e verificar se estes estão de acordo com as características exigidas, se apresenta uma estrutura compatível com o produto ou se apresenta defeitos provenientes do processo de fabricação. A norma NBR 13818:1997 da ABNT fixa as características exigíveis ao produto acabado e os métodos de ensaios para avaliar a qualidade dos produtos cerâmicos brasileiros.

Entre as características físicas das placas cerâmicas, se destacam a porosidade, medida pela absorção de água (%), e a resistência mecânica, medida pela carga de ruptura (N) ou módulo de resistência à flexão (MPa). Existe uma relação direta entre estas duas variáveis, onde elas se comportam de uma forma inversamente proporcional, ou seja, quanto menor a absorção de água maior será a resistência mecânica do corpo cerâmico. De acordo com a norma NBR 13818, as características físicas que as placas cerâmicas obtidas pelo método de prensagem devem apresentar segundo a absorção de água e correspondente resistência mecânica, são apresentadas na Tabela 2.3:

Tabela 2.3: Características físicas das placas cerâmicas segundo a NBR 13818.

<b>Produto</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Módulo de resistência à flexão (MPa)</b>
Grês porcelanato	$Abs \leq 0,5$	$\geq 35$
Grês	$0,5 < Abs \leq 3$	$\geq 30$
Semigrês	$3 < Abs \leq 6$	$\geq 22$
Semiporoso	$6 < Abs \leq 10$	$\geq 18$
Poroso	$Abs > 10$	$\geq 15$ para espessura $\geq 7,5\text{mm}$
		$\geq 12$ para espessura $< 7,5\text{mm}$

As placas cerâmicas vitrificadas se caracterizam por uma alta resistência mecânica, por isso geralmente são empregadas em pavimentos. A resistência mecânica depende da microestrutura deste tipo de corpo cerâmico, ou seja, um material com estrutura compacta composta de fases cristalinas imersas em fase vítrea. Para se obter a absorção de água e resistência mecânica desejadas, são introduzidos à massa cerâmica dos corpos vítreos minerais ricos em óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). Estes óxidos promovem a formação de fase líquida durante a queima, cuja viscosidade depende da proporção entre os óxidos formadores de vidro ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e os óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). Durante o resfriamento do corpo cerâmico, a fase líquida não cristaliza e forma um esqueleto vítreo ao redor das partículas de outras fases cristalinas que praticamente não se alteram durante o processo de resfriamento, como por exemplo, o  $\text{SiO}_2$  (RIELLA et al, 2002).

Um dos principais problemas dos pavimentos vitrificados é a falta de estabilidade dimensional, provocada pela alta retração após a etapa de queima. Para minimizar este problema, as matérias-primas da massa cerâmica devem ser selecionadas com baixa perda ao fogo e adequada distribuição de tamanho de partícula, de modo que permita obter uma elevada compactação na peça prensada. Desta forma é possível minimizar a retração de queima necessária para obter a porosidade desejada no produto queimado e, portanto, reduzir o risco de desuniformidade nas dimensões finais, devido a variações de densidade aparente a seco e/ou temperatura de queima. Segundo SANCHEZ et al., 1996, nas composições de placas cerâmicas de base vermelha, utiliza-se uma mistura de argilas vermelhas naturais de diferentes quantidades de quartzo e com apenas 3% de carbonatos, com o objetivo de alcançar o máximo grau de compactação.

A placa cerâmica porosa (não vitrificada) tem seu emprego em paredes, assim é mais importante a estabilidade dimensional do que a resistência mecânica, tendo em vista que o corpo cerâmico não será submetido a grandes cargas, e sim um controle dimensional criterioso (SILVEIRA, LEITE, 2005), por isso este material deve apresentar uma retração após a queima menor que 1% (OLIVEIRA, 2001). A absorção de água (>10%) da placa porosa facilita a sua fixação na parede, pois promove uma melhor reação da placa com a argamassa. Em peças porosas com baixa proporção de fases cristalinas e elevada concentração de fases amorfas ocorre

a expansão por umidade, devido o corpo poroso absorver muita água, hidrata as fases amorfas e vítreas presentes, causando desta forma um aumento do tamanho da peça queimada, o que pode originar curvaturas ou gretamento no vidrado. Assim é necessário que as peças porosas queimadas apresentem uma elevada proporção de fases cristalinas e pequena quantidade de fases amorfas. A estabilidade dimensional, assim como a porosidade e as fases cristalinas desejadas são obtidas normalmente com a introdução de carbonatos de cálcio e magnésio na composição da massa cerâmica. Os óxidos de cálcio e magnésio reagem com as fases amorfas provenientes dos minerais argilosos para formar silico-aluminatos de cálcio e magnésio estáveis frente à ação da umidade (SANCHEZ et al., 1996). Além disso, estas fases cristalinas proporcionam ao produto poroso uma maior resistência mecânica, sendo elas as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final (SOUSA, HOLANDA, 2006). Na composição da massa da placa cerâmica porosa de base vermelha, utiliza-se normalmente uma mistura de argilas naturais com alto teor de ferro, de diferentes plasticidades e com proporção de quartzo e carbonatos de cálcio variáveis, até que se consigam as propriedades desejadas (SANCHEZ et al., 1996).

## 2.4 PANORAMA MERCADOLÓGICO

Segundo último levantamento feito pela ANFACER em 2009, o Brasil é segundo maior produtor mundial e o segundo maior mercado consumidor de revestimento cerâmico, ficando atrás apenas da China. A produção brasileira em 2008 foi de 713,4 milhões de m<sup>2</sup> e a comercialização no mercado interno foi de 605,4 milhões de m<sup>2</sup>, correspondendo a cerca de 85% de toda produção nacional. Em exportações ocupa o quinto lugar, onde seus produtos são comercializados e exportados para América do Sul (40,11%), América Central (24,17%), América do Norte (21,85%), África (7,59%), Europa (4,58%), Ásia (1,48%) e Oceania (0,24%). O Brasil fabrica diversos tipos de placas cerâmicas. A Tabela 2.4 mostra o percentual de produção de cada tipo de produto de revestimento cerâmico fabricado no Brasil no ano de 2008:



Tabela 2.4: Panorama da produção das placas cerâmicas no Brasil no ano de 2008.

<b>Tipo de produto</b>	<b>Produção nacional (%)</b>
Piso	67,8
Parede	23,7
Porcelanato	6,4
Fachada	2,1

Como pode se observar na tabela 2.4, a produção de placas de revestimento para paredes ocupa o segundo lugar da produção nacional, correspondendo a 23,7% de toda a produção. Isto reflete um mercado consumidor bastante considerável e em expansão, o que pode estimular o incremento de indústrias que fabricam este tipo de produto, cuja matéria-prima fundamental é o calcário. O Piauí disponibiliza desta e de outras matérias-primas que poderiam ser aplicadas na produção do poroso, assim como os incentivos fiscais por parte do governo do Estado para a implantação de novas unidades fabris. Por lado, a maior produção brasileira é de pisos (67,8%), tipo de revestimento já fabricado no Piauí. Segundo informações da indústria piauiense, 2008, sua produção é de 240.000 peças por mês com uma perda considerável de cerca de 20% do total da produção, decorrentes de defeitos nas peças após a queima. Além disso, das peças que podem ser comercializadas, muitas possuem defeitos visíveis a olho nu, o que faz com que a empresa comercialize seus produtos segundo a classificação: tipo A, sem defeitos e com maior valor agregado; tipo B, produtos com pequenos defeitos estéticos como trincas, bolhas e manchas; e tipo C, produtos com menor valor agregado que chega a custar 50% do valor do revestimento tipo A, apresentam defeitos mais grosseiros que comprometem sensivelmente a estética e, em muitos casos, suas propriedades tecnológicas. Assim se faz necessário o estudo de matérias-primas alternativas, como os carbonatos piauienses, objetivando a melhoria da qualidade destes revestimentos e a minimização das perdas decorrentes das matérias-primas e do processo de fabricação utilizados atualmente.

## 2.5 MATÉRIAS-PRIMAS

A seleção de matérias-primas componentes de uma massa cerâmica deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação, sendo que estas propriedades dependem da composição química e mineralógica de cada matéria-prima aplicada. Desta forma, é possível combinar fatores que envolvam as exigências do mercado consumidor e as características técnicas e estéticas do produto. Além disso, a seleção deve procurar meios para atingir a rentabilidade almejada, possibilidade de exploração dos minerais componentes, através de pesquisa geológica, lavra, homogeneização e estoque (SOUZA et al., 2000).

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas (minerais argilosos) e não plásticas (fundentes, inertes, talcos e carbonatos). Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo cerâmico, as matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto as não plásticas atuam mais na fase do processamento térmico (MOTTA et al., 1998). Algumas são empregadas em sua forma natural (bruta), outras são previamente beneficiadas e processadas para agilizar o processo produtivo. No Brasil, as principais matérias-primas utilizadas na produção do revestimento poroso são: argilas caulínica e ílítica, carbonatos calcítico e dolomítico, feldspato sódico e potássico, talco e quartzo (SOUZA et al., 2000).

O conhecimento da composição química (principais óxidos presentes) e mineralógica (fases cristalinas) dos componentes de uma massa cerâmica é de suma importância para prever o comportamento da massa durante todo o processo de fabricação e quais as características do produto final. Também norteia as proporções de cada componente de modo a otimizar todo o processamento com ganhos econômicos e melhoria das qualidades técnicas e estéticas requeridas ao corpo cerâmico. O estudo das matérias-primas para definir sua aplicação tecnológica normalmente é realizado através de análise mineralógica, análise da composição química, análise térmica diferencial e termogravimétrica, análise granulométrica, índice de plasticidade e determinação de propriedades físico-mecânicas em função da temperatura.

Os principais óxidos encontrados nas matérias-primas de uma massa cerâmica de revestimento são: óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Cada óxido tem uma função específica durante o processamento produtivo e irão conferir as propriedades finais do produto cerâmico. O  $\text{SiO}_2$  normalmente está associado aos minerais argilosos, fundentes e quartzo. É o principal agente vitrificante e compõe as principais fases cristalinas após a queima. A sílica livre reduz a plasticidade, baixa a retração linear, facilita o processo de secagem e a liberação de gases durante a queima. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está em sua maior parte combinado formando os argilominerais. É também um agente formador de vidro quando combinado com os agentes fundentes, e quando presente em grande quantidade aumenta a refratariedade e a perda ao fogo da massa. No final da queima faz parte da estrutura cristalina, como a mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) por exemplo (SANTOS, 1989). Os óxidos alcalinos ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) em geral estão associados a minerais e argilominerais fundentes. São componentes fundamentais para as cerâmicas de baixa porosidade (vitrificadas), pois atuam como formador de grande quantidade de fase líquida acima de  $1100^\circ\text{C}$ . Enquanto o  $\text{K}_2\text{O}$  forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o  $\text{Na}_2\text{O}$  é responsável pela diminuição da viscosidade da fase líquida (FABBRI, 1989). Os óxidos alcalinos terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) são geralmente provenientes de carbonatos de cálcio e/ou magnésio. São agentes fundentes e tendem a baixar a refratariedade da massa cerâmica (SANTOS, 1989). Também farão parte da estrutura cristalina após a queima da massa. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é proveniente de minerais de ferro como hematita, magnetita, limonita, lepidocrocita, geotita e pirita, frequentemente encontrados nas argilas. O óxido de ferro reduz a refratariedade e atua na coloração do corpo cerâmico, podendo obter cores como bege, amarelo, vermelho ou marrom. A variação da cor de queima depende concentração de ferro na massa e de outros constituintes como os óxidos de alumínio e cálcio, assim como da temperatura de queima. Em temperaturas mais elevadas, o óxido de ferro pode expandir a peça cerâmica com a liberação de gases.

### 2.5.1 Argilas

A argila é o principal e às vezes a única matéria-prima utilizada na produção da cerâmica de revestimento, como é o caso das cerâmicas fabricadas no Piauí. Porém se utiliza argilas com características distintas, que quando combinadas dão ao produto as propriedades estéticas e tecnológicas desejadas. A argila tem a função de fornecer as características plásticas a verde para garantir as melhores propriedades durante a compactação do corpo cerâmico e resistência mecânica úmida, seca e após a queima. Além disso, tem processamento simples e se disponibiliza em grandes quantidades (RODRIGUES et al., 2004).

Segundo a ABNT, as argilas são compostas por partículas coloidais de diâmetro inferior a 0,005mm, com alta plasticidade quando úmida e que, quando secas, formam torrões dificilmente desagregáveis pela pressão dos dedos. Podem ser definidos quimicamente como silicatos de alumínio hidratados, na sua forma mais pura. As argilas excessivamente plásticas são ricas em alumina (parte plástica) e as magras são ricas em sílica (parte não plástica). A maior plasticidade também é fortemente influenciada pela granulometria fina e pela matéria orgânica presente na argila.

Em consequência da sobreposição dos fenômenos de desagregação de transporte e de reações químicas é difícil encontrar, na natureza, argilas no estado puro (OLIVEIRA, 1998). Assim, juntamente com as partículas de argilominerais, além da matéria orgânica, ocorrem outros minerais como: quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, carbonatos de cálcio e magnésio, compostos químicos amorfos (SANTOS, 1989). Estas impurezas modificam as propriedades das argilas como a resistência mecânica, dilatação, ponto de fusão, cor e plasticidade.

As argilas são diferenciadas umas das outras principalmente por: 1) associação de elementos químicos de natureza diversa; 2) distribuição granulométrica (OLIVEIRA et al., 1998). Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita, montmorilonita, halosita, clorita e esmectita, sendo a caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a forma mais pura da argila encontrada na natureza. Destes, os mais importantes para a cerâmica de revestimento são a caulinítica e a ilítica. O que diferencia fundamentalmente estes argilominerais é o tipo da estrutura e as

substituições que ocorrem dentro dela, com a consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição. Na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas. Como por exemplo, argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica e alumina, enquanto que a argila ilítica, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, tem a sua refratariedade sensivelmente reduzida (SENAI, 2007). Além de o baixo poder fundente, a argila caulínica tem elevada perda ao fogo, granulometria mais grosseira (menos plásticas). Estes fatores dificultam o processo de vitrificação devida à baixa quantidade de fase líquida e formação de poros provenientes, sobretudo, da perda de água de constituição dos argilominerais (SOUZA et al., 2004). Já a argila ilítica, é mais fundente devido a presença de elementos fundentes em sua composição, têm menor perda ao fogo, granulometria mais fina (mais plásticas), menor absorção de água em comparação as caulínicas. A granulometria mais fina e contribui para reatividade mais eficiente durante a sinterização (ANDRADE et al., 2005)

Para uma argila ser considerada de boa qualidade e ser usada para uma determinada função é necessário que a mesma apresente uma composição química apropriada e, também, sejam conhecidas as quantidades da composição química dos óxidos de silício, alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio, cálcio e outros que podem estar presentes em menor quantidade. As características de uma argila são determinadas pela presença ou ausência desses óxidos.

No setor cerâmico, as argilas são denominadas segundo critérios técnicos e jargão cerâmico, de acordo com a sua principal característica avaliada na etapa de queima:

- Argilas de queima vermelha ou avermelhada: possuem alto conteúdo de óxido de ferro (> 4%) e são utilizadas principalmente em placas cerâmicas de revestimento com a massa preparada por via seca;
- Argilas de queima clara ou branca: são normalmente argilas caulínicas com baixo ou nenhum conteúdo de óxidos corante como o ferro ou titânio e são aplicadas em placas cerâmicas de revestimento produzidas por via úmida;

- Argilas fundentes ou gresificadas: são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não plásticos, com presença de óxidos fundentes (MOTTA et al.,1998). Permitem a obtenção de valores interessantes de módulo de ruptura à verde (úmido e seco) e também após queima, já que geralmente dão origem a materiais gresificados. Estas argilas são utilizadas no Brasil no processo de produção a seco e apresentam coloração avermelhada;
- Argilas carbonáticas: apresentam quantidade de calcita, dolomita ou magnesita na matriz argilosa variável, podendo alcançar valores elevados. As associações mineralógicas presentes nestas argilas podem ser ilítico-cloríticas e eventualmente ilítico-caulinítica. Estas argilas contribuem também para conferir plasticidade a massa e, geralmente após a queima apresentam coloração bege-laranja devido presença de minerais ferrosos (OLIVEIRA, 2000).

Ainda, segundo OLIVEIRA, 2000, na a massa do revestimento poroso se utiliza argilas brancas, argilas caulínicas, argilas carbonáticas e argilas gresificáveis.

## 2.5.2 Fundentes

Muitas vezes na formulação da massa cerâmica de revestimento, somente a combinação de argilas com diferentes características não promove as propriedades requeridas para determinada aplicação ou simplesmente não apresenta um comportamento adequado durante cada etapa do processo produtivo, sendo necessário a adição de outro(s) componente(s) na massa, cuja função é adequar a massa para suportar o processamento e/ou promover as características técnicas desejadas. Os fundentes são largamente utilizados no setor de revestimento cerâmico. Sua principal característica é a capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Este líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da viscosidade, eliminando assim a porosidade (WORRAL, 1982)

O material fundente mais utilizado pelas indústrias cerâmicas é o feldspato. Pode ser adicionado em pequena quantidade para formar apenas ligações entre as partículas aumentando a resistência mecânica do produto ou em grande quantidade

para promover a microestrutura requerida aos produtos vitrificados, através da formação de grande quantidade de fase vítrea. Porém sua ação fundente só ocorre em temperatura superior a 1100 °C, em baixa temperatura se comporta como inerte. Os feldspatos também contribuem para com a redução do coeficiente de expansão térmica global da massa (OLIVEIRA, 2000). Os principais feldspatos são: ortoclásio (feldspato potássico) –  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; albita (feldspato sódico) -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; e anortita (feldspato calcítico) –  $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ , sendo o potássico e o sódico os mais utilizados em formulações de massa cerâmica de revestimento. Na indústria piauiense de revestimento, a utilização do feldspato se restringe apenas às camadas de cobertura do suporte (engobe e vidrado).

Outros minerais fundentes também aplicados pela indústria de revestimento cerâmico são: talco, calcita, dolomita, mica e filito.

### 2.5.3 Quartzo

O quartzo é encontrado na natureza sob as formas polimórficas: quartzo tridimita e cristobalita. Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa, o mais comum dos polimorfos, é estável à temperatura ambiente, transformando-se em beta a 573 °C com a ocorrência do aumento do volume em torno de 3%, e em tridimita a 870 °C. À temperatura de 1470 °C ocorre a transformação para cristobalita, até o ponto de fusão a 1713 °C (DEER, 1975)

Em uma massa cerâmica, o quartzo geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais como as argilas, fundentes, talcos e carbonatos ou pode ser adicionado como material não plástico.

O quartzo desempenha uma função muito importante na cerâmica de revestimento, pois é um regulador da plasticidade da massa, facilita a etapa de secagem e a saída de gases durante a queima, garante a estabilidade das peças, ajusta a viscosidade da fase líquida formada durante a queima e o coeficiente de expansão térmica. A reatividade do quartzo com os demais óxidos presentes na massa é modesta, devido seu alto ponto de fusão, sua granulometria geralmente grosseira e os ciclos de queima rápido aplicados nas indústrias atualmente. Por isso é importante o controle da granulometria e da quantidade adicionada, para evitar a diminuição excessiva da reatividade da massa. Em alta temperatura ocorre a

dissolução de seus grãos, formando uma fase vítrea (FERRARI et al., 2000). Em massas com CaO, o quartzo finamente moído contribui para o aumento da resistência mecânica, pois durante a queima reage com o CaO formando silicato de cálcio.

#### 2.5.4 Talco

O talco é um silicato de magnésio hidratado com composição mineralógica teórica ( $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ), podendo apresentar impurezas como dolomita, quartzo e compostos de ferro (WESOLOWSKI, 1984). A sua aplicação na massa cerâmica tem as seguintes finalidades: modificar a fundência, pois reage com os feldspatos formando eutéticos a baixas temperaturas; reduzir a temperatura de vitrificação da massa (VIEIRA et al, 2007); acelerar a densificação do material; melhorar a resistência mecânica com formação de fases cristalinas de elevada resistência mecânica; aumentar a resistência ao choque térmico para ciclos de queima rápida, devido a formação de cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) (SANTOS, 1989).

#### 2.5.5 Carbonatos

As principais matérias-primas carbonáceas (calcárias) utilizadas como fonte de elementos alcalinos terrosos (CaO e MgO) na indústria de revestimento cerâmico são a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), sendo a calcita mais largamente utilizada. Além disso, os carbonatos de cálcio e magnésio têm vasta aplicação em diversos setores produtivos como na produção de cimento portland e cal, para corrigir o pH do solo para agricultura, fundente em metalurgia e fabricação de vidro.

Na massa cerâmica, pode ser incorporado em pequena ou grande quantidade, dependendo da finalidade de tal adição. Aplicação na massa para produção de corpos vítreos e semivítreos se limita em até 3%, age como fundente auxiliar, minimiza problemas de trincas e proporciona uma melhor compactação (JORDÃO, 1995). As matérias-primas carbonáceas são de fundamental importância na produção de biscoito de revestimento poroso, podendo atingir proporções superior a 20% na composição da massa (MOTTA, et al., 1998). Porém, segundo SEGURA, 1995, o conteúdo recomendável varia de 10 a 19%, para evitar problema de expansão por umidade devido a pouca proporção de fases cristalinas resistentes



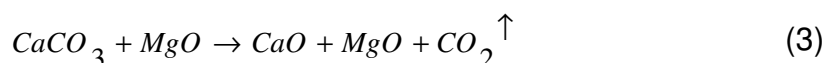
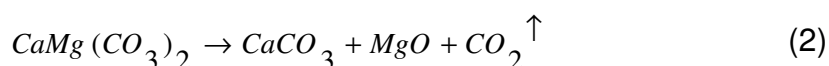
a ação da umidade ou a sensível diminuição da resistência mecânica decorrente do excesso de poros na peça. Com a adição de carbonatos na massa do revestimento poroso se consegue um rigoroso controle dimensional (fundamental para este tipo de revestimento), porosidade adequada, aumento da resistência mecânica e a diminuição da hidratabilidade da peça. Tudo isto é possível porque os óxidos de cálcio e magnésio, procedentes da decomposição dos carbonatos durante a queima, reagem com as fases amorfas (responsáveis pela expansão por umidade), principalmente sílica e alumina, procedentes da decomposição dos argilominerais, formando novas fases cristalinas à base de cálcio e magnésio (silicatos e aluminosilicatos) que são as principais responsáveis pelas propriedades tecnológicas do produto final (SOUSA, HOLANDA, 2006).

A decomposição dos carbonatos calcítico e dolomítico se dá da seguinte forma:

- A calcita se decompõe durante a queima na temperatura em torno de 900 °C, com a saída do CO<sub>2</sub> que acontece segundo a Equação 1:



- A descarbonização da dolomita ocorre em duas temperaturas distintas, por volta de 785 °C e 920 °C. A primeira é devido a liberação do CO<sub>2</sub> ligado ao MgO e a segunda ao CO<sub>2</sub> ligado ao CaO, de acordo com as Equações 2 e 3:



Cabe ressaltar que temperatura de decomposição dos carbonatos é variável em relação ao cristal ideal, depende da estrutura cristalina, presença ou ausência de impurezas, do tamanho das partículas e o do ciclo de queima. Por exemplo, a condutividade térmica do calcário é relativamente baixa devido a porosidade da estrutura resultante da decomposição. Quanto maior a partícula de calcário mais tempo será necessário para a reação de decomposição se completar. Ao se elevar a

taxa de aquecimento e o tamanho das partículas de calcário, a temperatura de decomposição deve ser mais alta. (MELCHIADES et al.,2001).

O uso de carbonatos na massa cerâmica requer alguns cuidados principalmente na granulometria (quanto mais fina melhor), quantidade adicionada e ciclo de queima. Uma granulometria grosseira diminui a reatividade do CaO com os demais componentes da massa, ficando parte do CaO livre. Isto pode ocasionar trincas tardia, promovido pelo aumento de volume do CaO livre devido sua reatividade com a umidade. Com excesso de carbonatos na massa, mesmo com granulometria fina, também acarretar em CaO livre, pois nem todo CaO irá reagir e, desta forma, a hidratação do CaO livre poderá promover uma expansão por umidade (BAUER, RAGO, 2000). Em massas com carbonatos, os ciclos de queima devem ser projetados de modo que permita que ocorra a completa decomposição e saída do CO<sub>2</sub>, assim como possibilite a completa reatividade dos óxidos alcalinos terrosos com os demais componentes da massa cerâmica.

## 2.6 PROCESSO PRODUTIVO

As características finais dos revestimentos cerâmicos não dependem somente das matérias-primas componentes da massa, mas também do processo produtivo e dos controles de suas variáveis, avaliando as interações entre os aspectos tecnológicos e os parâmetros de processamento nas várias etapas do processo (OLIVEIRA, 2000). O processo adotado pela indústria cerâmica deve ser de tal forma que possibilite oferecer produtos ao mercado com as características técnicas e estéticas adequadas a um preço atrativo, que seja rentável e satisfatório para o cliente durante o uso. Por isso é importante para uma empresa a avaliação durante a fabricação de seus produtos em alguns aspectos que estão inter-relacionados, como: processo produtivo, variáveis do processo, controle das variáveis do processo, problemas durante o processo produtivo, características do produto, defeitos do produto, produtividade e rentabilidade (MARTÍN, 2004).

A Figura 2.1 apresenta o fluxograma de fabricação de placas cerâmicas com a massa preparada por via seca (granulada) ou por via úmida (atomizada), as peças conformadas por prensagem e queimadas pelos processos de monoqueima ou biqueima:

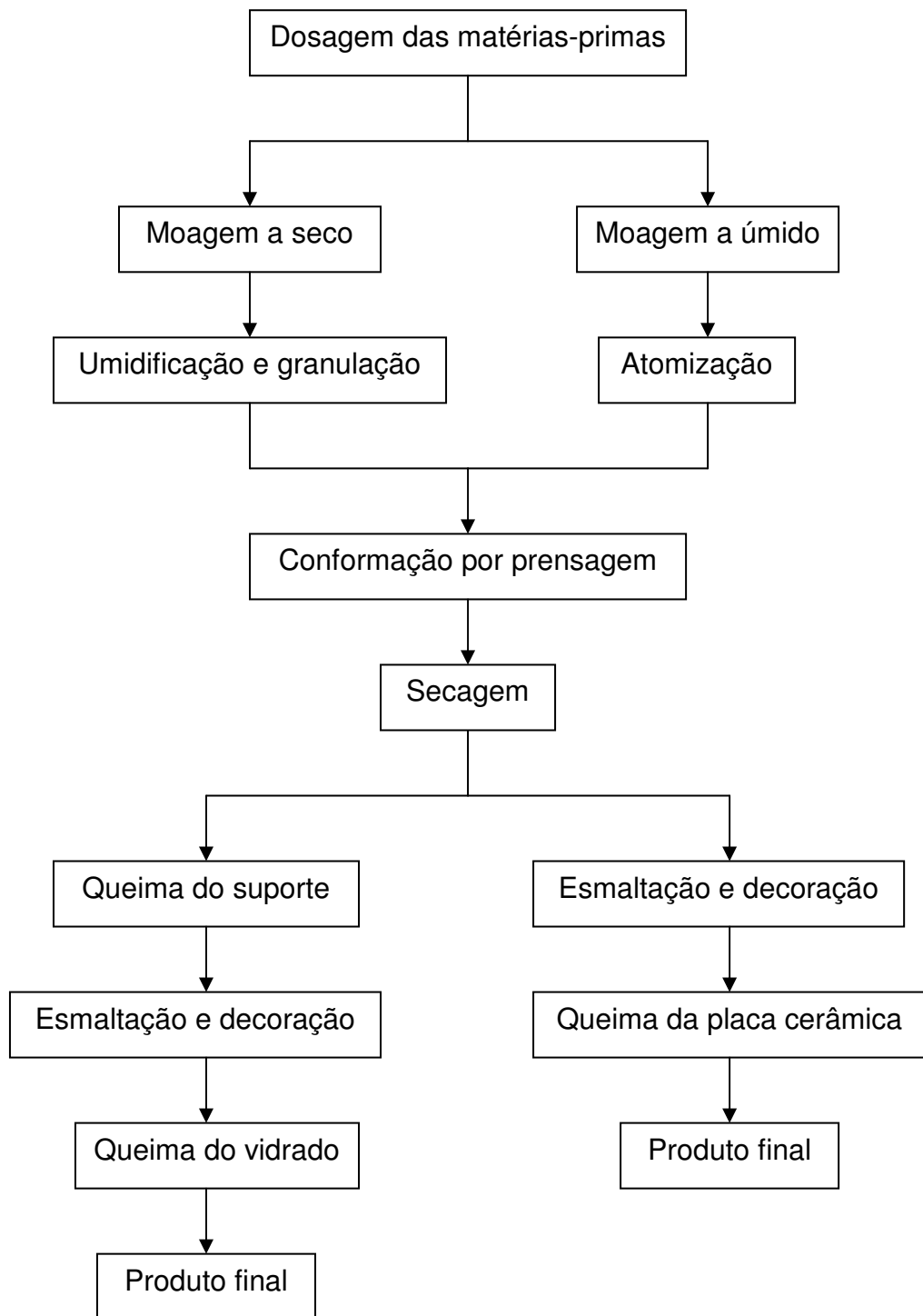


Figura 2.1: Processo básico de fabricação de placas cerâmicas.

Na indústria piauiense de revestimento cerâmico, o processo produtivo consta de: dosagem de argilas, moagem e homogeneização por via seca, granulação da

massa com teor de umidade em torno de 10%, conformação por prensagem com pressão no molde de 25 MPa, esmaltação e monoqueima.

### 2.6.1 Preparação da massa

Após a seleção criteriosa das matérias-primas, as mesmas passam por um processo de moagem e mistura (homogeneização). O objetivo da moagem é a cuminição e a homogeneização das matérias-primas dentro de uma distribuição granulométrica definida. O grau de moagem e homogeneização pode condicionar a reatividade entre os vários componentes durante a etapa de queima e favorecer, portanto a formação de novos compostos de modo mais ou menos intenso. Uma reatividade forte favorece a formação de cristais e contribui para melhorar as características físico-mecânicas do material queimado (OLIVEIRA, 2000).

É importante o controle no processo de moagem, pois a moagem escassa pode provocar partículas grosseiras na massa e desencadear uma desestabilidade dimensional, proporcionar menor reatividade da massa, comprometendo as propriedades tecnológicas do produto. A granulometria muito fina pode trazer os seguintes problemas: débil coesão da massa em formação; baixa resistência mecânica do produto prensado e seco; ciclos de secagem e queima mais longo e com riscos de defeitos no produto final (MANFREDINI & SCHIANCHI, 2002).

A moagem das matérias-primas pode ser feita por dois processos: a seco e a úmido. No Brasil, as massas moídas a seco são normalmente as de queima vermelha e as moídas a úmido são as apresentam cor clara após a queima. Segundo LOLLI et al., 2000, a tecnologia de moagem via seco também é aplicável às massas claras. A moagem via seca está sendo utilizada em grande escala nas novas unidades industriais para produção de produtos com menor valor agregado e grandes produções (MOTTA et al., 1998), enquanto a via úmida em produtos de melhores propriedades tecnológicas e conseqüentemente de maior valor agregado.

A moagem via seca é feita com a umidade das matérias-primas em no máximo 5%, depois a massa é umidecida e granulada para etapa posterior, a prensagem. A granulação é o processo de microgranulação das partículas das matérias-primas moídas a seco e proporciona a obtenção de aglomerados de partículas. Estes aglomerados aumentam a compacidade das massas e

proporcionam um aumento da densidade a verde dos corpos cerâmicos prensados. Além disso, promovem a diminuição da retração linear de queima. Para obtenção de produtos de qualidade, recomenda-se controlar a granulometria destes aglomerados, centrados num intervalo entre 250-500  $\mu$  m, promovendo melhoria na compacidade e aumentando a fluidez da massa na etapa de preenchimento da matriz de compactação (SOUSA, HOLANDA, 2006).

Na preparação da massa por via úmida, as matérias-primas são moídas com umidade em torno de 40%, posteriormente são atomizadas. A atomização é um processo de desumidificação da massa moída a úmido e que possibilita no final do processo, a obtenção de grãos arredondados com umidade e distribuição granulométrica apropriadas para a etapa de prensagem.

A técnica de preparação empregada na obtenção da massa (granulação ou atomização) irá influenciar as características da massa resultante, como a sua distribuição de tamanho de partículas, a forma e textura dos grânulos (atomização) ou aglomerados (granulação), preferencialmente de geometria esférica e textura o mais lisa possível, que por sua vez irão influenciar a etapa de prensagem e as características microestruturais da peça a verde obtida. E as características microestruturais da peça a verde não só determinam suas propriedades mecânicas, mas também exercem influência nas etapas posteriores do processamento (ALBARO, 2000)

Para LOLLI et al., 2000, a moagem a seco oferece vantagens em relação ao sistema úmido como: menores custos energéticos, sobretudo energia térmica; eliminação dos custos referentes aos defloculantes e aditivos; menores custos de manutenção; menor impacto ambiental. A vantagem da via úmida é o ganho de produtividade. Torna a granulometria mais fina e permite uma melhor homogeneização das matérias-primas. Com a redução das dimensões das matérias-primas e suas impurezas, se evita problemas ao esmalte e favorece a reatividade da massa na queima, resultando em produtos de melhor qualidade.

## 2.6.2 Prensagem

É uma etapa importantíssima do processo produtivo de revestimento cerâmico, pois uma compactação mal feita pode proporcionar vários defeitos ao produto final, comprometendo sensivelmente sua qualidade.

Segundo a norma NBR 13816 da ABNT a prensagem é processo de fabricação de placas cerâmicas para revestimento cujo corpo foi conformado em prensas, a partir de uma mistura finamente moída.

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (1) preenchimento da cavidade do molde, (2) compactação da massa e (3) extração da peça. Este é o processo mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional (ALBARO, 2000).

A prensagem uniaxial é a técnica mais empregada no processamento de materiais cerâmicos. Ela consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante a aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um ou vários punções rígidos. A cavidade rígida é composta pela base móvel – denominada punção inferior – e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas, chamadas de matriz do molde (ALBARO, 2001).

Os objetivos da operação de prensagem são obter peças uniformes, de acordo com as dimensões e geometria pré-estabelecidas, bem como contribuir na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas. O processo de prensagem deve assegurar que a peça conformada tenha uma microestrutura que proporcione uma resistência mecânica após secagem para suportar as diversas solicitações ao longo do processo produtivo (secagem, decoração, transporte, armazenagem e queima); permeabilidade suficiente para que todas as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado; permita que o produto final apresente as características microestruturais desejadas (porosidade, distribuição de tamanho de

poros, tamanho de grão, etc.), que irão determinar as características técnicas da peça (resistência mecânica, absorção de água, etc.).

Na compactação de um material granular (massa) a diminuição do volume dos poros e de seus tamanhos se dá através de três mecanismos:

1) redução do volume ocupado pelos poros intergranulares e de seu volume através do deslocamento e reorganização dos grânulos;

2) redução do volume e tamanho dos espaços intergranulares (intertícios entre os grânulos) por deformação plástica e/ou destruição dos grânulos, dependendo das características mecânicas do grânulo (dureza, deformabilidade, resistência mecânica). Neste mecanismo se inclui o esmagamento de grânulos ociosos, geralmente presentes nas massas cerâmicas;

3) diminuição de volume e tamanho dos poros intragranulares (intertícios dentro do grânulo) pelo deslizamento e reorganização das partículas buscando alcançar um empacotamento de mais denso (ALBARO, 2000).

A velocidade com que a carga é aplicada, bem como o tempo de permanência na carga máxima, exercem um grande efeito na recuperação elástica e na saída de gases durante a compactação, praticamente não exercendo influência, entretanto, sobre a compactidade e sobre a microestrutura da peça resultante (ALBARO, 2000).

Pressões de compactação diferentes exercidas sobre os pós geram gradientes de densidade aparente nas peças prensadas e, conseqüentemente, levam a uma retração e porosidades diferenciadas após a queima. No caso de produtos porosos a variação de densidade aparente a verde ( $D_v$ ) não compreende variações substanciais de contração já que os valores da retração linear após a queima para estes produtos são muito baixos (inferior a 1%). Valores de  $D_v$  elevados (superior a 2,1 - 2,2g/cm<sup>3</sup>) podem proporcionar a formação de “coração negro” e dificultar a expulsão dos gases do suporte durante a queima e causar, portanto problemas da porosidade do esmalte, em conseqüência da formação de bolhas, já que tais gases são, neste caso, expulsos tardiamente quando o esmalte já se encontra fundido e estendido. Ao mesmo tempo, diferenças de densidade aparente na mesma peça cerâmica prensada (em conseqüência de problemas de preenchimento da matriz de compactação) podem levar a retenção de ar e, conseqüentemente dar origem a gradientes de porosidade que causem problemas de extensão e absorção dos esmaltes aplicados (OLIVEIRA, 2000).

### 2.6.3 Secagem

A secagem é a etapa que se segue após a conformação da peça cerâmica crua, sendo um processo relativamente simples, mas que deve ser realizado com devido cuidado para evitar defeitos na peça compactada.

A secagem é um processo térmico que pode ser definido como a eliminação de grande parte da água contida no corpo conformado, através de sua evaporação progressiva. Nesta etapa, nota-se que a medida que a água é evaporada, ocorre a densificação da peça crua e, conseqüentemente, um aumento da resistência mecânica. Isto é atribuído ao empacotamento e a atração entre as partículas que promovem o aumento das forças de ligação entre elas (OLIVEIRA, 2000). Inicialmente a evaporação ocorre na superfície do corpo com taxa constante, dependendo das condições do ambiente (temperatura, umidade relativa, velocidade do ar). A contração permite um fluxo de água em direção a superfície para balancear a perda pela evaporação. Diferentes contrações durante a secagem podem facilmente levar a fratura e a deformação dos produtos cerâmicos. Uma secagem rápida (normalmente adotada nas indústrias atualmente), pode gerar trincas nas bordas da peça crua.

Para se evitar problemas de trincas e pequenas fissuras após a secagem e para que a peça suporte a fase de impressão serigráfica, a peça cerâmica crua deve apresentar uma retração de secagem de no máximo 0,3% e um módulo de tensão a ruptura superior a 2,5 MPa (OLIVEIRA, 2000). Também é importante o controle da densidade aparente de secagem ( $D_s$ ), pois a eliminação de gases durante a queima depende da permeabilidade do compacto seco e a permeabilidade depende do tamanho e volume dos poros. Assim com o monitoramento da  $D_s$ , se consegue eliminar ou minimizar diferenças na porosidade das peças, que podem significativamente influenciar as propriedades tecnológicas e a microestrutura do material cerâmico (SOUSA, HOLANDA, 2007).

Os equipamentos utilizados no processo de secagem das peças cerâmicas compactadas são secadores que atuam por meio de calor e podem ser contínuos ou verticais (BRISTOT, 1996). As peças cerâmicas compactadas são colocadas no secador para eliminação de parte da água necessária para etapa de conformação.



Com isso o corpo compactado adquire resistência mecânica para as etapas posteriores do processamento cerâmico.

#### 2.6.4 Esmaltação e decoração

Nesta etapa, as peças cerâmicas secas recebem aplicações de esmaltes cerâmicos, tintas e decorações que determinam o efeito estético do produto final. A linha de esmaltação é composta por estruturas metálicas, polias e correias e dos equipamentos de aplicação dos esmaltes e tintas (cabines de aplicação e máquinas serifráficas) (BRISTOT, 1996). Além do aspecto estético, o esmalte cerâmico tem a função de fornecer uma superfície dura resistente à abrasão, com baixa permeabilidade e de fácil limpeza. Os esmaltes cerâmicos são compostos por fritas, caulins, argilas, feldspatos, entre outros. São vidros tratados térmica e quimicamente, e que conferem a peça o brilho vítreo característico (OLIVEIRA, 2000).

Para se evitar defeitos durante o processamento térmico, os esmaltes devem conter uma frita de composição eutética, evidenciar uma certa refratariedade e portanto apresentar uma discreta permeabilidade aos gases até temperaturas compreendidas entre 950 °C e 1030 °C, para então fundir bruscamente. Também entre as temperaturas de 800 °C e 900 °C, principalmente quando aplicado em um suporte cuja massa é composta com carbonatos, é importante que neste intervalo térmico o esmalte mantenha certa porosidade para favorecer a expulsão dos gases CO<sub>2</sub> (OLIVEIRA, 2000).

A falta do acordo entre o esmalte e o suporte cerâmico ocasiona defeitos no produto acabado tais como empenamento (côncavos e convexos), gretamento e lascamento. O gretamento e o empenamento são defeitos mais importantes dos revestimentos cerâmicos provocados pela falta de acordo entre as expansões térmicas do vidrado e suporte. A falta de acordo entre as curvas de dilatação do esmalte e do suporte resulta no empenamento côncavo ou convexo das peças queimadas e no aparecimento de tensões entre o esmalte e o suporte (AMORÓS et al., 1996). Trincas podem surgir por dilatação-retração do suporte e do esmalte não bem adaptados, com a utilização de esmaltes com dilatação térmica excessiva (MARTÍN, 2004).

Para evitar ou minimizar os defeitos por falta do acordo entre o esmalte e o suporte, deve se aplicar uma camada intermediária, o engobe. A aplicação deste é praticamente indispensável na monoqueima e aconselhada na biqueima. O engobe é uma composição mais ou menos vítrea que normalmente é aplicada sobre um suporte cerâmico que tem as seguintes funções: (1) inibir eventuais reações entre o esmalte e impurezas cromóforas provenientes da massa; (2) ajuste do acordo dilatométrico entre o suporte e esmalte; (3) diminuição do custo do esmalte aplicado já que a aplicação deste implica em menores quantidades de esmalte depositado. Além disso, os engobes devem promover adesão ao suporte queimado e formação de uma camada intermediária entre o suporte e o esmalte, fortemente desenvolvida. Os engobes normalmente são constituídos por fritas (30 - 40%), argilas tipo ball-clay, silicato de zircônio, e eventualmente feldspato e quartzo. As funções específicas dos constituintes individuais podem ser resumidas da seguinte forma: (1) as fritas contribuem para formar a matriz vítrea; (2) as argilas contribuem com as características plásticas necessárias do sistema; (3) o silicato de zircônio para realçar o branco (cor); (4) o quartzo e o feldspato permitem o controle da fusibilidade da mistura e do coeficiente de expansão térmica (OLIVEIRA, 2000).

### 2.6.5 Queima

A queima é a etapa mais importante de todo o processo de fabricação das placas cerâmicas. É na queima que ocorre todas as transformações químicas, físicas e microestruturais que vão consolidar as características finais do produto cerâmico como a cor do suporte, porosidade, resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica, etc. Entre as transformações ocorridas estão: a perda de massa, alteração da composição química, mudança e surgimento de novas fases cristalinas e a formação de fase vítrea. Também é na queima que se manifestam a maioria dos defeitos decorrentes da má execução de etapas anteriores (seleção e dosagem das matérias-primas, preparação da massa, conformação e secagem) ou defeitos de fabricação ligados a própria etapa de queima.

A queima industrial é um tratamento térmico feito em alta temperatura através de fornos, normalmente a rolos intermitentes, compostos por queimadores que utilizam como combustível gás natural ou gás liquefeito de petróleo (GLP). É através do calor fornecido pelos fornos que as peças compactadas sofrem as

transformações necessárias para a obtenção de uma placa de revestimento com propriedades específicas que são determinadas desde a escolha das matérias-primas até a saída do forno.

### 2.6.5.1 Ciclo de queima

Um fator muito importante a ser adotado pela indústria na etapa de queima é o ciclo ou curva de queima (temperatura e tempo). A temperatura fornece a energia necessária para ocorrer as reações e o tempo permite que essas reações possam atingir o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica. Além disso, é a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (SOUSA, 2003). Portanto, é importante que se conheça a sensibilidade de uma massa cerâmica a variações no ciclo de queima. O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia do produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima (PINTO et al., 2005)

A curva de queima deve ser ajustada de modo que a taxa de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior (FUNCK, 1982). Dessa forma evite-se o aparecimento de tensões internas entre diferentes regiões de uma mesma peça que estejam em temperaturas diferentes, como o centro e a superfície, por exemplo, o que poderia levar a deformação da peça e/ou até mesmo ao aparecimento de trincas (MARINO, BOSCHI, 1998).

A curva de queima pode ser dividida em três etapas: aquecimento, patamar e resfriamento. Durante o aquecimento e o patamar tem lugar a uma série de reações, que são termicamente ativadas, e a peça geralmente se expande no início e, a partir de certa temperatura, retrai (MARINO, BOSCHI, 1998). É importante o monitoramento das propriedades tecnológicas de modo que se permita conhecer o intervalo de queima em que as dimensões e a porosidade da peça não variem muito (SOUSA, HOLANDA, 2007).

### 2.6.5.2 Tipos de queima

Os revestimentos cerâmicos são obtidos por processamento de biqueima tradicional, biqueima rápida e monoqueima. A biqueima é bastante utilizada, principalmente em massa preparada por via seca. A monoqueima trouxe benefícios de ordem técnica e econômica à produção de azulejos porosos, permitindo a utilização de matéria-prima de baixo custo, maior resistência mecânica do suporte, retração muito baixa e soluções estéticas de valor (BITTENCOURT et al., 2001). A monoporosa pode ser definida como o procedimento de fabricação de revestimentos porosos através de prensagem a seco e ciclo de monoqueima rápida. Vantagens de obtenção de produtos com características químicas, físicas e mecânicas melhores que os tradicionais produtos porosos obtidos com as antigas técnicas de biqueima (OLIVEIRA, 2000).

A introdução de ciclos de queima rápido (< 1 hora) constitui se numa das mais importantes inovações do setor cerâmico. Isto foi possível devido o conhecimento das transformações ocorridas durante a queima e a utilização de tecnologia avançada como os fornos mais sofisticados. Com o ciclo rápido foi possível obter ganhos energéticos, produtividade e flexibilidade do processo. Porém alguns defeitos na peça podem surgir com a utilização da queima rápida como coração negro e deformações na superfície devido a combustão incompleta ou fissuras provocadas pela elevada pressão dos gases que saem do interior da peça. Esses gases formados são provenientes das reações de oxidação de material orgânico e decomposição de minerais existentes na massa. As trincas do pré-aquecimento são provocadas por um aumento muito rápido da temperatura no início da queima (mais frequentes em monoqueima). Para as formulações com carbonatos é recomendado um ciclo de queima mais longo, com a redução da taxa de aquecimento na faixa de decomposição e saída do CO<sub>2</sub>, para permitir que a reação se complete antes do selamento do esmalte, desta forma se evita o surgimento de bolhas, cavidades e trincas na peça cerâmica (MELCHIADES et al., 2001). Também cabe ressaltar que em ciclos de queima rápido dificilmente o equilíbrio termodinâmico é atingido.

### 2.6.5.3 Sinterização

Durante a queima, em alta temperatura, as cerâmicas passam por um processo de densificação e conseqüente redução dos poros, que pode ser definido como um processo de sinterização. Durante a sinterização o corpo compacto sofre modificações como a aproximação das partículas e formação de fase líquida que irão promover uma retração e preenchimento dos vazios, reduzindo conseqüentemente, a porosidade do corpo cerâmico. A maior sinterização é obtida quanto maior a temperatura. Assim a viscosidade do líquido formado é menor com o aumento da temperatura, tornando mais efetivo o processo de sinterização. Além disso, a viscosidade determina a taxa da dissolução da fase cristalina e da vitrificação de novas fases. Também vale ressaltar que as reações de sinterização de uma massa não dependem somente da temperatura de queima, mas também da natureza físico-química de uma dada massa, grau de moagem e densidade a verde.

Em revestimentos vitrificados se verificam um maior grau de sinterização que pode ser observado pela baixa absorção de água. Dentre estes, os que apresentam menor absorção de água são os que normalmente são queimados em temperatura mais elevada (até 1250 °C). Os revestimentos porosos (não vitrificados) são menos sinterizados, pois são queimados em temperatura mais baixa. Segundo (ZAUBERAS, RIELLA, 2001), o revestimento poroso é sinterizado entre as temperaturas de 1080 °C e 1150 °C, com um ciclo de queima de duração entre 30 e 50 min. Os revestimentos piauienses são sinterizados por um período médio de 45 min a uma temperatura que varia de 1100 °C a 1150 °C.

A sinterização ou controle dimensional da peça cerâmica e sua porosidade, assim como a avaliação de tolerância de uma massa com a variação da temperatura, podem ser feitos utilizando a curva de gresificação, que é a representação gráfica simultânea das variações da retração de queima e absorção de água com a temperatura. Com a curva de gresificação é possível encontrar a temperatura ideal de queima que atendam as características desejadas da peça final (MELCHIADES et al., 1996).

#### 2.6.5.4 Transformações de queima

Como foi mencionado anteriormente, as matérias-primas de uma massa cerâmica (minerais plásticos e não plásticos) passam por uma série de transformações durante a queima. Nos minerais plásticos destacam-se reações de perda de água de constituição e transformações de fases. Da parte dos minerais não plásticos podem ocorrer decomposição de hidróxidos, oxidação de matéria orgânica, transformação alotrópica do quartzo, decomposição dos carbonatos, transformação de fases, redução de compostos e formação de fase líquida, dentre outras. A seguir serão destacadas as principais reações e transformações ocorridas em uma massa cerâmica de revestimento durante a curva de queima:

- Até 150 °C (pré-forno): eliminação da umidade superficial;
- 150 °C – 250 °C: eliminação de água adsorvida e decomposição de alguns hidratos de ferro;
- 350 °C – 500 °C: combustão do material orgânico e eliminação dos gases originados da combustão e reações do material;
- 500 °C – 1020 °C: transformação do quartzo alfa em beta (573 °C), eliminação da água de constituição dos argilominerais, oxidação dos compostos de ferro, decomposição dos carbonatos, início da fusão dos álcalis e óxidos de ferro,
- 1020 °C – 1100 °C (pré-queima): formação dos aluminossilicatos e silicatos da massa;
- 1100 °C – 1200 °C (queima): sinterização da massa;

O resfriamento é feito de forma rápida até 600°C. Entre 600 °C e 500 °C é feito de forma lenta com troca suave de calor, devido transição do quartzo à 573 °C, para evitar as tensões atribuídas a transformação do quartzo que tende a baixar a resistência ao choque térmico do material cerâmico. Depois é feito o resfriamento final, que leva o material para mais próximo possível da temperatura ambiente (BORGERT, 1999).

### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais, a metodologia, os equipamentos e as técnicas de caracterização utilizadas na tese. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado no trabalho.

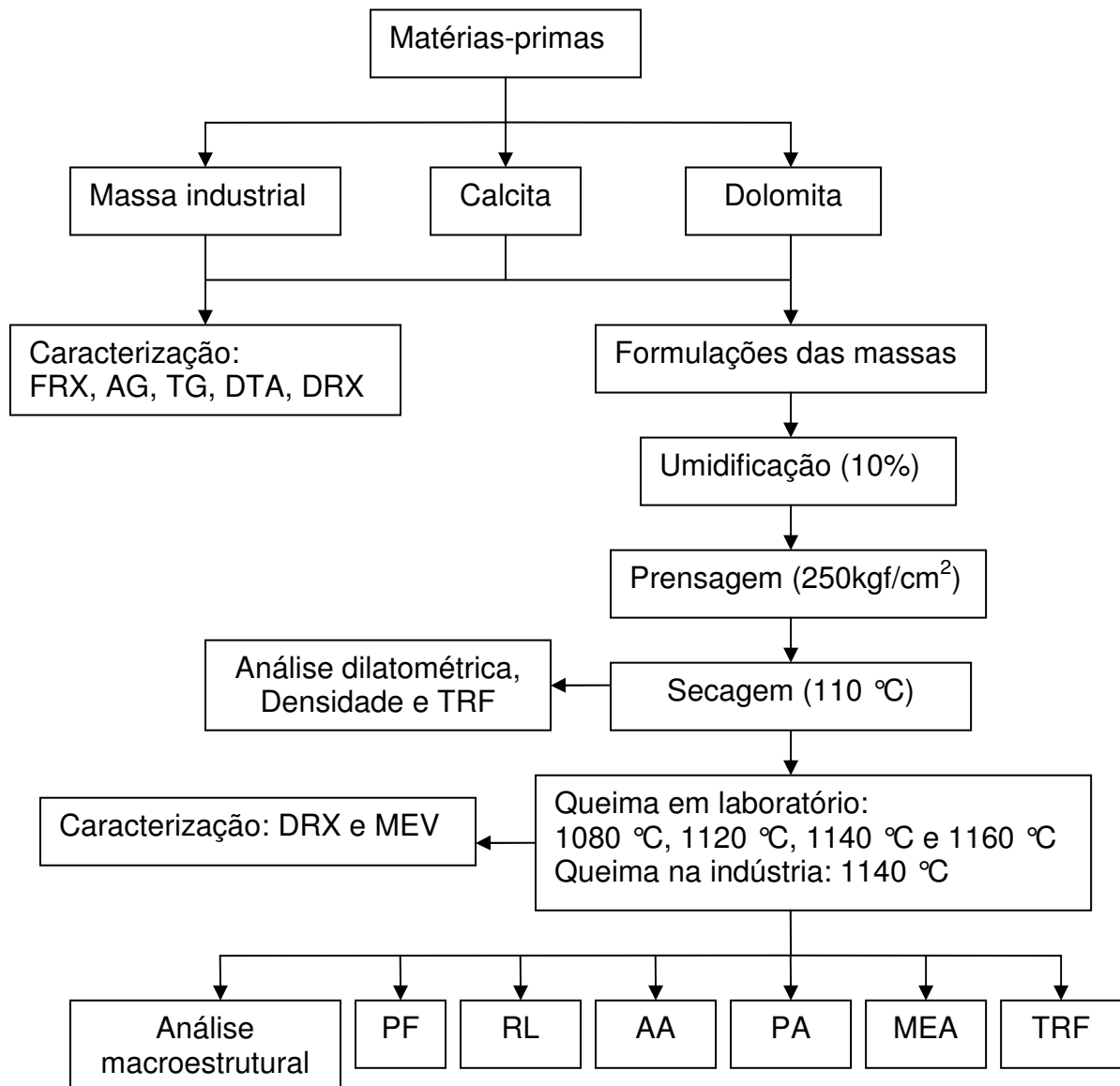


Figura 3.1: Procedimento experimental.

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Para a realização da pesquisa foram utilizadas três matérias-primas: uma massa industrial de cerâmica de revestimento do tipo semiporoso, calcita e dolomita. A massa industrial (MI) foi fornecida pela indústria de cerâmica de revestimento piauiense localizada no pólo cerâmico do município de Teresina; a calcita é oriunda de uma jazida de argila contaminada com veios de calcário e também está localizada no mesmo pólo cerâmico; a dolomita foi coletada em uma jazida localizada no município de José de Freitas que fica a 50 km de Teresina. A escolha dessa calcita foi motivada pela sua localização, ou seja, já se encontra dentro do principal pólo cerâmico do Piauí; por ser uma matéria-prima não utilizada pela indústria de cerâmica de revestimento do Estado e ser descartada pelo setor de cerâmica estrutural por conta dos problemas causados já mencionados anteriormente. Já a escolha da dolomita foi motivada pela proximidade da jazida do pólo cerâmico de Teresina, onde já existe uma mineradora que faz a sua exploração e beneficiamento para aplicação no setor agrícola com sua utilização na regulagem do pH do solo. No caso de interesse da indústria de revestimento, esta mineradora poderia fornecer a dolomita na granulometria ideal para aplicações em massas cerâmicas.

A massa industrial foi fornecida na granulometria utilizada pela indústria piauiense e não sofreu nenhum beneficiamento em laboratório. A calcita foi coletada em forma de torrões e sua desagregação foi feita por um moinho de martelo. Posteriormente, a calcita foi moída em um moinho de bolas por uma hora. Com isso, foi possível atingir a granulometria desejada, ou seja, toda amostra passando na peneira 200 mesh. A dolomita foi fornecida pela mineradora com toda ela passando pela peneira 200 mesh. As matérias-primas então foram secas em estufa a 110 °C para a etapa das formulações das massas. Também foi retirada certa quantidade de cada uma para a realização dos ensaios de caracterização.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A caracterização das matérias-primas utilizadas na massa cerâmica é de fundamental importância em uma pesquisa. Com a utilização de um conjunto de técnicas pode-se avaliar de forma qualitativa e quantitativa os diversos tipos de



matérias-primas já utilizadas pela indústria, assim como matérias-primas alternativas. Também é possível verificar as possíveis reações e transformações que ocorrem durante o processo produtivo e que são responsáveis pelas características do produto final. Com isso, pode-se avaliar a aplicação desses materiais em massas cerâmicas nas proporções corretas, de modo que possibilite a melhoria das propriedades requeridas a cada tipo de cerâmica.

As técnicas utilizadas nesta tese para caracterizar as matérias-primas foram: análise granulométrica (AG); análise química por fluorescência de raios X (FRX); análise mineralógica por difração de raios X (DRX); análise racional com base nos resultados obtidos na FRX e DRX; análises térmicas por termogravimetria (TG) e termodiferencial (DTA).

### 3.2.1 Análise granulométrica

A classificação dos tamanhos de partículas das matérias-primas foi realizada por difração a laser. As matérias-primas foram analisadas em granulômetro a laser Cilas modelo 920L. O meio utilizado para a análise foi uma mistura de água destilada (10 ml) e detergente neutro (2 ml) para cada 2 g de material. A dispersão das matérias-primas no meio acima mencionado ocorreu por 60 segundos em ultra-som e o resultado foi fornecido pelo programa “The particle expert” próprio para esse fim.

### 3.2.2 Análise química

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Para isso, utilizou-se o equipamento Espectrômetro por Fluorescência de Raios X EDX-700 da Shimadzu. Para realizar as análises utilizou-se o método semiquantitativo, numa atmosfera de vácuo. As matérias-primas utilizadas foram moídas até granulometria inferior a malha 200 (75  $\mu\text{m}$ ). Os resultados obtidos são apresentados na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes. Por limitação do método, somente elementos entre Na (12) e U (92), na tabela periódica, são detectados.

### 3.2.3 Análise mineralógica

A análise mineralógica das matérias-primas, bem como as fases formadas após a queima dos corpos de prova, foi obtida por ensaios de DRX realizados com material moído abaixo de 200 mesh ( $75 \mu\text{m}$ ). O equipamento é um XRD-6000 Shimadzu com tubo de Cu ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). A tensão utilizada foi de 40kV e a corrente foi de 30mA, com varredura de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  para  $2\theta$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ/\text{passo}$ . A avaliação das fases de cada matéria-prima e produto final analisados foi dada por comparação entre os picos gerados no difratograma com cartas padrões do programa de computador JCPDF, cadastradas no ICDD (Internacional Center for Diffraction Data).

### 3.2.4 Análise racional

Com base nos resultados de fluorescência de raios X e difração de raios X, foi realizada a análise racional da massa industrial e dos carbonatos calcítico e dolomítico, utilizando-se o programa computacional para análise racional de argilominerais "MIDS" desenvolvido na UFRN (VARELA, 2005).

### 3.2.5 Análises térmicas

Para avaliação térmica das matérias-primas, utilizou-se o Analizador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu e o analisador Termodiferencial DTA-50H Shimadzu. Para os dois tipos de análise, foram utilizadas massas em torno de 15 mg, com granulometria inferior a 200 mesh, sob um fluxo de ar sintético de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $27^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ . A análise dos resultados e a obtenção da curva derivada da TG denominada DTG, foram realizadas utilizando-se o programa de computador denominado TA-60, para análises térmicas da Shimadzu. A perda ao fogo das matérias-primas foi obtida através da medida de perda de massa entre  $110^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  durante o ensaio de termogravimetria.

### 3.3 FORMULAÇÕES DAS MASSAS

As massas foram obtidas por diferentes combinações de proporções dos carbonatos aplicados na massa industrial, conforme mostra a Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Formulações das massas cerâmicas.

FORMULAÇÕES DAS MASSAS	CONCENTRAÇÕES EM PESO (%)		
	MASSA INDUSTRIAL	CARBONATO CALCÍTICO	CARBONATO DOLOMÍTICO
MI	100	-	-
C2	98	2	-
D2	98	-	2
C4	96	4	-
D4	96	-	4
C8	92	8	-
D8	92	-	8
C16	84	16	-
D16	84	-	16
C32	68	32	-
D32	68	-	32

A massa industrial (MI) foi utilizada pura como referência e também nas formulações com os carbonatos, através de dopagem dos mesmos na MI. As condições de processamento e queima foram fixadas, variando apenas a quantidade de carbonatos adicionados à massa industrial. Os percentuais de 2, 4, 8, 16 e 32% adicionados em peso de massa dos carbonatos foram utilizados segundo um modelo exponencial, pois segundo Atkins (2001) tal adição propicia um melhor acompanhamento das transformações ocorridas durante a queima e com a variação da temperatura. Também proporciona avaliar o comportamento da MI em baixas e altas concentrações de carbonatos com um menor número de formulações. Nas formulações foi utilizada uma balança analítica TECNAL – Mark 4100 com capacidade 4100g com precisão de 0,01g. Foram adicionados às massas água em 10% do peso total, em seguida misturou-se cada formulação até obter

homogeneidade da massa, depois foram granuladas em peneira malha 40 e colocadas em sacos plásticos e vedadas por período de 24 horas para melhor distribuição da umidade entre as partículas da massa cerâmica.

### 3.4 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES

#### 3.4.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das formulações foi feita com o intuito de avaliar a interação das partículas dos carbonatos com as partículas da massa industrial, para que desta forma, possibilite uma melhor avaliação das possíveis alterações podem ser ocorrer com os corpos de prova durante as demais etapas do processamento cerâmico. O equipamento utilizado e método do ensaio foram os mesmos utilizados para determinar a distribuição granulométrica das matérias-primas.

#### 3.4.2 Composição química

Com a adição dos carbonatos na massa industrial, as novas formulações terão naturalmente diferentes distribuições dos óxidos que irão conferir diferenças nas propriedades do produto final. Com a distribuição química das formulações é possível verificar melhor a influência da concentração de cada óxido presente na massa. As proporções de cada óxido presente em cada formulação com carbonatos foram obtidas a partir das análises química das matérias-primas e através da Equação 4:

$$\% \text{ ÓXIDO} = M \alpha + C \beta + D \delta \quad (4)$$

Onde:

- % ÓXIDO representa o percentual do óxido presente na formulação;
- M, C e D representam, respectivamente, as proporções das matérias-primas massa industrial, calcita e dolomita presentes na formulação;

- $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$  representam, respectivamente, o percentual do óxido presente na massa industrial, calcita e dolomita.

### 3.4.3 Composição mineralógica

A distribuição mineralógica das formulações foi feita com o objetivo de avaliar a sua influência nas propriedades finais dos corpos de prova. Para isto, se utilizou os resultados da análise racional das matérias-primas e a Equação 5 seguinte:

$$\% \text{ FASE CRISTALINA} = M\varepsilon + C\phi + D\lambda \quad (5)$$

Onde:

- % FASE CRISTALINA representa o percentual da fase cristalina presente na formulação;
- M, C e D representam, respectivamente, as proporções das matérias-primas massa industrial, calcita e dolomita presentes na formulação;
- $\varepsilon$ ,  $\phi$  e  $\lambda$  representam, respectivamente, o percentual da fase cristalina presente na massa industrial, calcita e dolomita.

### 3.4.4 Dilatometria

As transformações físicas e químicas pela qual a massa cerâmica passa durante o aquecimento podem ser avaliadas pelo seu comportamento dilatométrico. A dilatometria das formulações foi realizada com o dilatômetro da BP Engenharia modelo RB-115, com capacidade para atingir a temperatura máxima 1650 °C; este possui como ferramenta adicional o software para análise dilatométrica RB-3000. Foi usada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1100 °C.

## 3.5 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Na conformação se utilizou porções de 15 g para obtenção de corpos de prova de mesma massa. Foram confeccionados 25 corpos de prova de cada formulação com dimensões de 60 x 20 x 5 mm, por prensagem uniaxial sob uma

pressão de 25 MPa. Também foi confeccionado um corpo de prova de cada formulação com dimensões 20 x 5 x 5 mm, para a realização da análise dilatométrica. O equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica Schulz modelo PHS 15t, com capacidade para 15 toneladas. Vale ressaltar que o teor de umidade (10 %) e a pressão de compactação (25 MPa) adotados neste trabalho foram os mesmos praticados pela indústria piauiense de revestimento, desta forma é possível obter resultados em laboratório mais próximos aos praticados na indústria.

### 3.6 SECAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Após a etapa de conformação, os corpos de prova foram secos em estufa com controle de temperatura de 110 °C por 24 horas. Seguida a secagem, os corpos de prova foram pesados e medidos as suas dimensões. Verificou-se que após a secagem, os mesmos não apresentaram trincas ou defeitos que poderiam danificá-los na etapa de queima.

### 3.7 PROPRIEDADES TÉCNICAS APÓS SECAGEM

Foram avaliadas pela média aritmética de um grupo de 5 corpos de prova de cada formulação, as propriedades tecnológicas após secagem de densidade ( $D_s$ ) e resistência mecânica ( $TRF_s$ ).

#### 3.7.1 Densidade

A densidade de secagem foi determinada para avaliar o grau de empacotamento das partículas das matérias primas com a compactação. Desta forma é possível melhor avaliar os resultados obtidos após a etapa de queima. O valor da  $D_s$  de cada corpo de prova foi obtido pelo cálculo da razão da massa (g) pelo volume ( $\text{cm}^3$ )

### 3.7.2 Resistência mecânica

A resistência mecânica após secagem é uma propriedade importante, pois através desta é possível avaliar se um compacto terá resistência para suportar o manuseio e as demais etapas do processo. Assim a resistência mecânica das formulações foi determinada para avaliar a influência dos carbonatos nesta propriedade, e outras como: distribuição granulométrica, compacidade e reatividade da massa. O equipamento, o método do ensaio e a equação para a obtenção da TRF<sub>s</sub> serão descritos posteriormente no item 3.9.7.

## 3.8 QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA

A etapa de queima dos corpos de prova foi realizada em dois ambientes. Primeiro em um forno elétrico, JUNG – modelo 2314 com temperatura máxima de trabalho de 1400 °C. Quatro temperaturas foram utilizadas: 1080 °C, 1120 °C, 1140 °C e 1160 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em cada queima e patamar da temperatura máxima de 10 minutos. O resfriamento ocorreu de forma natural, com as amostras dentro do forno desligado, até alcançar a temperatura ambiente. Depois, foi levado um grupo de amostras representativo de todas as formulações, para serem queimadas no forno da indústria cerâmica piauiense em Teresina. A temperatura máxima de queima foi de 1140 °C e o período total dentro do forno foi de 45 minutos com 5 minutos na temperatura máxima. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de comparar e estabelecer correlações com os dados obtidos em laboratório. A Figura 3.2 apresenta o ciclo térmico de queima dos corpos de prova em forno de laboratório e no forno industrial:

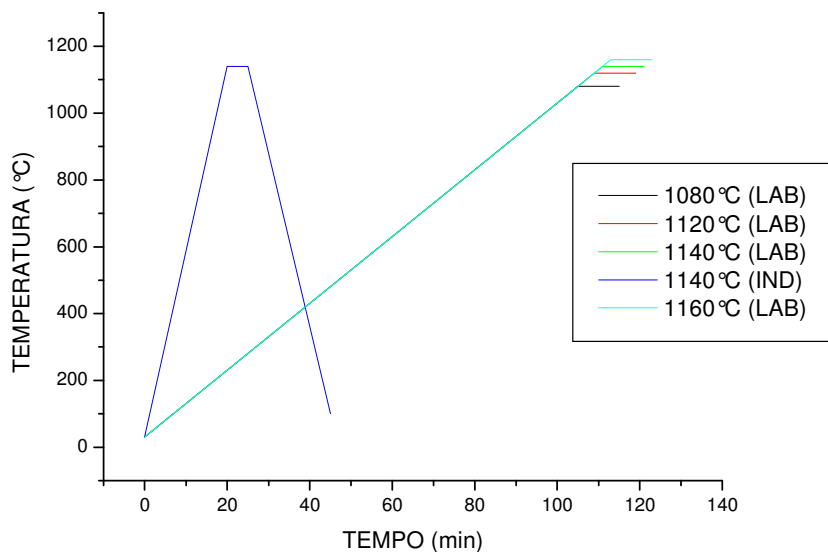


Figura 3.2: Ciclo térmico de queima dos corpos de prova em laboratório e na indústria.

### 3.9 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA QUEIMADOS

Após as queimas, os corpos de prova de cada formulação foram avaliados em sua macroestrutura e propriedades técnicas como perda ao fogo, retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e resistência mecânica. Além disso, foram avaliadas a mineralogia e a microestrutura de algumas formulações. Vale ressaltar que os resultados dos ensaios tecnológicos foram obtidos pela média aritmética de 5 corpos de prova distintos.

#### 3.9.1 Análise macroestrutural

Os corpos de prova queimados foram fotografados e analisados para verificar possíveis defeitos causados por etapas anteriores ou provenientes da própria etapa de queima (temperatura e ciclo térmico) ou pela proporção dos componentes de cada formulação. Também foi avaliado o efeito estético (coloração) causado principalmente pela presença do ferro e dos carbonatos na massa.



### 3.9.2 Perda ao fogo (PF)

É a perda de massa da amostra seca, durante a queima, provocada pela eliminação da matéria orgânica presente, águas provenientes de hidróxidos de alumínio e outros presentes, CO<sub>2</sub> da decomposição dos carbonatos e água de constituição das argilas durante a queima. A determinação da PF é feita com amostras que apresentam peso constante após secagem a 110°C e os resultados são expressos em % de perda em relação à massa da amostra seca (110°C) pela Equação 6:

$$PF(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

$P_f$  = perda ao fogo

$P_i$  = peso inicial do corpo de prova verificado após secagem a 110°C (g)

$P_f$  = peso final do corpo de prova verificado após queima (g)

### 3.9.3 Retração Linear (RL)

A retração linear de queima é a variação da dimensão linear do corpo cerâmico, em porcentagem, após a etapa de queima. Se esta variação tem um valor positivo, então se caracteriza uma retração da dimensão inicialmente considerada, caso contrário, considera-se que o corpo cerâmico sofreu expansão. O procedimento adotado a foi a medição com paquímetro digital Starret 721, com precisão de 0,01 mm, dos comprimentos dos corpos de prova após secagem e queima. Para o cálculo dos valores de retração linear, foi utilizada a Equação 7:

$$RL(\%) = \frac{C_s - C_q}{C_s} \times 100 \quad (7)$$

Sendo:

$RL$  = retração linear de queima

$C_s$  = comprimento do corpo de prova após secagem (cm)

$Cq$  = comprimento do corpo de prova após queima (cm)

### 3.9.4 Absorção de água (AA)

A absorção de água é o valor em porcentagem da massa de água absorvida pelo corpo após queima. Para obter os resultados da absorção de água, procedeu-se da seguinte forma: após o resfriamento da queima, os corpos cerâmicos foram secos em estufa a 110°C por 24 horas, e em seguida foram pesados em balança já especificada no item 4.3., depois foram submersos em água destilada por 24 horas. Após esse tempo, os corpos de prova foram removidos e o excesso de água superficial foi retirado com um pano umedecido e novamente foram pesados a fim de calcular o valor de água que cada corpo de prova absorveu de acordo com a Equação 8:

$$AA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

$AA$  = absorção de água

$Pu$  = peso do corpo de prova úmido (g)

$Ps$  = peso do corpo de prova seco (g)

### 3.9.5 Porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente é um provável percentual do volume de poros abertos, após a queima, dos corpos de prova em relação ao seu volume total. Para obtenção dos dados para o cálculo da porosidade aparente, procedeu-se da seguinte forma: antes da pesagem dos corpos de prova úmidos, os mesmos foram pesados submersos em água, pelo método da balança hidrostática. Com os resultados do peso seco ( $Ps$ ), peso úmido ( $Pu$ ) e peso imerso ( $Pi$ ) foi possível calcular a porosidade aparente utilizando a Equação 9:

$$PA(\%) = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} \times 100 \quad (9)$$

Sendo:

$PA$  = porosidade aparente

$Pu$  = peso do corpo de prova úmido (g)

$Ps$  = peso do corpo de prova seco (g)

$Pi$  = peso do corpo de prova imerso em água (g)

### 3.9.6 Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear. Pode ser determinada pela razão entre massa do corpo de prova seco e o seu volume ou pela razão entre o peso seco e a diferença entre o peso úmido e o peso imerso, de acordo com a Equação 10:

$$MEA(g/cm^3) = \frac{Ps}{Pu - Pi} \quad (10)$$

Sendo:

$MEA$  = massa específica aparente

$Ps$  = peso do corpo de prova seco (g)

$Pu$  = peso do corpo de prova úmido (g)

$Pi$  = peso do corpo de prova imerso em água (g)

### 3.9.7 Tensão de ruptura à flexão (TRF)

A tensão de ruptura à flexão refere-se à resistência do material à flexão simples pelo método dos três pontos, segundo o método proposto por VICAT. Para a medida desta propriedade, foi utilizada uma máquina de ensaios universal, modelo AG – I 250KN, da Shimadzu, operando a uma velocidade de 0,5 mm/min, conforme o método proposto pela norma ASTM D-790/1986. Determina-se o valor segundo a Equação 11:

$$TRF(\text{kgf}/\text{cm}^2) = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (11)$$

Sendo:

$TRF$  = tensão de ruptura à flexão

$P$  = carga atingida no momento da ruptura (kgf)

$L$  = distância entre os apoios do corpo de prova

$b$  = largura do corpo de prova (cm)

$h$  = altura do corpo de prova (cm)

### 3.9.8 Análise por difração de raios X

A avaliação das mudanças de fases nos corpos de prova queimados é importante porque permite investigar as principais transformações ocorridas durante a queima, verificando que fases cristalinas se formaram ou permaneceram após a queima. Fases estas que são responsáveis pelas características do produto final. A análise foi obtida por difração de raios X e o equipamento utilizado na análise das amostras queimadas foi o mesmo já descrito e utilizado na caracterização das matérias-primas.

### 3.9.9 Análise microestrutural

O exame microscópico torna-se necessário para examinar os elementos estruturais e os defeitos que influenciam as propriedades dos materiais cerâmicos. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar as eventuais transformações de fases, bem como a identificação da topografia, da porosidade e de eventuais defeitos existente nos corpos de prova queimados em forno de laboratório e em forno industrial. Para isso, os corpos de prova foram cortados transversalmente por um disco diamantado e a análise microestrutural foi realizada em uma das superfícies obtida após o corte.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 4.1.1 Análise granulométrica

A Figura 4.1 apresenta as distribuições granulométricas das matérias-primas:

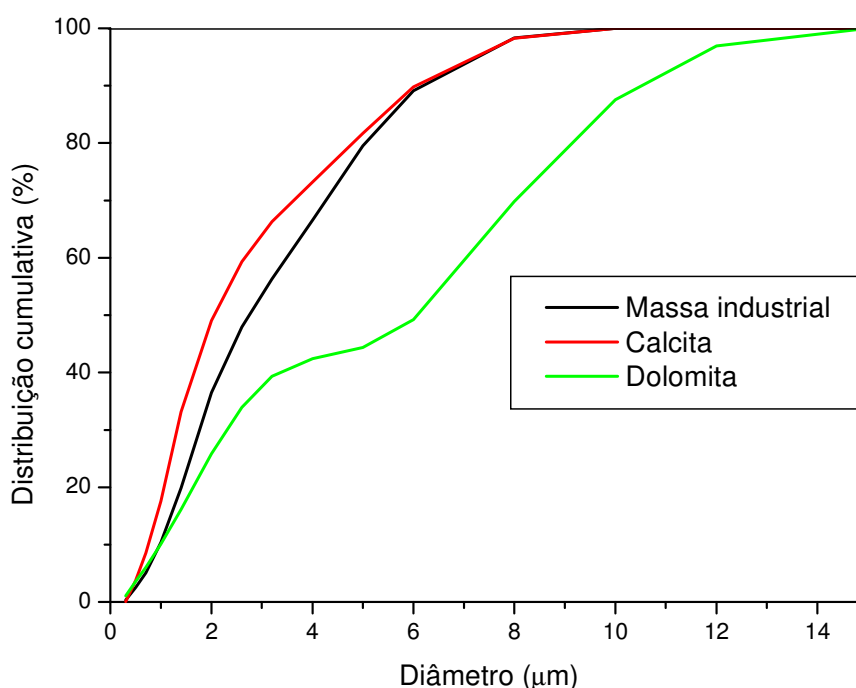


Figura 4.1: Distribuição granulométrica das matérias-primas.

A massa industrial apresenta uma granulometria fina, com diâmetro médio das partículas de  $3,25 \mu\text{m}$ , o que pode proporcionar um bom empacotamento na etapa de compactação. Isto demonstra um bom nível de moagem que proporciona uma maior reatividade entre as partículas e desenvolvem elevadas superfícies específicas, favorecendo a sinterização em menor temperatura. A calcita e a dolomita apresentam um excelente nível de cominuição, com diâmetros médios, respectivamente, de  $2,84 \mu\text{m}$  e  $5,59 \mu\text{m}$ , pois em se tratando de carbonatos em uma massa cerâmica, quanto mais fina melhor. Desta forma é possível que a velocidade

das reações de decomposição (saída do CO<sub>2</sub>) e a interação dos óxidos de cálcio e magnésio remanescentes com os demais componentes da massa, ocorram de forma satisfatória durante a etapa de queima.

#### 4.1.2 Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 4.1 apresenta a composição química dos principais componentes das matérias-primas utilizadas:

Tabela 4.1: Componentes químicos das matérias-primas.

COMPONENTES QUÍMICOS	% EM PESO DOS ÓXIDOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS		
	MASSA INDUSTRIAL	CARBONATO CALCÍTICO	CARBONATO DOLOMÍTICO
SiO <sub>2</sub>	51,9	17,6	12,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5	8,5	4,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	4,6	5,2
K <sub>2</sub> O	6,6	1,0	1,5
CaO	0,4	63,3	52,5
MgO	2,0	2,6	20,8
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,7	0,2
OUTROS	2,3	1,7	2,8

Como pode ser observado, a massa industrial é constituída essencialmente pelos óxidos de silício (51,9%) e alumínio (25,5%) e de natureza não carbonática devido ao baixo teor de CaO (0,4%). O alto teor de ferro (10,4%) irá conferir coloração vermelha após queima, além de reduzir a refratariedade da massa. O teor de 6,6% de potássio mostra que a massa industrial é composta por argilas fundentes que sinterizam em menor temperatura. O teor de MgO (2,0%) é um indício da presença de argilominerais do grupo da mica e/ou argilominerais esmectícios. O carbonato calcítico é composto majoritariamente por CaO (63,3%). As presenças dos óxidos de silício, alumínio, ferro e potássio são devido a calcita ser oriunda de veios localizados em jazida de argila utilizada na fabricação de cerâmica vermelha estrutural. Em sua composição, o carbonato dolomítico tem a maior participação dos óxidos de cálcio (52,5%) e magnésio (20,8%). A presença de outros óxidos em menor proporção indica que também a dolomita apresenta impurezas em sua composição, que serão confirmadas posteriormente com os resultados da análise mineralógica.

### 4.1.3 Análise mineralógica por difração de raios X

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas de raios X obtidos da massa industrial, calcita e dolomita, respectivamente:

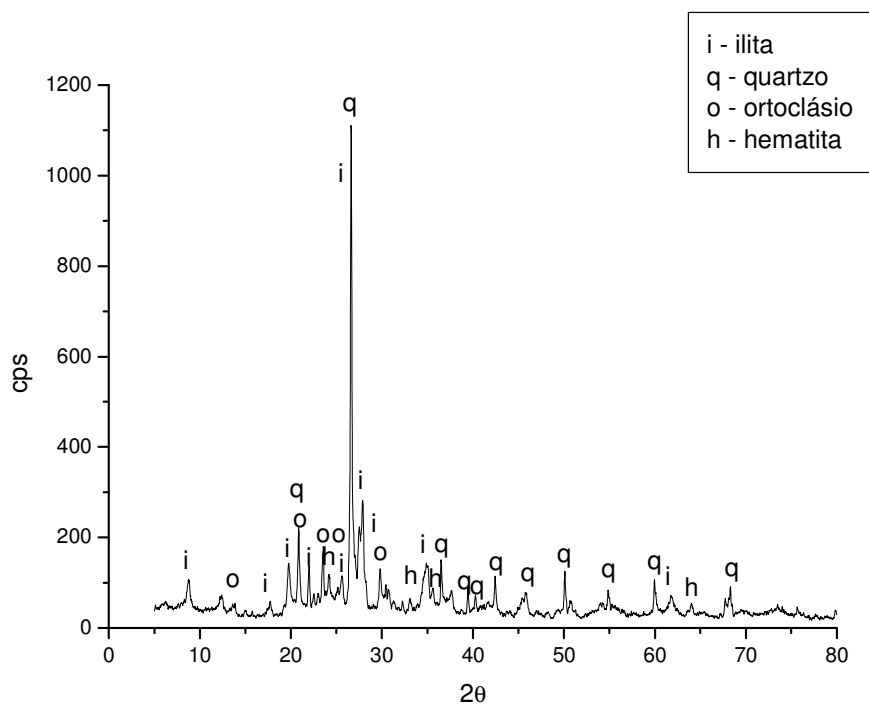


Figura 4.2: Difratograma de raios X da massa industrial.

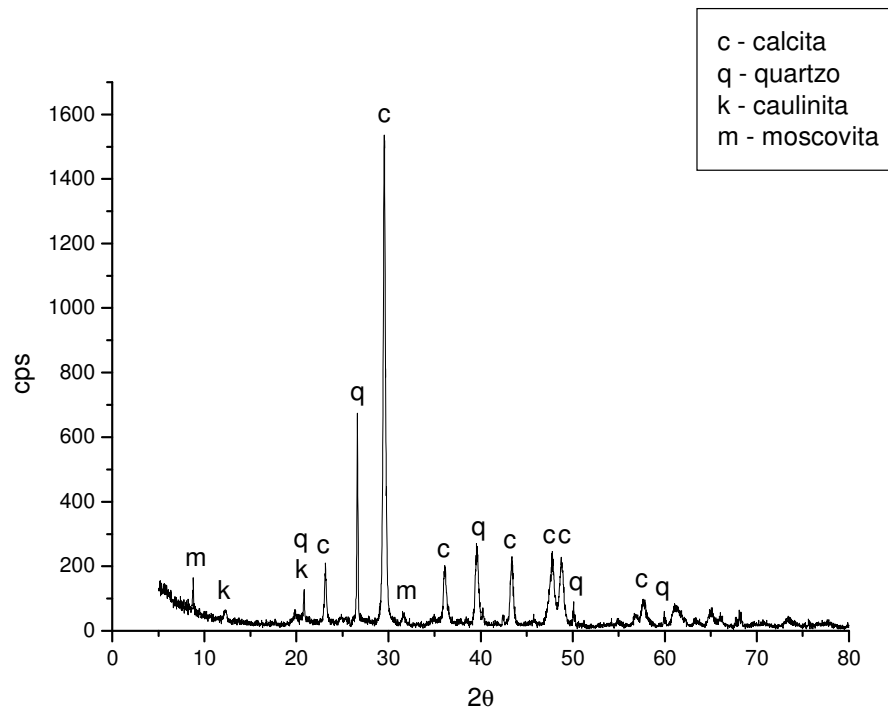


Figura 4.3: Difratoograma de raios X da calcita.

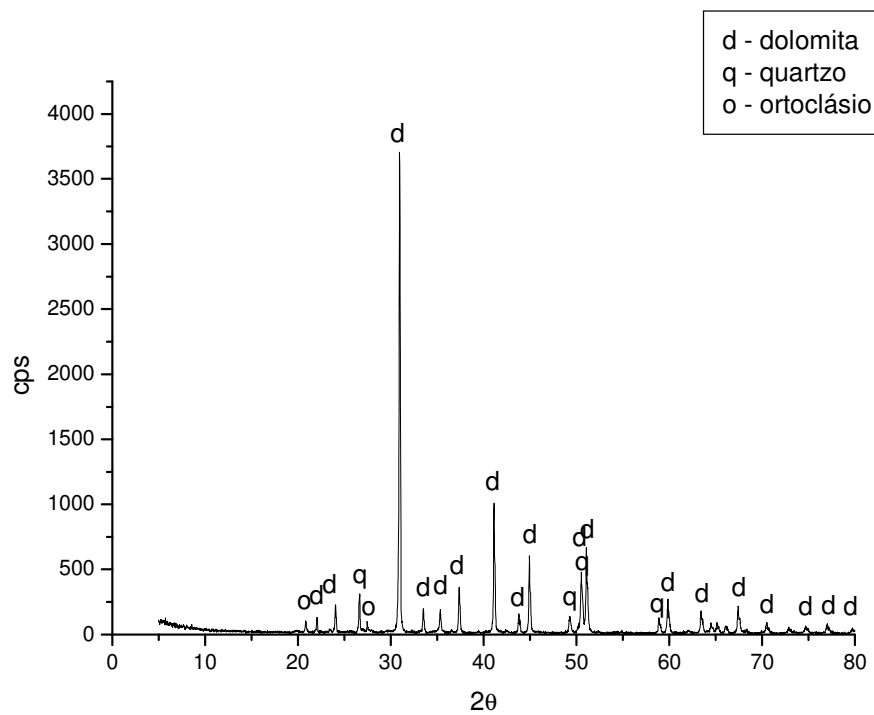


Figura 4.4: Difratoograma de raios X da dolomita.



No difratograma da massa industrial (Figura 4.2) constatou-se picos de difração de fases cristalinas referentes a illita  $[(K,H_3O)Al_2Si_3Al_{10}(OH)_2]$ , quartzo ( $SiO_2$ ), ortoclásio  $[K(Al,Fe)Si_2O_8]$  e hematita ( $Fe_2O_3$ ). A argila ilítica é largamente utilizada na produção de revestimento de base vermelha, é uma argila fundente, pois é fonte de potássio, principal agente de sinterização da massa cerâmica. Além disso, verificou-se a presença do feldspato potássico ortoclásio. A fase cristalina hematita é justificada pelo alto teor de ferro detectado na fluorescência de raios X. A presença do quartzo na massa melhora a secagem e a liberação de gases na queima, minimiza a retração e desempenha um importante papel na microestrutura da peça cerâmica.

Os difratogramas dos carbonatos (Figuras 4.3 e 4.4) corroboram com os resultados encontrados na fluorescência de raios X, onde foram detectados picos referentes a calcita ( $CaCO_3$ ) e dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) respectivamente. No carbonato calcítico, além da fase cristalina calcita, foram identificados picos referentes a caulinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), quartzo e moscovita ( $Al_3H_2KO_{12}Si_3$ ), justificados pela presença dos óxidos de silício, alumínio, potássio em sua composição química. O teor de MgO identificado na fluorescência da calcita pode está relacionado a presença do argilomineral do grupo da mica (moscovita). Segundo VIEIRA et al., 2000, o magnésio pode estar presente como cátion octaedral em substituição parcial do alumínio. O carbonato dolomítico apresenta de forma mais pura que o calcítico. Isto pode ser verificado pelos altos teores de CaO e MgO determinados na fluorescência de raios X e pela quantidade e intensidade dos picos da fase cristalina dolomita identificados no difratograma de raios X. A dolomita também apresenta impurezas como quartzo e ortoclásio  $[k(Al,Fe)Si_2O_8]$ , que devem está associados a presença dos óxidos de silício, alumínio, potássio e ferro encontrados em sua composição química. O ferro encontrado na composição da calcita pode está associado a algum tipo de mineral não identificado na análise mineralógica devido a sua baixa concentração.

#### 4.1.4 Análise racional

A Tabela 4.2 apresenta a concentração das fases cristalinas identificadas nas matérias-primas:

Tabela 4.2: Concentração das fases cristalinas das matérias-primas.

<b>CONCENTRAÇÕES DAS FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS (%)</b>			
<b>FASES CRISTALINAS</b>	<b>MATÉRIAS-PRIMAS</b>		
	<b>MASSA INDUSTRIAL</b>	<b>CARBONATO CALCÍTICO</b>	<b>CARBONATO DOLOMÍTICO</b>
ILITA	69,8	-	-
CAULINITA	-	13,3	-
MOSCOVITA	-	8,4	-
QUARTZO	15,7	7,5	3,9
HEMATITA	10,4	-	-
ORTOCLÁSIO	1,7	-	13,6
CALCITA	-	70,6	-
DOLOMITA	-	-	82,5

A massa industrial tem uma predominância da fase cristalina ilita (69,8%), seguida do quartzo (15,7%), hematita (10,4%) e ortoclásio (1,7%). O alto teor do argilomineral ilita na massa industrial justifica sua fina granulometria. A ilita irá conferir a massa cerâmica um alto índice de formação de fase líquida durante a queima pela presença na sua estrutura cristalina do elemento alcalino potássico, além do feldspato ortoclásio em menor concentração. O ferro presente na hematita também atua como fundente em temperaturas mais baixas. Este conjunto de minerais fundentes juntamente com o quartzo confere a massa industrial uma boa combinação para a produção de revestimentos queimados em menor temperatura de sinterização. O carbonato calcítico apresenta uma concentração da fase calcita (70,6%), seguido da caulinita (13,3%), moscovita (8,4%) e quartzo (7,5%). Enquanto a caulinita e o quartzo têm comportamento refratário em uma massa cerâmica, a moscovita atua como fundente. O carbonato dolomítico se apresenta de forma mais pura que o calcítico, com uma concentração de 82,5% da fase cristalina dolomita, seguido da fase ortoclásio (13,6%) e quartzo (3,9%). Os elementos alcalinos terrosos (CaO e MgO) presentes nos carbonatos atuam como fundentes moderados ou muito energéticos, dependendo da quantidade e temperatura de queima da massa cerâmica.

## 4.1.5 Análises térmicas

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos com as análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) da massa industrial:

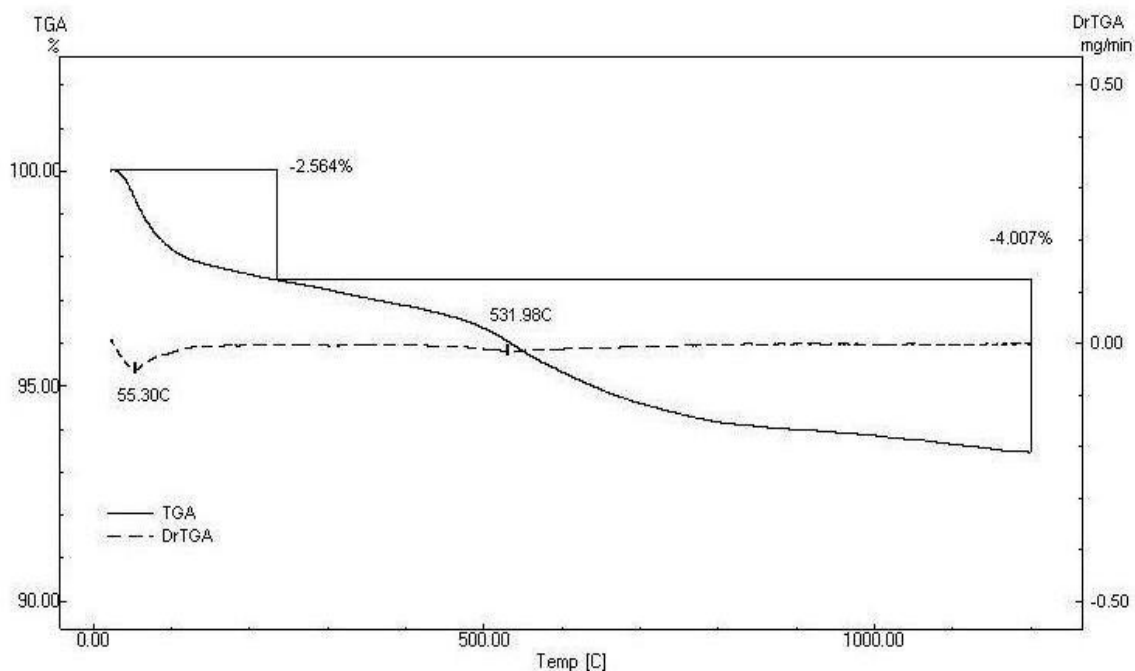


Figura 4.5: Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da massa industrial.

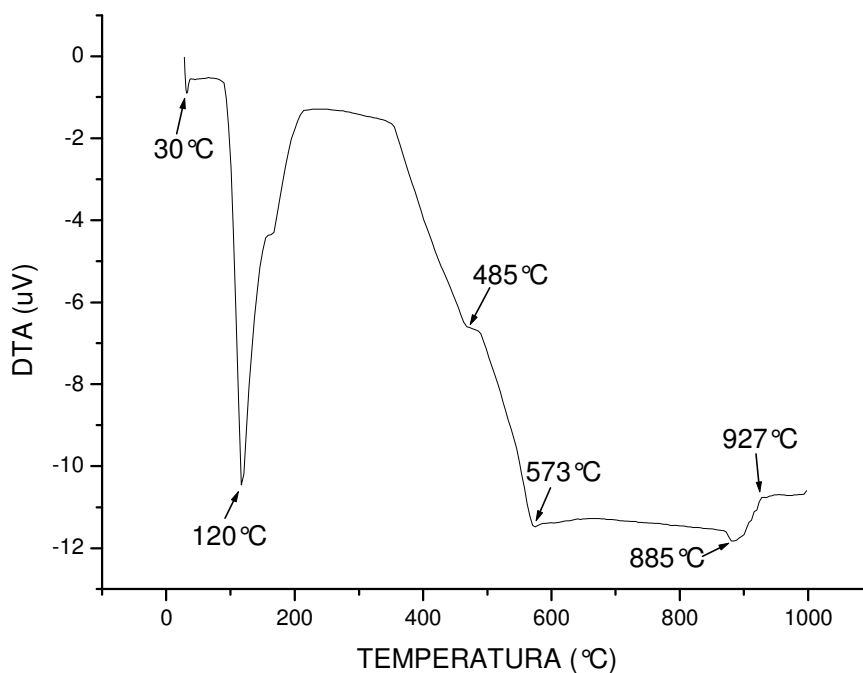


Figura 4.6: Curva termodiferencial (DTA) da massa industrial.

A curva termogravimétrica (Figura 4.5) mostra perda de massa de 2,564% até em torno de 230 °C correspondente a saída da água livre e eliminação da água adsorvida. Estes fenômenos podem ser corroborados através dos picos endotérmicos em 30 °C e 120 °C (maior intensidade) verificados na curva termodiferencial (Figura 4.6) da massa industrial. Depois, 230 °C até 1200 °C, houve uma perda de massa por volta de 4%. Esta perda está relacionada com a carbonização da matéria orgânica, eliminação da água de constituição dos argilominerais que é responsável pela maior perda de massa neste intervalo de temperatura. Também na DTA é observado mais três picos endotérmicos de baixa intensidade, o primeiro (485 °C) corresponde a perda de água de hidroxilas, mas não destrói a estrutura cristalina das ílíticas. Nesta faixa de temperatura pode está havendo o encobrimento de um pico exotérmico relacionado a carbonização da matéria orgânica. O segundo pico endotérmico (573 °C) é devido a transformação alotrópica do quartzo  $\alpha$  em  $\beta$ . Por fim, o terceiro (885 °C) está relacionado a perda da estrutura cristalina das argilas ílíticas que compõem a massa industrial. A 927 °C verifica-se um pico exotérmico de baixa intensidade que pode está relacionado com a formação de espinélio.

As Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados das curvas TG e DTA obtidas a partir dos carbonatos utilizados neste estudo:

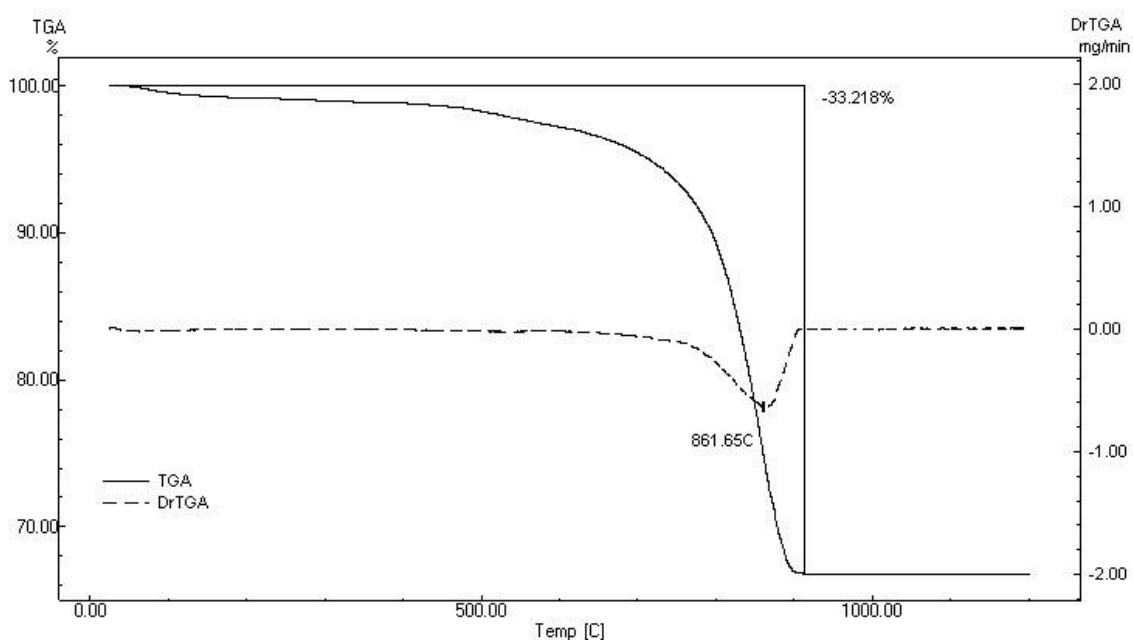


Figura 4.7: Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da calcita.

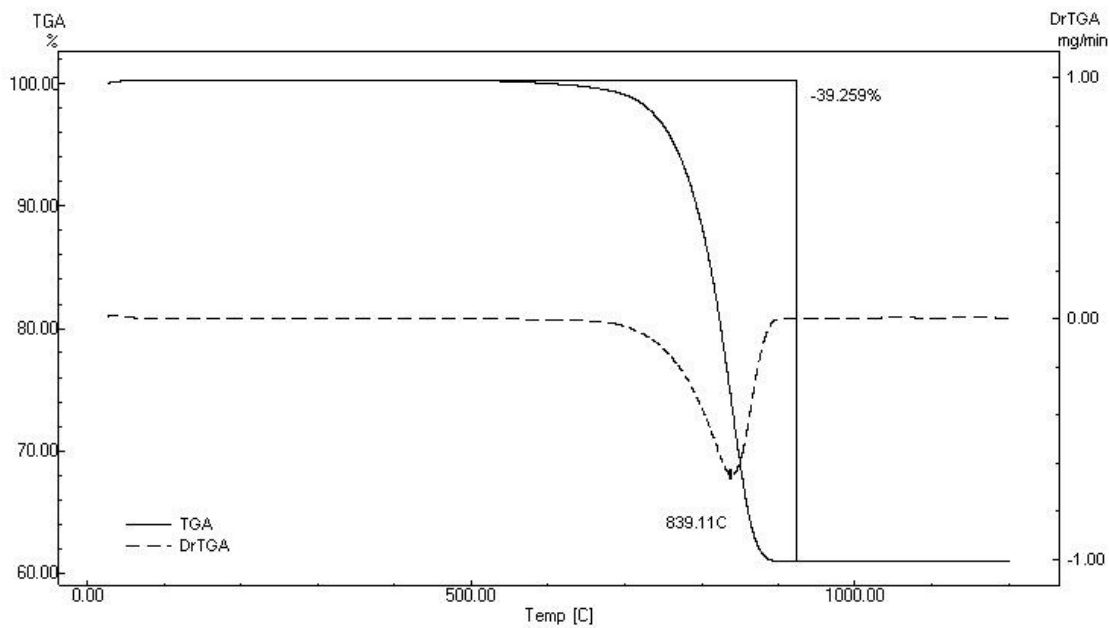


Figura 4.8: Curva termogravimétrica (TG) com derivada (DTG) da dolomita.

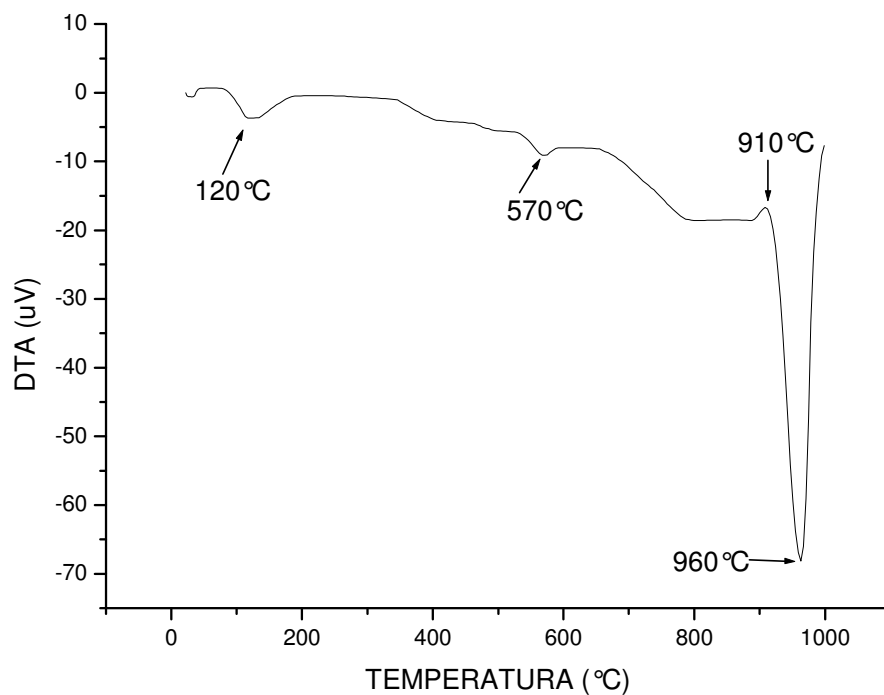


Figura 4.9: Curva termodiferencial (DTA) da calcita.

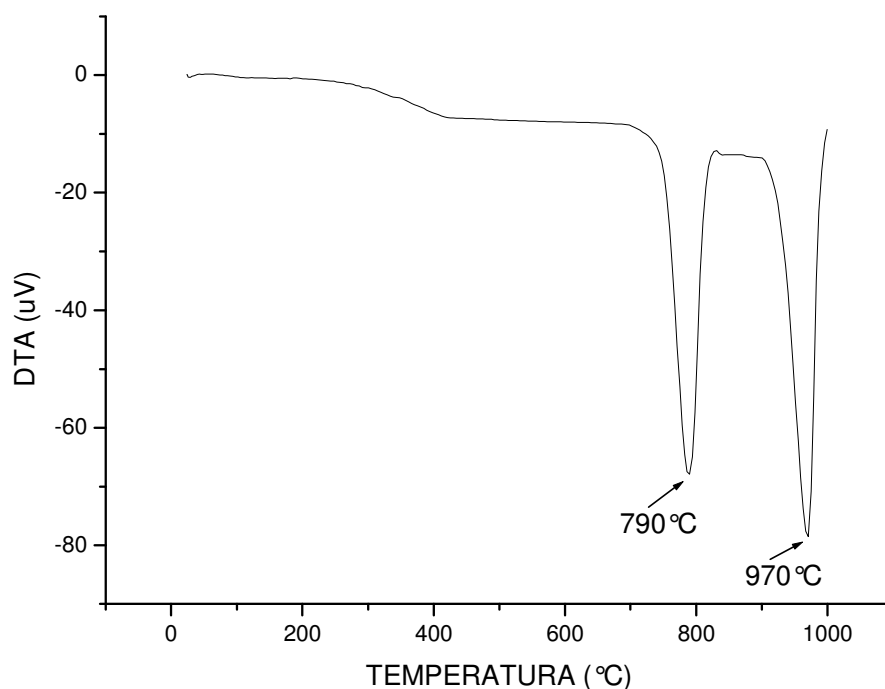


Figura 4.10: Curva termodiferencial (DTA) da dolomita.

Como pode ser observado na curva TG da calcita (Figura 4.7), a perda de massa foi de 33,218%, que está relacionada a eliminação da água livre e adsorvida, combustão da matéria orgânica, desidroxilação da fração argilosa (formação da metacaulinita), mas principalmente, com a saída do  $\text{CO}_2$  decorrente da decomposição do mineral calcítico, onde verifica-se a maior inclinação da curva TG em torno de 800 °C. No caso da dolomita (Figura 4.8), a perda de massa foi 6% maior. Isto é decorrente de uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  eliminado, devido a dolomita apresentar uma maior fração carbonática. Em relação a curva DTA da calcita (Figura 4.9), verifica-se picos endotérmicos de pequena intensidade em 120 °C e 570 °C que devem estar relacionados a eliminação de água, transformação do quartzo  $\alpha$  em  $\beta$  e/ou a saída da água estrutural da caulinita, além disso, observa-se um pequeno pico exotérmico a 910 °C e logo em seguida a 960 °C, um pico endotérmico de grande intensidade. Estes picos estão relacionados, respectivamente, a formação de espinélio a partir da metacaulinita (fase amorfa) obtida com a perda da cristalinidade da caulinita, e com a decomposição da calcita. Segundo MELCHIADES et al., 2001 a decomposição dos carbonatos é uma reação fortemente endotérmica, ou seja, absorve muito calor à medida que ocorre. A curva

DTA dolomita (Figura 4.10) apresenta dois picos significativos, um em 790 °C e outro a 970 °C. O primeiro está relacionado a saída do CO<sub>2</sub> ligado ao MgO, o segundo, a eliminação do CO<sub>2</sub> ligado ao CaO.

## 4.2 ANÁLISES DAS FORMULAÇÕES

### 4.2.1 Distribuição granulométrica

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, a distribuição granulométrica da massa de referência (MI) com as formulações com adição de calcita (C2, C4, C8, C16 e C32) e com adição de dolomita (D2, D4, D8, D16 e D32):

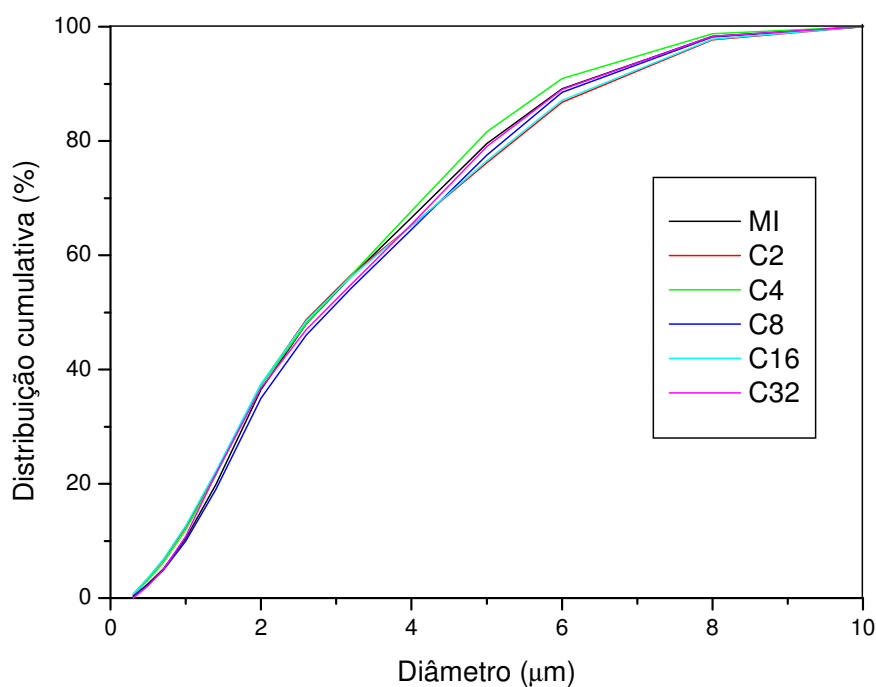


Figura 4.11: Distribuição granulométrica da MI e as formulações com calcita.

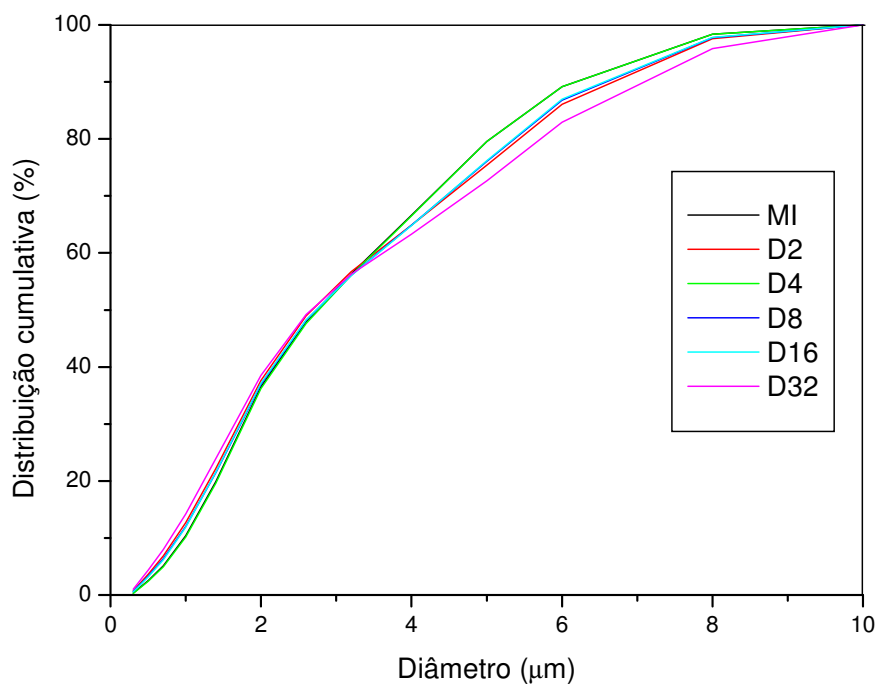


Figura 4.12: Distribuição granulométrica da MI e as formulações com dolomita.

Como podem ser observadas, as composições com carbonatos tiveram uma distribuição granulométrica parecida com a MI. A variação do tamanho médio das partículas ficou entre  $3,15 \mu\text{m}$  e  $3,42 \mu\text{m}$ . Assim pode-se afirmar que a adição dos carbonatos com a granulometria aplicada, não afetou de forma significativa a distribuição da curva da massa de referência e que até melhorou esta distribuição, promovendo uma boa compactação como poderá ser confirmado pelos ensaios de densidade e resistência mecânica de secagem. Além disso, todas as massas tiveram as partículas com diâmetro inferior a  $60 \mu\text{m}$ . Segundo SOUSA e HOLANDA, 2005, esta granulometria é compatível com as massas convencionais para revestimento de base vermelha. Também vale ressaltar que uma massa com a granulometria muito fina, pode ocasionar na diminuição da compacidade da massa cerâmica para determinada pressão de compactação e umidade, pois partículas muito finas têm a redução de seu volume pouco significativo durante a compactação, contribuindo muito pouco com a densidade a verde. Além disso, dificulta a secagem e pode promover defeitos na peça durante esta etapa de processamento.



#### 4.2.2 Composição química

A tabela 4.3 mostra como ficou a composição química das formulações utilizadas no estudo:

Tabela 4.3: Composição química das formulações.

ÓXIDOS QUÍMICOS	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FORMULAÇÕES (%)										
	MI	C2	D2	C4	D4	C8	D8	C16	D16	C32	D32
SiO <sub>2</sub>	51,9	51,2	51,1	50,5	50,3	49,1	48,7	46,4	45,6	40,9	39,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,5	25,2	25,1	24,8	24,7	24,2	23,8	22,8	22,1	20,0	18,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,0	10,0	9,4	9,5	8,6	8,8
K <sub>2</sub> O	6,6	6,5	6,5	6,3	6,4	6,2	6,2	5,7	5,7	4,8	5,0
CaO	0,4	1,7	1,4	2,9	2,5	5,5	4,6	10,4	8,7	20,5	17,1
MgO	2,0	2,0	2,4	2,0	2,7	2,0	3,5	2,1	5,0	2,2	8,0
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7
OUTROS	2,3	2,2	2,3	2,4	2,3	2,1	2,4	2,4	2,7	2,2	2,3

Observa-se que a medida que aumenta a participação dos carbonatos, é diminuída a concentração dos óxidos SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em contra partida ocorre o aumento do CaO e MgO. Estas alterações ocorridas na composição química da massa de referência (MI) irão conferir grandes modificações no comportamento das massas durante a queima, e conseqüentemente, nas propriedades finais do produto queimado. Estas alterações podem ser avaliadas nos diagramas triaxiais (Figuras 4.13 e 4.14), onde se observa que a medida que se aumenta o teor de carbonatos na massa, os pontos no diagrama correspondentes às formulações tendem a se direcionar para o vértice OR (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>O + CaO + MgO + TiO<sub>2</sub> + outros).

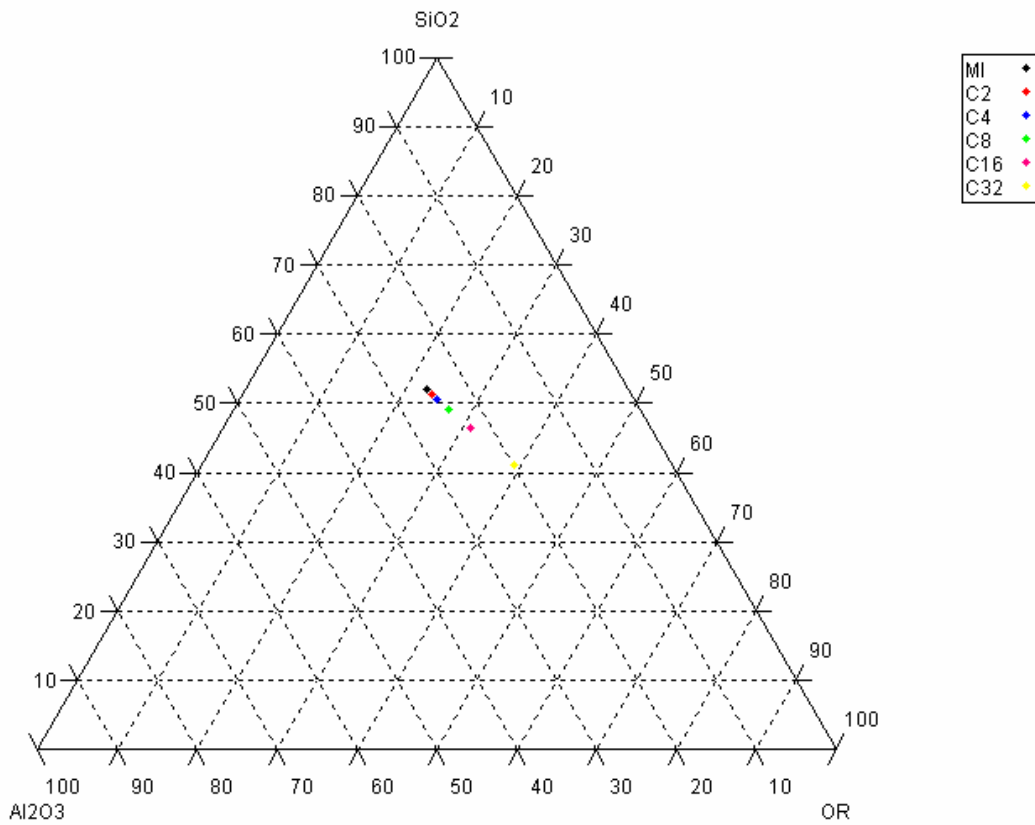


Figura 4.13: Diagrama triaxial dos óxidos para as formulações MI e com calcita.

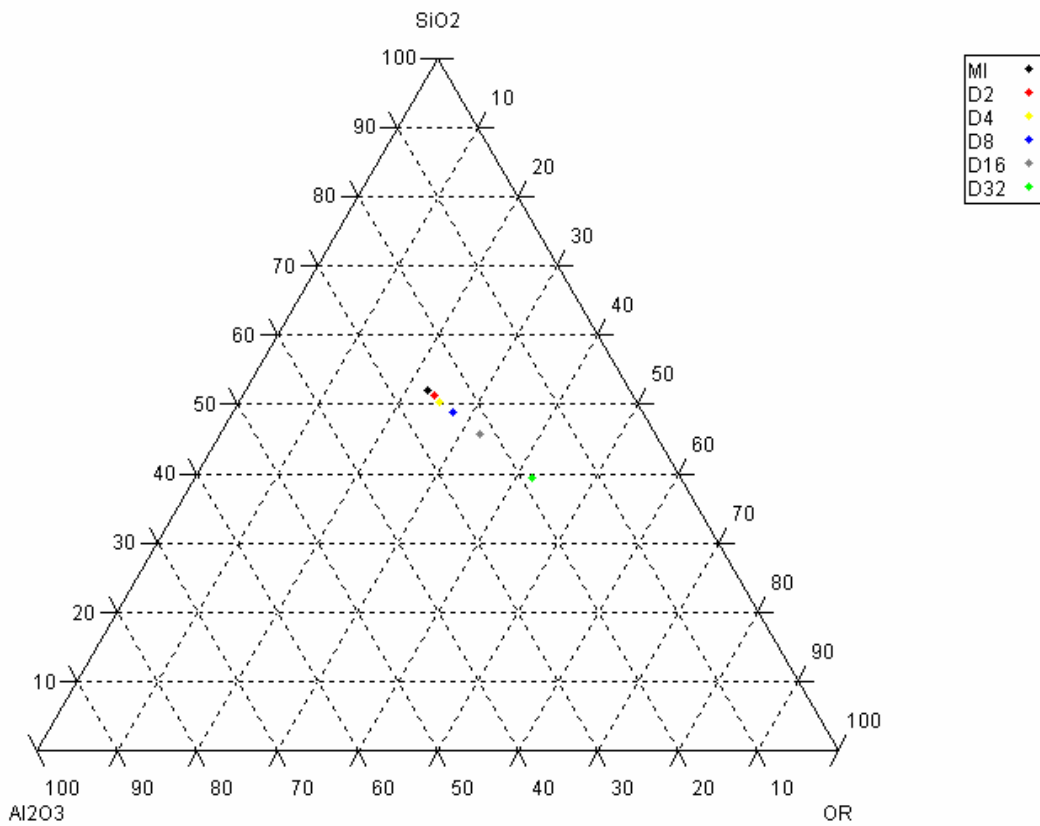


Figura 4.14: Diagrama triaxial dos óxidos para as formulações MI e com dolomita.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam respectivamente, o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$ ) com a localização das formulações MI e com adições de calcita e o diagrama triaxial ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  +  $\text{MgO}$ ) com a localização das formulações MI e com adições de dolomita.

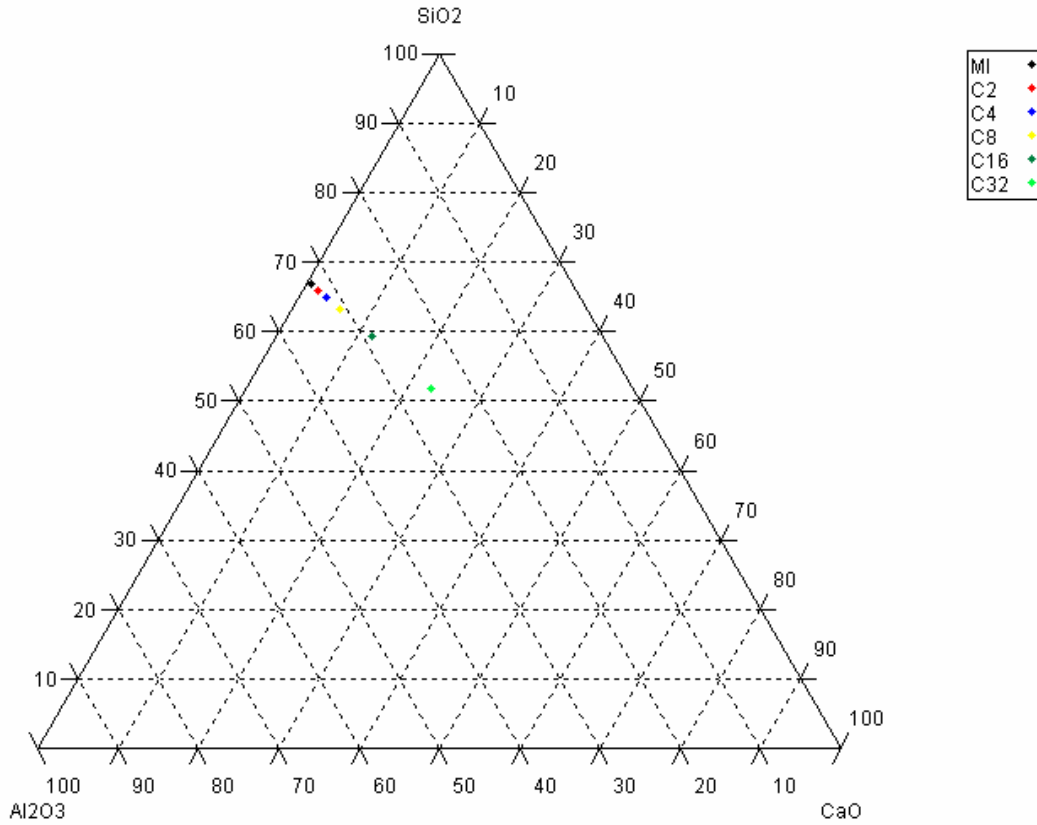


Figura 4.15: Diagrama triaxial  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  para as formulações MI e com calcita.

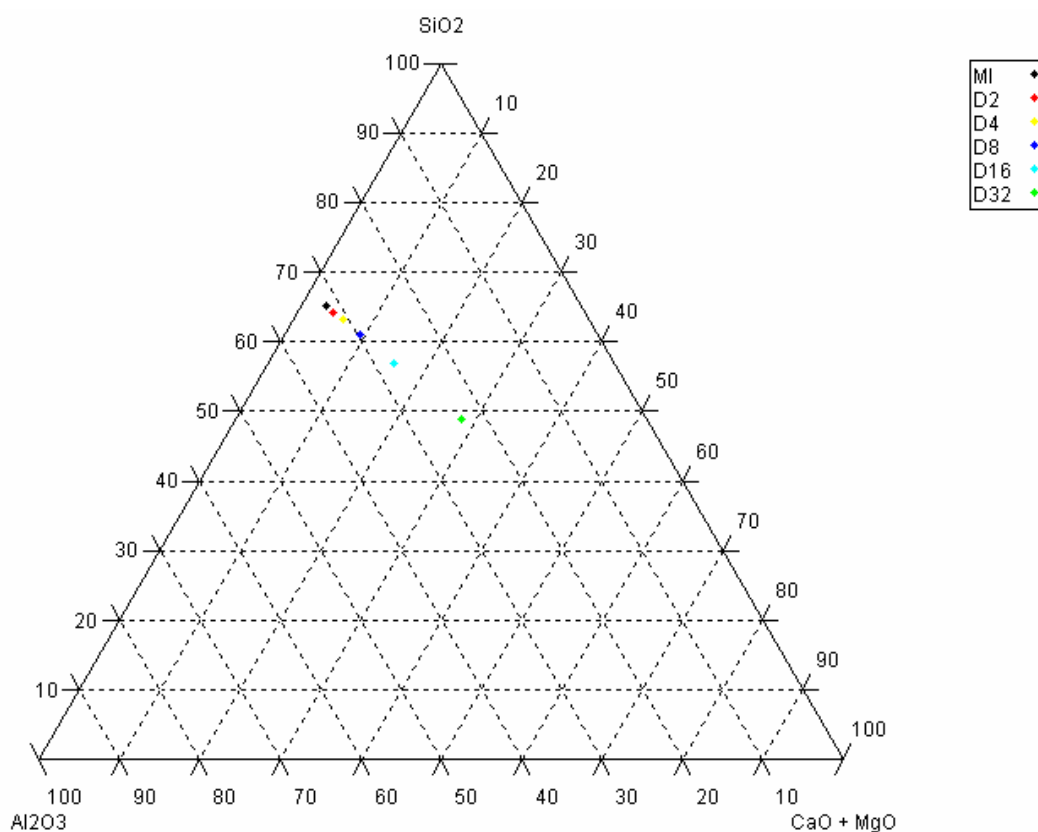


Figura 4.16: Diagrama triaxial SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO + MgO para as formulações MI e com dolomita.

Observando a Figura 4.15, percebe-se as composições direcionam-se quase linearmente para o vértice CaO que a medida que aumenta a concentração de calcita na massa. Da mesma forma ocorre com as massas com dolomita (Figura 4.16), direcionando-se para o vértice CaO+MgO, só que forma mais rápida. Isto se deve a maior concentração de carbonatos da dolomita, o que acarretará em diferenças significativas da adição dos dois tipos carbonatos nos resultados das propriedades das amostras após a queima.

#### 4.2.3 Composição mineralógica

A Tabela 4.4 mostra como ficou a composição mineralógica das formulações:

Tabela 4.4: Distribuição das fases cristalinas das formulações.

FASES CRISTALINAS	DISTRIBUIÇÃO DAS FASES DAS FORMULAÇÕES (%)										
	MI	C2	D2	C4	D4	C8	D8	C16	D16	C32	D32
ILITA	69,8	68,4	68,4	67,0	67,0	64,2	64,2	58,6	58,6	47,5	47,5
CAULINITA	-	0,3	-	0,5	-	1,0	-	2,1	-	4,2	-
MOSCOVITA	-	0,2	-	0,3	-	0,7	-	1,3	-	2,7	-
QUARTZO	15,7	15,5	15,5	15,4	15,3	15,7	14,7	15,6	13,8	15,6	11,9
HEMATITA	10,4	10,2	10,2	10,0	10,0	9,6	9,6	8,7	8,7	7,1	7,1
ORTOCLÁSIO	1,7	1,7	2,0	1,6	2,1	1,5	2,6	1,4	3,6	1,2	5,6
CALCITA	-	1,4	-	2,8	-	5,6	-	11,3	-	22,6	-
DOLOMITA	-	-	1,6	-	3,3	-	6,6	-	13,2	-	26,4

Da mesma forma que na composição química, verifica-se que com o aumento da participação dos carbonatos, há uma redução dos argilominerais, quartzo e hematita, compensados pelo aumento dos fundentes ricos em álcalis terrosos. Nas composições com calcita, observa-se uma redução parcial do argilomineral ilita por caulinita, assim como a participação crescente da moscovita. Na composição com dolomita, observa-se um aumento da concentração de ortoclásio. Os diagramas triaxiais das composições mineralógicas (ARGILOMINERAL – QUARTZO – FUNDENTES), Figura 4.17 e 4.18, apresentam, respectivamente, o comportamento das massas com o aumento da adição da calcita e dolomita:

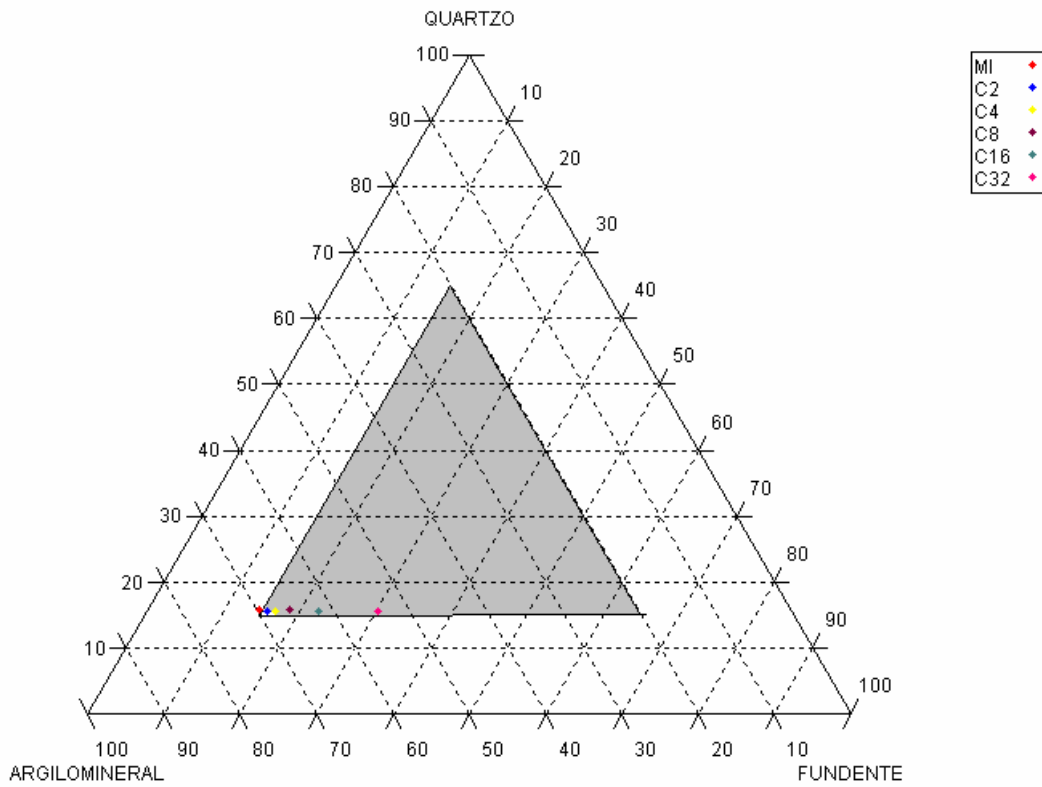


Figura 4.17: Diagrama triaxial argilomineral – quartzo – fundente para as formulações MI e com calcita.

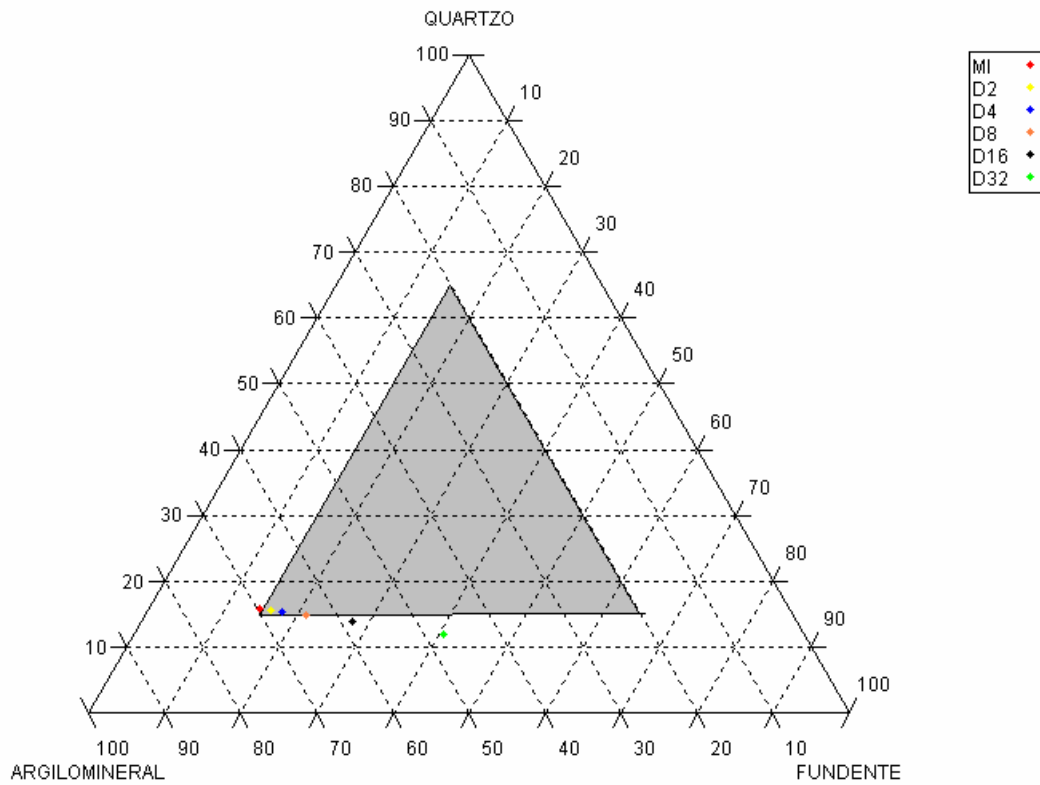


Figura 4.18: Diagrama triaxial argilomineral – quartzo – fundente para as formulações MI e com dolomita.

A região destacada é limitada pelas concentrações mínimas e máximas recomendadas para cada componente: argilomineral (20 – 70%), quartzo (15 – 65%) e fundente (15 – 65%). Segundo BITTENCOURT et al., 2001, estes parâmetros são dados experimentais típicos determinados por exigências de processamento de cerâmica de revestimento. Assim estes parâmetros são determinantes para a obtenção de uma massa que permita que ocorram as transformações químicas necessárias ao produto desejado. Então de acordo com as Figuras 4.17 e 4.18, as formulações C2, D2, C4, D4, C8, C16 e C32 se encontram dentro da região recomendada para produção de cerâmica de revestimento. As demais (MI, D8, D16 e D32) ficaram fora, mas bem próximas da região destacada. Observa-se que a MI tem uma concentração de argilomineral de 69,8%, quartzo de 15,7% e fundente de 14,5%, o que faz com que a sua localização seja bem próxima de um dos vértices do triângulo em destaque. Também é observado que a medida que se adiciona carbonatos na massa de referência (MI), as formulações se deslocam em direção do vértice fundente do triaxial. Para a massa MI ficar dentro do triângulo recomendado, é necessário um pequeno acréscimo no percentual de fundentes, o que foi conseguido com pequenas adições de carbonatos. Assim de acordo com o triângulo destacado, estas pequenas adições pode ser um indicativo da melhoria do comportamento da massa durante o processamento cerâmico. As formulações D8, D16 e D32 ficaram fora da região destacada por que com suas adições, ocorreu uma maior redução de quartzo na massa. Estas alterações ocorridas na concentração das fases presentes assim como na composição química, irão conferir diferenças discretas e/ou significativas nas propriedades finais em cada formulação.

#### 4.2.4 Comportamento dilatométrico

A Figura 4.19 apresenta o comportamento dilatométrico da MI:

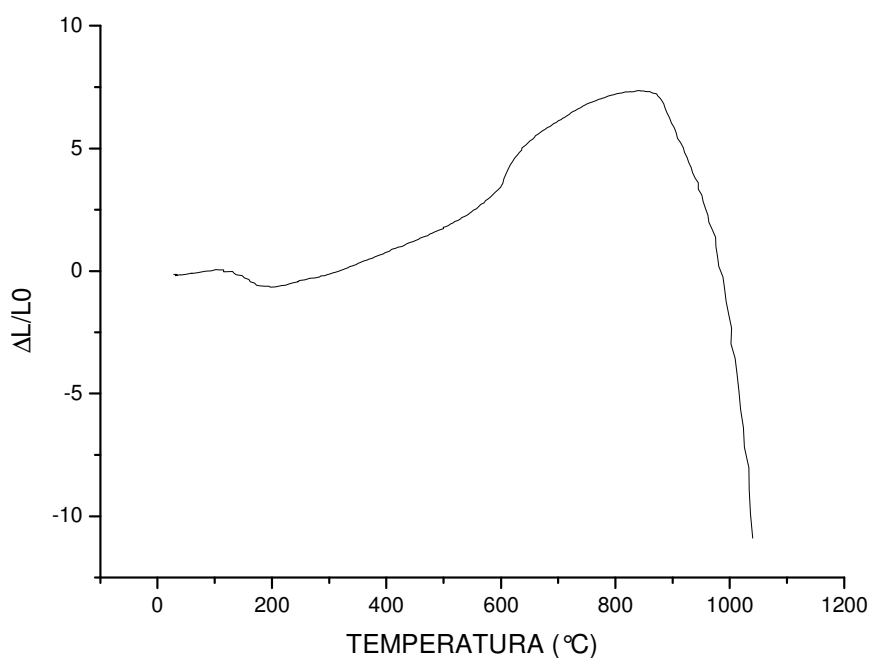


Figura 4.19: Curva dilatométrica da MI.

De acordo com a Figura 4.19, entre 100 °C e 200 °C a MI sofreu uma pequena retração, consequência da eliminação da água de conformação. Com a saída da água surgem vazios por ela deixados, assim ocorre uma aproximação das partículas em consequência das forças de atração eletrostáticas provocando o adensamento. De 200 °C a 600 °C, a curva dilatométrica tem comportamento de expansão linear. Este comportamento verificado nos materiais é causada pelo aumento na amplitude vibracional entre seus átomos a medida que se aumenta a temperatura. Vale ressaltar que nesta faixa de temperatura, pode ocorrer retração do corpo cerâmico em consequência da carbonização da matéria orgânica e a desidroxilação do argilomineral, porém a expansão se sobrepôs à retração. Entre 600 °C e 640 °C, a curva dilatométrica sofre uma inclinação ascendente mais acentuada. Este comportamento está relacionado com a transformação polimórfica do quartzo que provoca um aumento de seu volume. A expansão do corpo cerâmico continua até cerca de 870 °C (temperatura de expansão máxima). Em seguida ocorre uma abrupta retração provocada pela pelo início da sinterização com a formação de fase líquida e densificação. A inclinação descendente bem acentuada da curva dilatométrica mostra que há uma formação de grande quantidade fase líquida, a partir de 870 °C, promovida pelos óxidos fundentes presente na MI. O



silício proveniente da decomposição dos argilominerais reage com estes óxidos formando fase líquida que escoar para os interfícios entre as partículas mais refratárias, e por ação de capilaridade, promove a aproximação das partículas do corpo cerâmico.

As Figuras 4.20 a 4.24 apresentam o comportamento dilatométrico das composições com carbonatos:

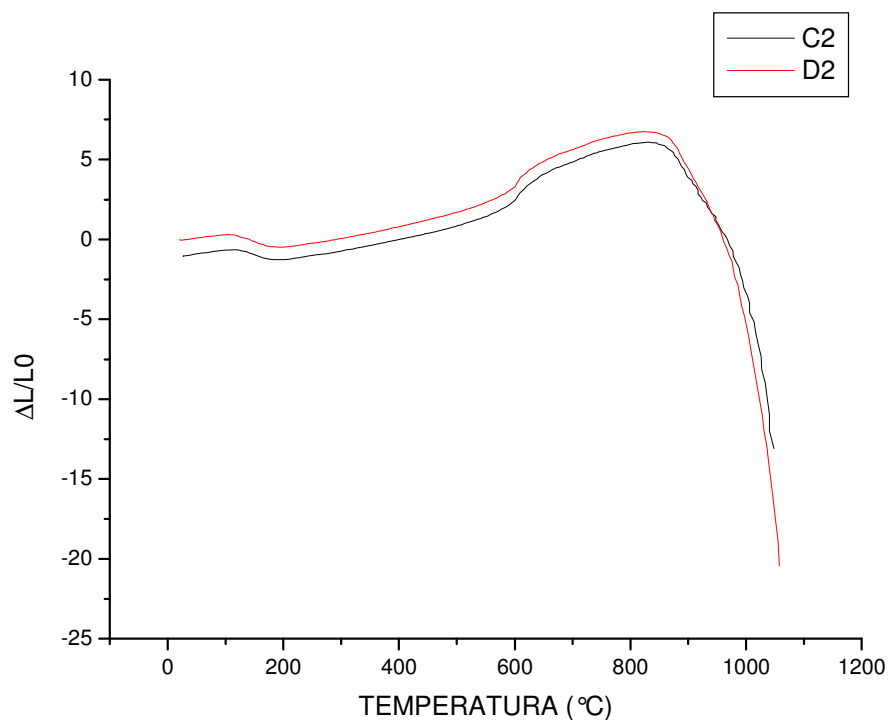


Figura 4.20: Curva dilatométrica das formulações C2 e D2.

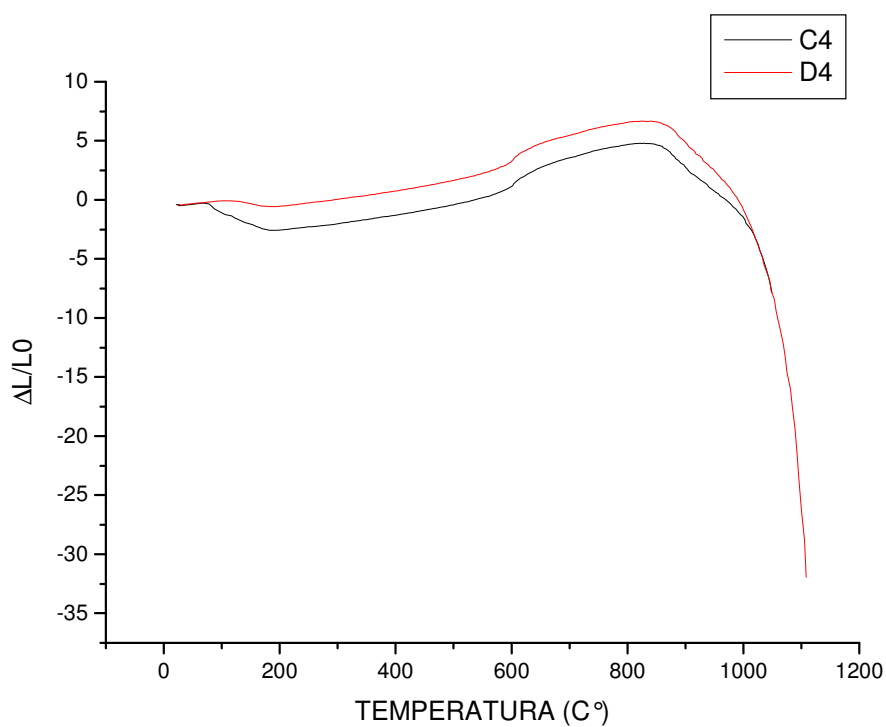


Figura 4.21: Curva dilatométrica das formulações C4 e D4.

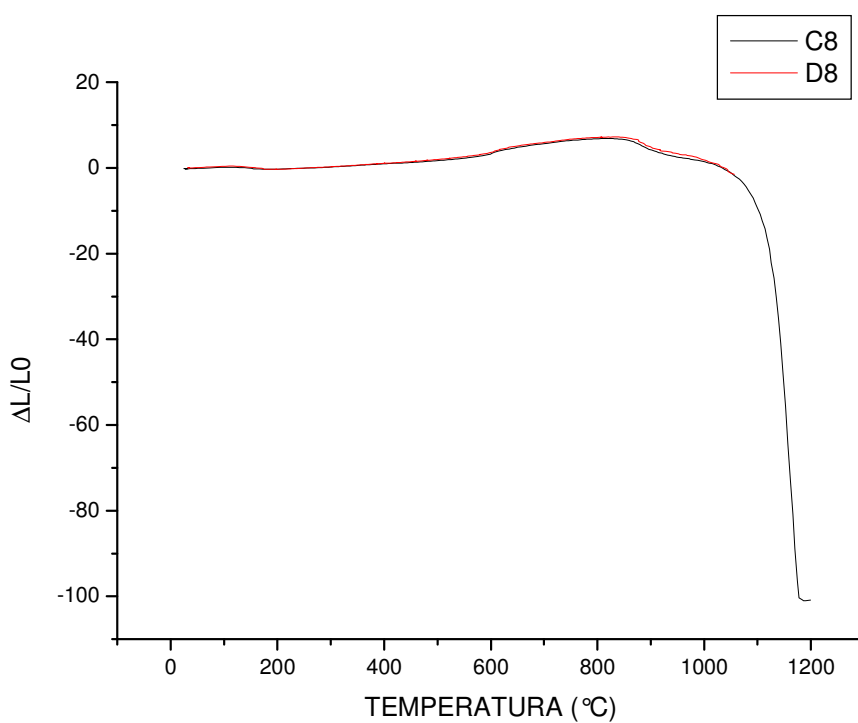


Figura 4.22: Curva dilatométrica das formulações C8 e D8.

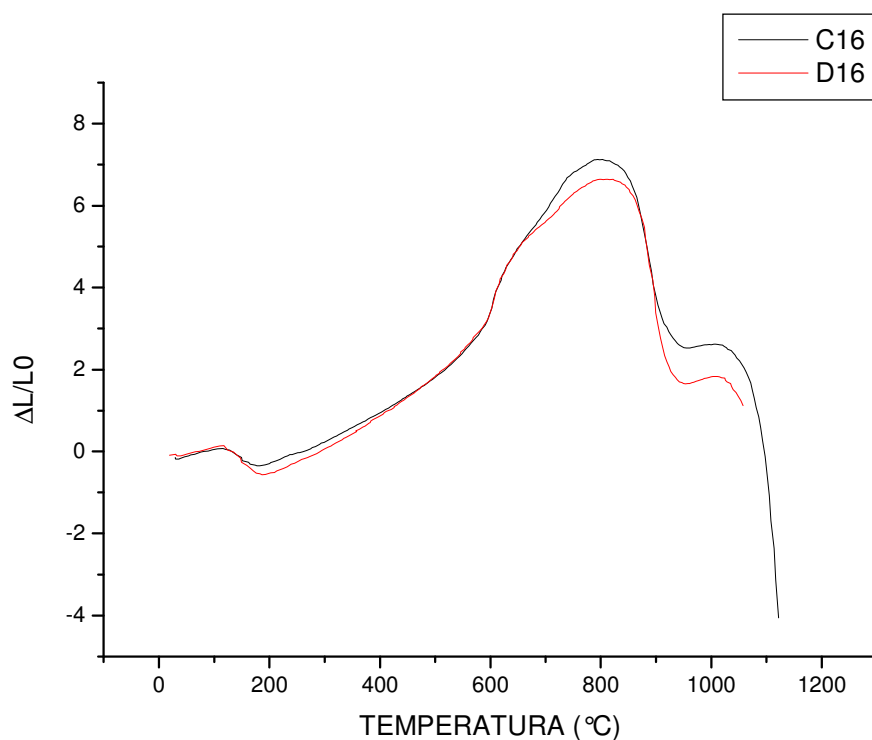


Figura 4.23: Curva dilatométrica das formulações C16 e D16.

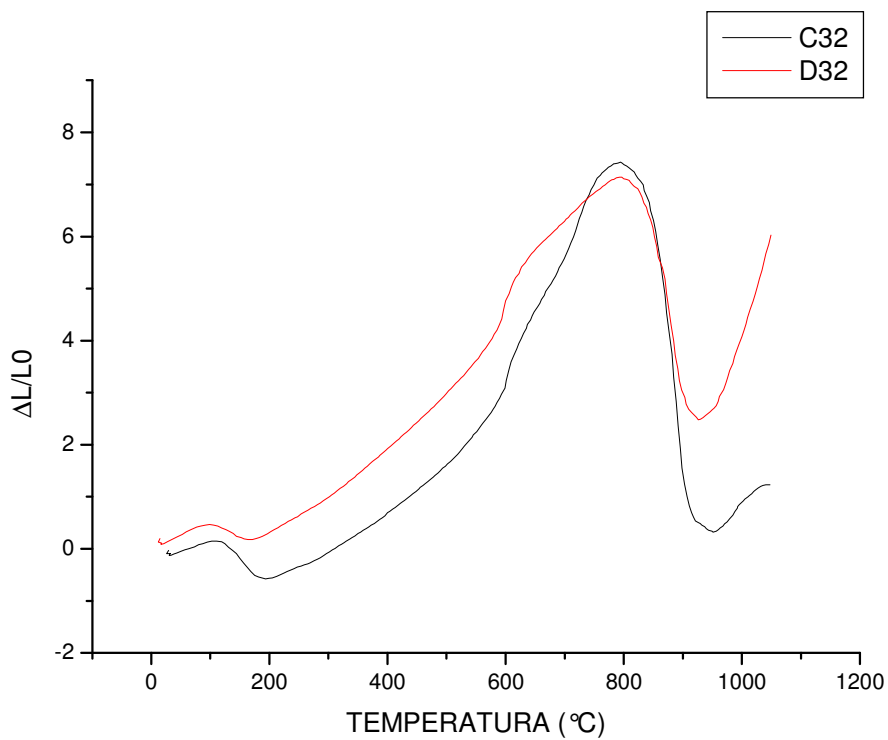


Figura 4.24: Curva dilatométrica das formulações C32 e D32.

Em relação as formulações com carbonatos, de um modo geral, observa-se que as curvas dilatométricas das formulações com mesmo teor tiveram comportamento semelhante, com destaque as formulações C8 e D8 (Figura 4.22) que tiveram suas curvas praticamente sobrepostas. Existem também semelhanças significativas com pequenas diferenças em relação ao comportamento da curva dilatométrica da MI (Figura 4.19) com as C2 e D2 (Figura 4.20), e estas com a formulação C4 e D4 (Figura 4.21). Acredita-se que estas semelhanças sejam decorrentes do baixo teor de carbonatos adicionado na MI, diferente das composições com maior teor de carbonatos, que tiveram o comportamento bem diferenciado da MI a partir de 800 °C.

Com as formulações C2 e D2, verificou-se uma discreta redução da expansão das amostras comparadas com a MI, principalmente entre as temperaturas de 600 °C e 870 °C. Este comportamento também é observado com as formulações C4 e D4, e de forma mais acentuada com C8 e D8. Com a adição dos carbonatos, a massa industrial teve o teor de quartzo reduzido. Além disso, os óxidos provenientes dos carbonatos reagem com o quartzo livre formando silicatos e sílico-aluminatos de cálcio e magnésio, diminuindo ainda mais a quantidade de quartzo livre da massa e, por conseqüência disso, a redução da expansão provocada pela transformação do quartzo  $\alpha$  em  $\beta$ . Também a decomposição dos carbonatos promove uma retração da amostra, o que torna ainda menos efetiva a ação de expansão a medida que aumenta a concentração de carbonatos.

A exemplo do que ocorreu com a MI, a partir de 870 °C, as amostras com 2% de carbonatos tiveram uma retração abrupta, mas com uma curva descendente menos acentuada inicialmente. Com as formulações C4, D4, C8 e D8, ocorreram uma menor retração com o aumento da adição dos carbonatos até a temperatura próxima de 1000 °C, para então ocorrer uma forte retração promovida pela ação conjunta dos fundentes alcalinos e alcalinos terrosos presentes nestas formulações. Desta forma, pode-se concluir que os carbonatos retardaram a densificação, devido os óxidos de cálcio e magnésio provenientes da sua decomposição agirem como fundentes mais energéticos em temperaturas mais elevadas que os óxidos alcalinos.

As curvas dilatométricas das formulações C16, D16, C32 e D32 (Figuras 5.23 e 5.24) mostram uma grande retração em temperatura mais baixa (800 °C) que as outras formulações, seguida de uma expansão a partir de 950 °C. A retração é conseqüência do maior volume de carbonatos decomposto nesta faixa de

temperatura. A expansão é consequência da cristalização de fases cristalinas a base de cálcio e/ou magnésio, que até certo ponto compensam a retração de queima ocasionando uma dilatação do corpo nesta faixa de temperatura. Observa-se também que a retração e a expansão são mais pronunciadas com o aumento da quantidade de carbonatos presentes na massa.

#### 4.2.5 Propriedades técnicas após secagem

##### 4.2.5.1 Densidade aparente ( $D_s$ )

A Figura 4.25 apresenta a densidade de secagem obtida em cada formulação:

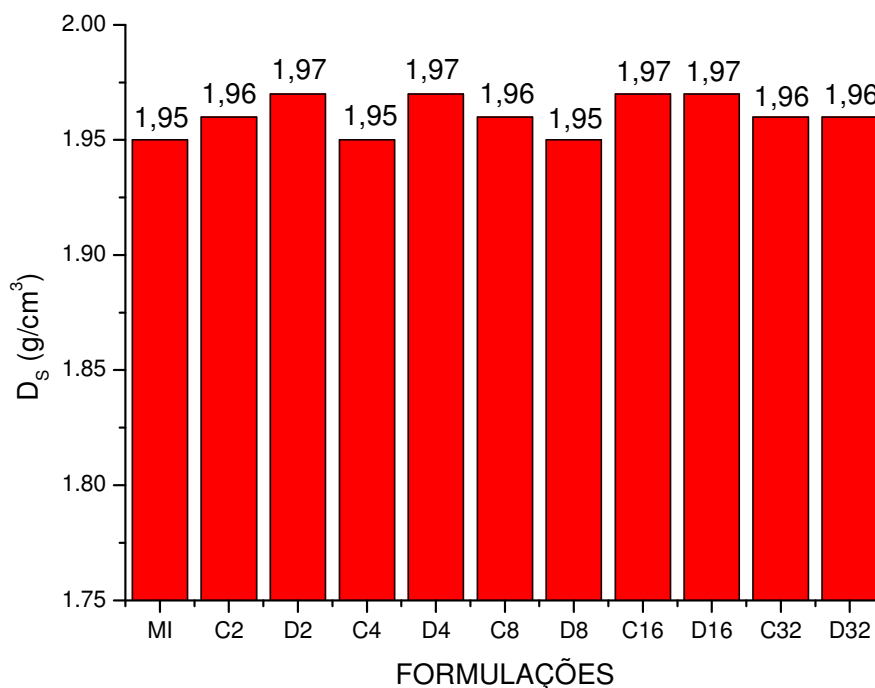


Figura 4.25: Densidade de secagem das formulações.

Conforme se pode observar, todas as formulações obtiveram os valores da  $D_s$  muito próximos, variando de 1,95 g/cm<sup>3</sup> a 1,97 g/cm<sup>3</sup>. Com estes valores pede-se observar que:

- as massas apresentaram um bom nível de compactação que possibilita uma boa resistência à verde, uma maior reatividade entre as partículas durante a queima e permite a saída dos gases durante esta etapa;
- a adição de carbonatos não interferiu na  $D_s$  das formulações. Isto é decorrente da boa distribuição das partículas da MI, e destas, com as partículas dos carbonatos que possibilitou um bom empacotamento na etapa de prensagem.

Vale lembrar que estes resultados corroboram com as distribuições granulométricas das massas que se comportaram de forma semelhante, isto possibilitou que os valores da  $D_s$  também o fossem.

#### 4.2.5.2 Resistência mecânica ( $TRF_s$ )

A Figura 4.26 apresenta os resultados da  $TRF_s$  das composições:

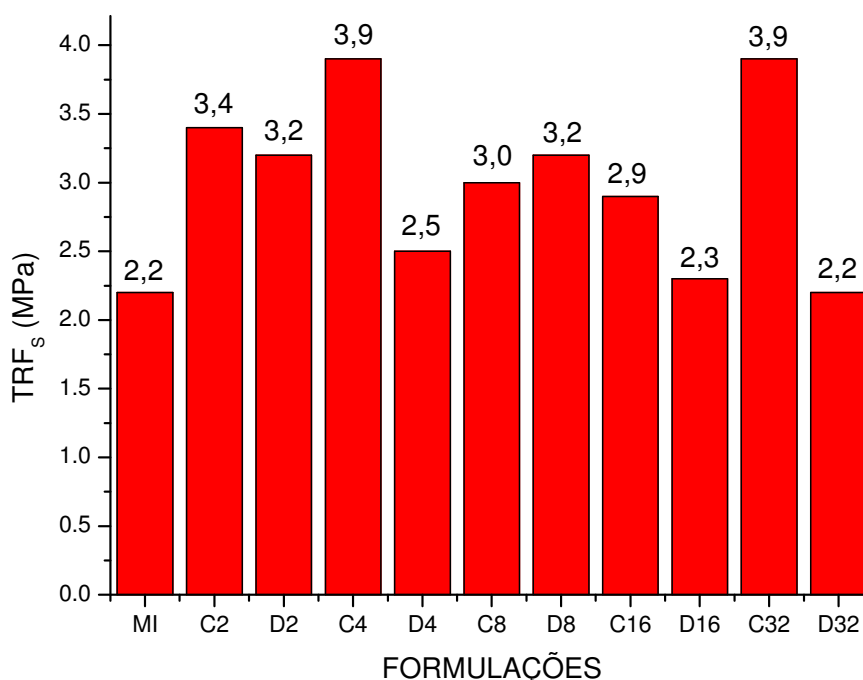


Figura 4.26: Resistência mecânica de secagem das formulações.

Conforme se pode observar, os valores obtidos na  $TRF_s$  variaram de 2,2-3,9 MPa. As formulações com adição de carbonatos obtiveram valores superiores que o da MI, com exceção da D32 que teve o mesmo valor. Somente as composições MI,

D16 e D32 não obtiveram resistência maior ou igual que 2,5 MPa (mínimo recomendável para suportar o manuseio e etapas posteriores do processamento cerâmico), porém bem próximas deste valor mínimo. Vale ressaltar que estes resultados podem diferir de outros que possam ser realizados em biscoitos cerâmicos de dimensões da linha industrial. O comportamento frágil de um material obedece a lei de Griffith, quanto maior o tamanho do defeito presente no material, menor será a sua resistência. Desta forma, compactos maiores têm a probabilidade de apresentar uma menor resistência mecânica que um outro menor. Mas como a massa de referência (MI) já é utilizada em escala industrial e as outras massas obtiveram resultados de resistência mecânica igual ou superior a mesma, conclui-se que as massas com carbonatos também suportariam as demais etapas do processamento após a compactação.

Os resultados da resistência mecânica das amostras após secagem estão ligados aos poros intergranulares (porosidade entre os grânulos), já que os intragranulares (porosidade dentro dos grânulos) são bem menores. Assim, quanto menor os tamanhos dos poros intergranulares, maior será a resistência do compacto seco.

A tabela 4.5 apresenta os resultados das propriedades técnicas dos corpos de prova secos:

Tabela 4.5: Propriedades técnicas dos corpos de prova secos

<b>PROPRIEDADES TÉCNICAS APÓS SECAGEM (110°C)</b>		
<b>FORMULAÇÃO</b>	<b>D<sub>s</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>TRF (MPa)</b>
MI	1,95 ± 0,02	2,2 ± 0,2
C2	1,96 ± 0,03	3,4 ± 0,3
D2	1,97 ± 0,03	3,2 ± 0,1
C4	1,95 ± 0,02	3,9 ± 0,4
D4	1,97 ± 0,02	2,5 ± 0,2
C8	1,96 ± 0,02	3,0 ± 0,2
D8	1,95 ± 0,03	3,2 ± 0,3
C16	1,97 ± 0,01	2,9 ± 0,2
D16	1,97 ± 0,02	2,3 ± 0,1
C32	1,96 ± 0,02	3,9 ± 0,1
D32	1,96 ± 0,02	2,2 ± 0,2

### 4.3 ANÁLISES DOS CORPOS DE PROVA APÓS QUEIMA

#### 4.3.1 Análise macroestrutural

As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 apresentam os aspectos macroestruturais e estéticos das formulações nas queimas realizadas:

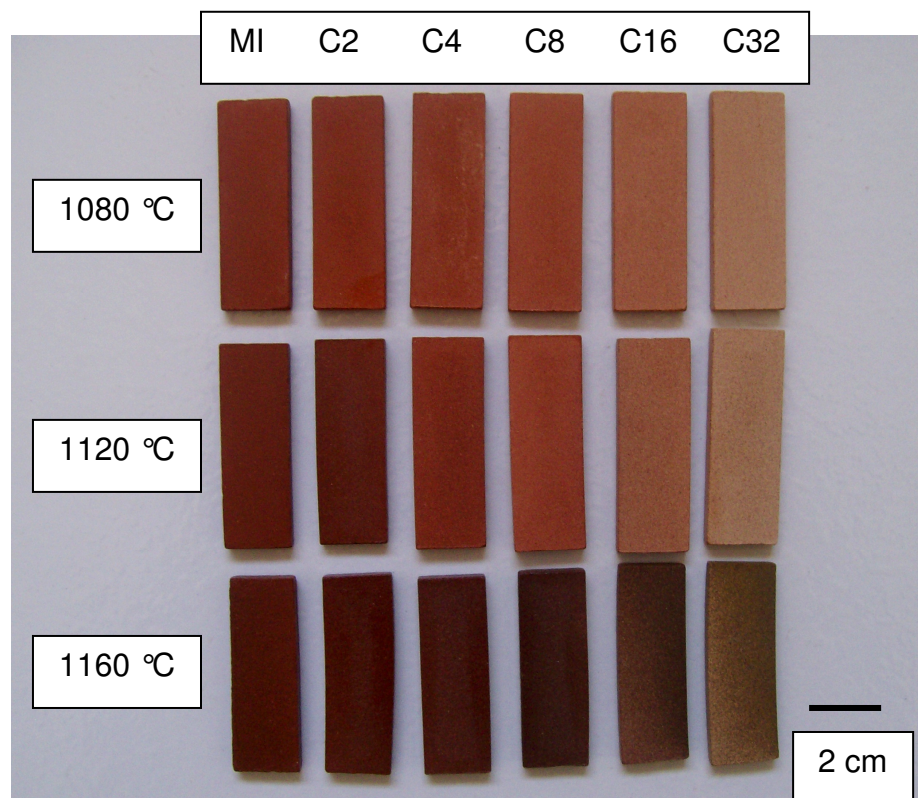


Figura 4.27: Corpos de prova das formulações MI, C2, C4, C8, C16 e C32 queimadas a 1080 °C, 1120 °C e 1160 °C.



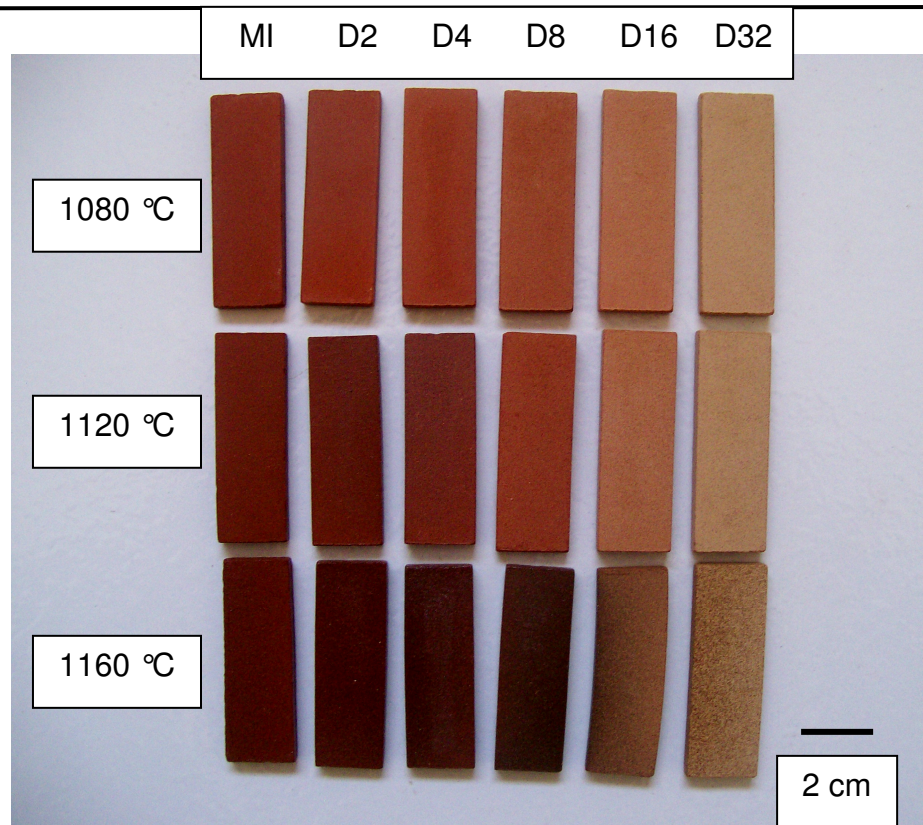


Figura 4.28: Corpos de prova das formulações MI, D2, D4, D8, D16 e D32 queimadas a 1080 °C, 1120 °C e 1160 °C.

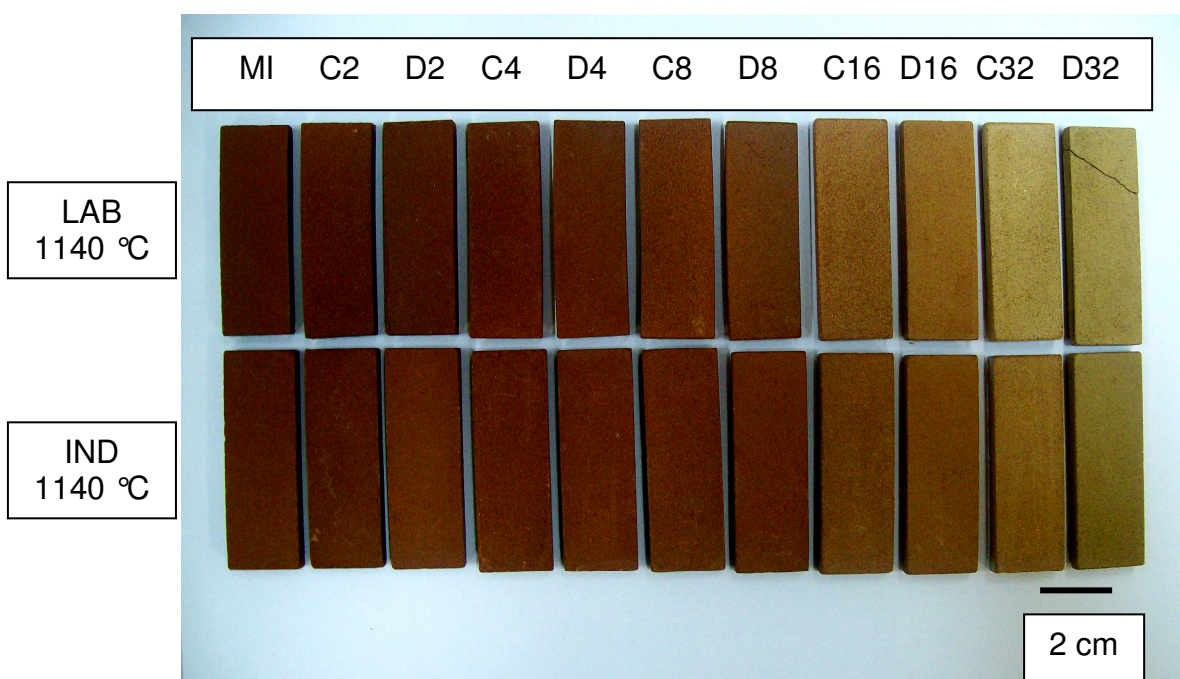


Figura 4.29: Corpos de prova das formulações queimadas a 1140 °C em forno de laboratório e no forno industrial.

Conforme se pode observar até a temperatura de 1140 °C, os corpos de prova de todas as formulações não apresentaram defeitos estéticos na cor de queima. A

1160 °C, as amostras com teor de carbonatos maior ou igual a 8% apresentaram uma mudança muito brusca na coloração, caracterizando a ocorrência da superqueima. A coloração das peças não ficou homogênea e grande parte delas ficou com cor escura. Segundo MELCHIADES, 2001, com a saída do CO<sub>2</sub> pela decomposição dos carbonatos há a formação de poros, e o ferro contido nas regiões que estirem próximas a estes poros é reduzido. A redução do ferro aumenta a sua fundência e altera a cor do material que se encontra nas paredes dos poros que tende a ficar preta.

Analisando a adição dos carbonatos a 1080 °C, tanto a calcita como a dolomita modificaram a coloração das peças cerâmicas a medida que se aumenta o teor presente na massa. Esta coloração varia de vermelho a bege, comportamento também verificado nas temperaturas de 1120 °C e 1140 °C. A cor vermelha é promovida pela presença do ferro na massa, o ferro combinado com os carbonatos, forma silicatos duplos de ferro e cálcio que proporciona uma variação de coloração de vermelho claro a bege. A medida que se aumenta a temperatura, a MI e as composições com até 4% de carbonatos, tiveram um escurecimento na sua coloração. A coloração mais clara melhora o aspecto estético da peça cerâmica após a esmaltação, pois evita que a cor do suporte interfira na coloração do esmalte.

Outro aspecto a ser observado (Figura 4.29) é que os corpos de prova apresentaram praticamente a mesma coloração na queima realizada em forno de laboratório e no forno industrial. Desta forma, no que diz respeito da coloração de queima de mesma temperatura realizada nos dois ambientes (laboratório e indústria), pode-se concluir que os resultados encontrados em laboratório se verificarão em uma produção industrial.

Os corpos de prova sofreram um pequeno empenamento a 1160 °C, principalmente os com maiores teores de carbonatos. Isto se deve a ação fundente dos óxidos CaO e MgO que agiram de forma mais efetiva nesta temperatura de queima. Não foram verificados, em todas as queimas realizadas, defeitos visuais como bolhas, trincas, fissuras, coração negro e deformações pirolásticas que poderiam ocorrer por causa da granulometria fina das massas; grau de compactação; velocidade de queima elevada, principalmente no forno industrial; transformação do quartzo; a presença dos carbonatos, matéria orgânica e óxido de ferro na massa; a formação excessiva de fase líquida de baixa viscosidade durante a queima. Isto mostra que as massas com carbonatos se comportaram bem as

temperaturas e taxa de queima aplicada em laboratório. Além disso, também se mostraram eficientes a serem trabalhadas em produção industrial, pois suportaram de maneira satisfatória ao ciclo rápido de queima e ao ambiente interno do forno industrial.

### 4.3.2 Perda ao fogo (PF)

A Figura 4.30 apresenta os resultados da perda ao fogo das massas obtida em todas as queimas realizadas:

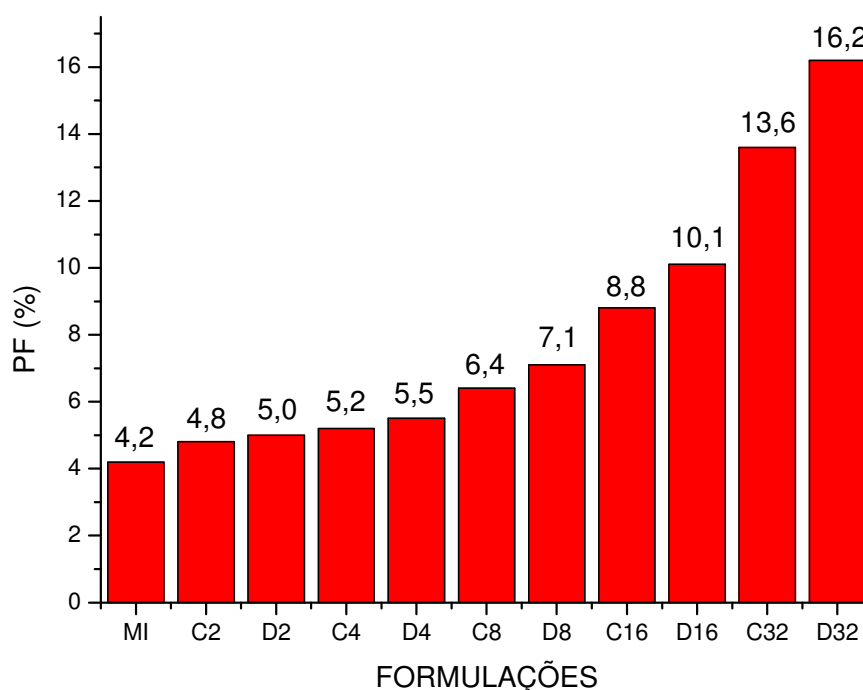


Figura 4.30: Perda ao fogo das formulações.

Os resultados mostraram que cada formulação teve a mesma PF em todas as queimas realizadas (laboratório e indústria), mesmo com o ciclo de queima mais curto da indústria que não influenciou na PF das composições.

A MI, cuja constituição majoritária é de argilas ilíticas, teve uma PF baixa (4,2%). Segundo ANDRADE et al., 2005, as argilas ilíticas têm baixa PF, o que facilita o processo de queima rápida, minimizando possíveis defeitos durante esta etapa e evita retração excessiva. SANTOS, 1989, afirma que a PF das argilas

acontece entre as temperaturas de 1000 – 1100 °C, e que é atribuída, principalmente, às águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, à água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidroxilas existentes, tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Também componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes.

De acordo com a Figura 4.30, se observa que com o aumento da concentração de carbonatos na massa, há o aumento da PF e as composições com dolomita, obtiveram maior PF quando comparadas a da calcita com a mesma concentração. Isto corrobora com os resultados da TG que mostraram a maior perda de massa da dolomita. Este aumento da perda ao fogo com o aumento da concentração de carbonatos na massa já era esperado, devido a maior quantidade de gás carbônico que sai com a sua decomposição durante a queima. Uma massa com maior PF se exige uma queima cuidadosa devido a eliminação de gases e vapor de água.

### 4.3.3 Retração linear (RL)

A Figura 4.31 apresenta os resultados da retração linear das massas nas queimas realizadas em laboratório:

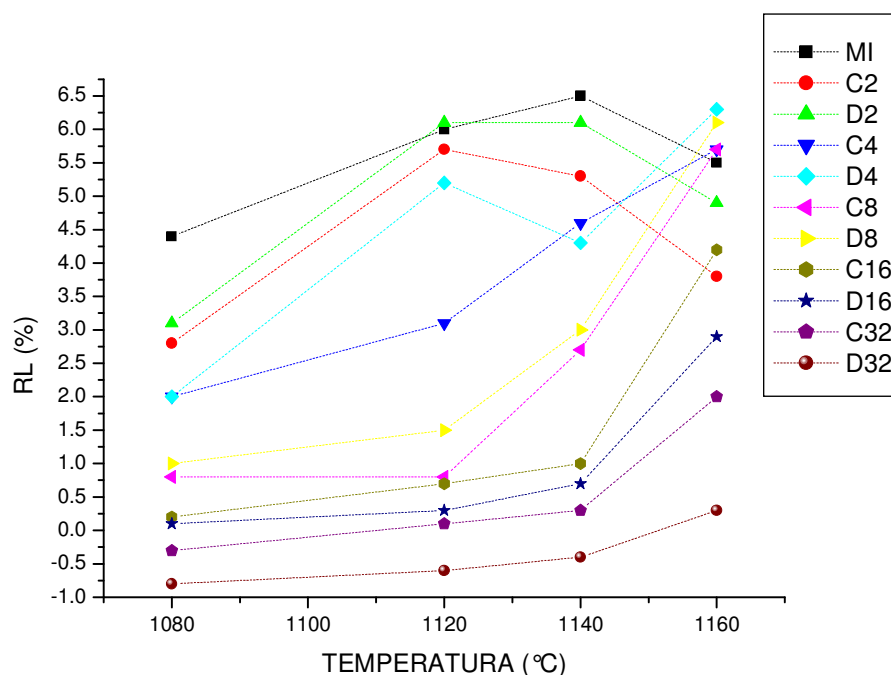


Figura 4.31: Retração linear das formulações nas queimas de laboratório.

De acordo com a Figura 4.31, a MI retraiu progressivamente a medida que se aumentou a temperatura até 1140 °C. Este comportamento é atribuído ao fechamento da porosidade que possibilita uma densificação das peças acompanhada de retração. A 1160 °C a retração sofreu uma redução. Esta redução da RL é devida a uma expansão promovida pela eliminação de O<sub>2</sub> proveniente da redução da hematita. Durante a sinterização ocorre a redução da porosidade aberta, impossibilitando a saída destes gases que ficam aprisionados no interior da peça, promovendo assim um aumento do volume. Porém esta expansão não afetará no comportamento da curva de absorção de água e nem na resistência mecânica da MI, como poderá ser verificado posteriormente.

Outro aspecto a ser avaliado no comportamento de RL da MI, é que a mesma não sofreu retração muito significativa que possibilitasse deformidades nos corpos de prova, mesmo sendo composta de argilas fundentes. O quartzo presente na massa regulou possíveis deformações por conta da formação de uma estrutura de grãos que são pouco atacadas pela massa circundante. Além disso, a baixa perda ao fogo da MI e maior nível de compactação das partículas também contribuíram para que ocorresse uma retração menos significativa.

Em relação as composições com carbonatos, as formulações C2 e D2 tiveram comportamento semelhante ao da MI, porém retraíram menos. Isto mostra que com uma pequena adição de carbonatos (2%) na massa de referência, já possibilitou uma melhor estabilidade dimensional. A medida que se aumenta a participação dos carbonatos na massa e conseqüente diminuição do material argiloso (plástico), ocorre uma redução da RL, chegando a uma pequena expansão da peça com as formulações C32 e D32. A estabilidade dimensional promovida pelos carbonatos está ligada ao CaO. Este reage com os demais componentes da massa formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio que sofrem expansão por apresentarem densidades menores que as fases originais. Além disso, estas fases a base de cálcio interferem na formação de fase líquida, principal responsável pela densificação e conseqüente retração da peça cerâmica.

Entre as temperaturas de 1140 °C e 1160 °C, as formulações com maior participação de carbonatos tiveram um forte aumento na RL. Isto mostra que os óxidos de cálcio e magnésio oriundos da decomposição dos carbonatos têm ação fundente muito forte nesta faixa de temperatura, formando fase líquida de baixa

viscosidade que preenchem os espaços vazios entre as partículas mais refratárias da peça, promovendo uma maior retração.

A Figura 4.32 apresenta a comparação dos resultados da RL da queima (1140 °C) em forno de laboratório e em forno industrial:

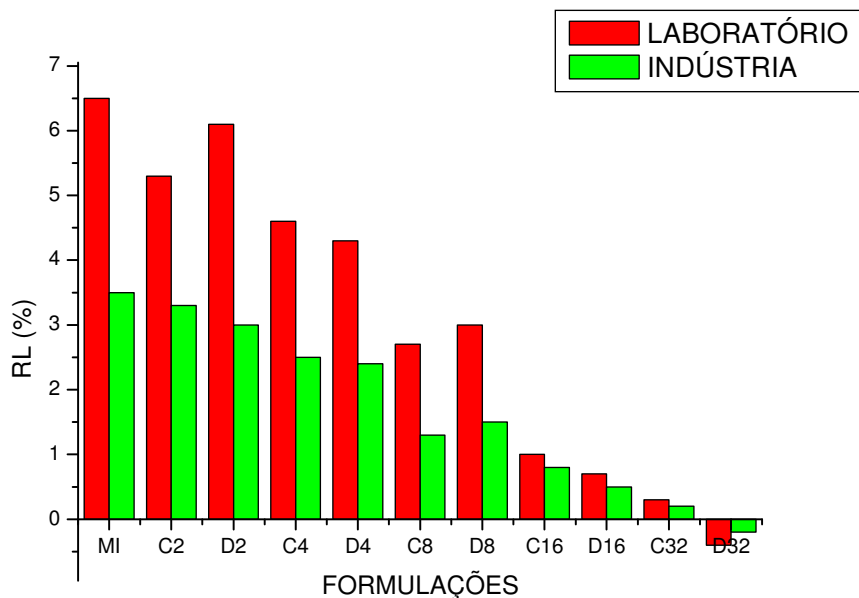


Figura 4.32: Retração linear obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.

Como se pode observar, com exceção da formulação D32 que sofreu expansão, a RL foi maior na queima laboratorial, onde os corpos de prova foram submetidos a um ciclo de queima mais longo, permitindo assim uma sinterização mais efetiva e, conseqüentemente, uma maior RL. Com o aumento do teor de carbonatos na massa se verifica também uma redução na diferença da RL das duas queimas. Isto é atribuído a maior presença do CaO na massa, que retardou a densificação dos corpos de prova independente do tempo de queima.

A Tabela 4.6 apresenta os valores da RL obtida nas queimas realizadas na pesquisa:

Tabela 4.6: Retração linear das formulações nas queimas realizadas.

FORMULAÇÃO	RETRAÇÃO LINEAR DE QUEIMA (%)				
	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	4,4±0,2	6,0 ± 0,2	6,5±0,2	3,5±0,2	5,5 ± 0,2
C2	2,8±0,0	5,7 ± 0,2	5,3±0,2	3,3±0,2	3,8 ± 0,2
D2	3,1±0,1	6,1 ± 0,1	6,1±0,2	3,0±0,1	4,9 ± 0,2
C4	2,0±0,1	3,1 ± 0,1	4,6±0,1	2,5±0,2	5,7 ± 0,2
D4	2,0±0,1	5,2 ± 0,2	4,3±0,2	2,4±0,1	6,3 ± 0,4
C8	0,8±0,0	0,8 ± 0,1	2,7±0,1	1,3±0,0	5,7 ± 0,1
D8	1,0±0,0	1,5 ± 0,1	3,0±0,1	1,5±0,1	6,1 ± 0,1
C16	0,2±0,0	0,7 ± 0,0	1,0±0,1	0,8±0,1	4,2 ± 0,3
D16	0,1±0,1	0,3 ± 0,0	0,7±0,0	0,5±0,1	2,9 ± 0,3
C32	-0,3±0,0	0,1 ± 0,0	0,3±0,0	0,2±0,0	2,0 ± 0,1
D32	-0,8±0,0	-0,6 ± 0,1	-0,4±0,1	-0,2±0,0	0,3 ± 0,1

Conforme se pode observar na Tabela 4.6, as formulações que obtiveram RL dentro do limite de aceitabilidade para massa de cerâmica porosa (< 1%) são: C8 e C16, queimadas a 1080 °C e 1120 °C; D16 e C32, queimadas até 1140°C; e D32, em todas as temperaturas de queima.

#### 4.3.4 Absorção de água (AA)

A Figura 4.33 apresenta os resultados da absorção de água das massas nas queimas realizadas em laboratório:



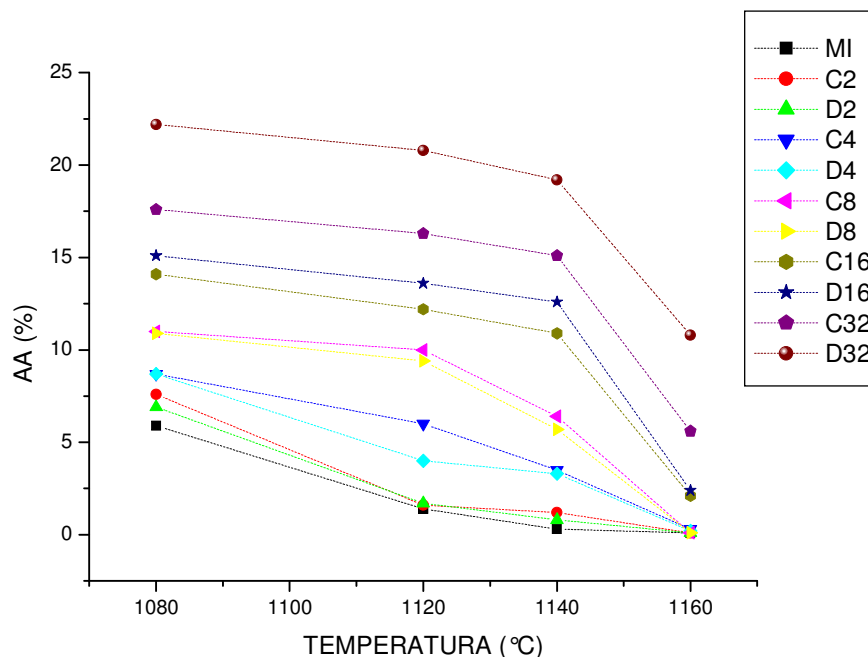


Figura 4.33: Absorção de água das formulações nas queimas de laboratório.

Como é observado, a AA da MI diminui continuamente com aumento da temperatura, chegando praticamente a anular (0,1%) na temperatura de 1160 °C. A total vitrificação da superfície das amostras da MI nesta temperatura justifica a expansão sofrida, por tornar impermeável à saída dos gases oriundos do ferro. Os resultados da AA da MI corroboram com as análises química, mineralógica e dilatométrica. Estes resultados mostraram que a composição da massa é formada basicamente por argilas ilíticas (fundentes) que sinterizam em temperatura mais baixa, ou seja, promovem a formação apreciável de fase líquida a partir de 1000 °C. Segundo, SANCHEZ et al., 1996, a porosidade aberta (AA) dos corpos cerâmicos compostos basicamente de argilas está relacionada à redução do volume inicial devido à perda de massa pelos processos de desidratação e, principalmente, desidroxilação.

As composições com carbonatos tiveram comportamento semelhante ao da MI, ou seja, com aumento da temperatura ocorreu uma redução da AA. Porém algumas diferenças são verificadas com o aumento do teor de carbonatos na massa. Todas as composições com carbonatos tiveram uma AA maior que a MI até 1140 °C, aumentando a diferença a medida que se aumenta a concentração de carbonatos. Este comportamento está relacionado com a maior quantidade de CO<sub>2</sub> que sai dos



corpos de prova com maior teor de carbonatos. Também até 1140 °C, se verifica uma redução pouco efetiva da AA a medida que se aumenta a temperatura e o teor de carbonatos na massa, evidenciando assim, o efeito de retardamento da densificação que os carbonatos proporcionam a massa. A 1160 °C, ocorreu uma redução da AA bem mais significativa. As composições com carbonatos em até 8% tiveram os valores praticamente iguais aos da MI nesta temperatura. Este comportamento mostra, como foi já foi verificado na análise dilatométrica, que os óxidos de cálcio e magnésio oriundos dos carbonatos, só contribuem de forma mais efetiva na formação de fase líquida de baixa viscosidade em temperatura mais elevada da qual se verifica com os óxidos alcalinos. Outro ponto importante a ser observado é que a formulação D32 obteve os maiores valores de AA em todas as temperaturas de queima. Isto é atribuída a maior pureza da dolomita que liberou uma quantidade maior de gases que a calcita.

A Figura 4.34 apresenta a comparação dos resultados da AA da queima (1140 °C) em forno de laboratório e em forno industrial:

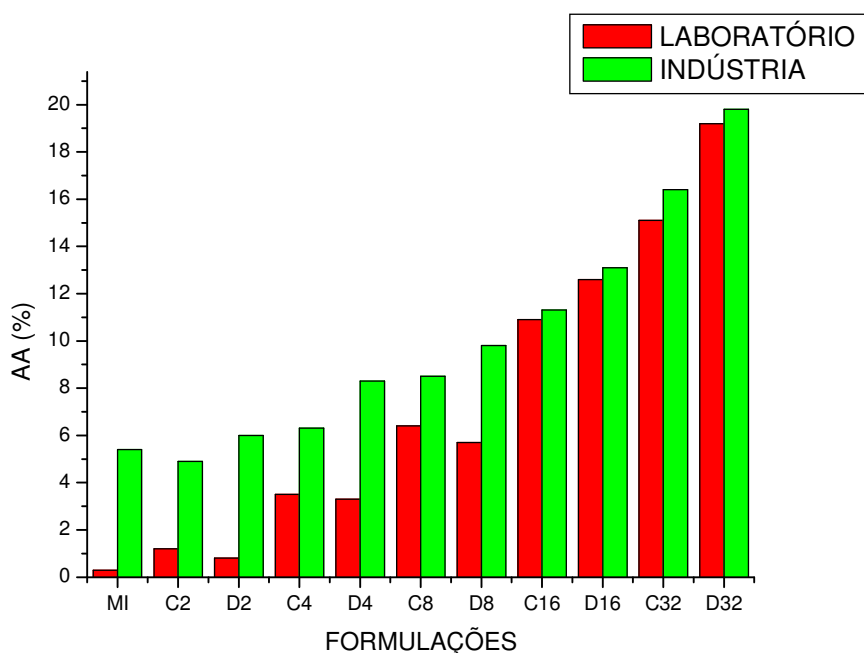


Figura 4.34: Absorção de água obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.

Os resultados da AA duas queimas corroboram com os da RL. A menor porosidade (maior retração) foi verificada nos corpos de prova queimados em

laboratório e a diferença entre os resultados das duas queimas diminui a medida que aumenta o teor de carbonatos na massa. As massas queimadas no forno industrial tiveram um ciclo de queima muito rápido (45 min), o que impossibilitou a formação de fase líquida suficiente para promover o mesmo fechamento dos poros verificado na queima laboratorial. Como a formação desta fase líquida é menor com a maior presença dos carbonatos na temperatura queimada, as diferenças dos resultados também são menores.

A Tabela 4.7 apresenta os valores das AA obtidos nas queimas realizadas na pesquisa:

Tabela 4.7: Absorção de água das formulações nas queimas realizadas.

ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)					
FORMULAÇÃO	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	5,9 ± 0,4	1,4 ± 0,4	0,3 ± 0,0	5,4 ± 0,3	0,1 ± 0,0
C2	7,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2	1,2 ± 0,2	4,9 ± 0,4	0,1 ± 0,0
D2	6,9 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	6,0 ± 0,4	0,1 ± 0,0
C4	8,7 ± 0,2	6,0 ± 0,4	3,5 ± 0,3	6,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1
D4	8,7 ± 0,3	4,0 ± 0,3	3,3 ± 0,2	8,3 ± 0,4	0,2 ± 0,1
C8	11,0 ± 0,2	10,0 ± 0,3	6,4 ± 0,3	8,5 ± 0,2	0,1 ± 0,0
D8	10,9 ± 0,2	9,4 ± 0,4	5,7 ± 0,3	9,8 ± 0,3	0,1 ± 0,0
C16	14,1 ± 0,2	12,2 ± 0,4	10,9 ± 0,4	11,3 ± 0,3	2,1 ± 0,2
D16	15,1 ± 0,3	13,6 ± 0,4	12,6 ± 0,4	13,1 ± 0,4	2,4 ± 0,3
C32	17,6 ± 0,1	16,3 ± 0,1	15,1 ± 0,3	16,4 ± 0,4	5,6 ± 0,2
D32	22,2 ± 0,2	20,8 ± 0,3	19,2 ± 0,3	19,8 ± 0,3	10,8 ± 0,2

Nas temperaturas de queima estudadas em laboratório, pode-se concluir que a AA da MI atingiu excelentes resultados com uma variação decrescente de 5,9% a 0,1%, a medida que se aumentou a temperatura. Estes valores são melhores que o mínimo considerado para o semiporoso (6%), segundo a ABNT 13817, atingindo uma AA especificada para o grês porcelanato ( $\leq 0,5\%$ ), a uma temperatura mais baixa que praticada na indústria para este tipo de produto que é em torno de 1200° C.

As composições com carbonatos com até 4%, tiveram comportamento semelhante ao da MI. Porém com a porosidade maior, mas dentro do parâmetro especificado para o semiporoso (6 - 10%) e de outros tipos de cerâmicas vitrificadas de maior qualidade a medida que aumentou a temperatura de queima, chegando a atingir também uma AA < 0,5% em 1160 °C.

As formulações C8 e D8 queimadas a 1080 °C obtiveram AA > 10%, o mínimo especificado para o revestimento poroso. Além de uma retração de queima dentro do recomendado para este tipo de revestimento. A 1120 °C, houve uma pequena redução, mas o suficiente para chegar ao limite máximo especificado para revestimento do tipo semiporoso. Com o aumento da temperatura até 1160 °C, estas formulações também atingiram a AA especificada para o grês porcelanato.

As demais formulações (C16, D16, C32 e D32) obtiveram AA especificada para o poroso até a temperatura de 1140 °C, e a 1160 °C, com exceção da D32, para o semiporoso.

Considerando a queima industrial a 1140 °C, a MI e as formulações C2 e D2 tiveram AA especificada para produto do tipo semigrês; as formulações C4, D4, C8 e D8, do tipo semiporoso; e C16, D16, C32 e D32, do tipo poroso.

A Tabela 4.8 relaciona formulação, temperatura e classificação dos grupos de absorção de água segundo a ABNT NBR 13817 para cerâmicas prensadas: Bla (grês porcelanato), Blb (grês), BIIa (semigrês), BIIb (semiporoso) e BIII (poroso).

Tabela 4.8: Correlação da formulação e temperatura de queima com a classificação dada pela ABNT segundo a absorção de água.

FORMULAÇÃO	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160°C
MI	BIIa	Blb	Bla	BIIa	Bla
C2	BIIb	Blb	Blb	BIIa	Bla
D2	BIIb	Blb	Blb	BIIa	Bla
C4	BIIb	BIIa	BIIa	BIIb	Bla
D4	BIIb	BIIa	BIIa	BIIb	Bla
C8	BIII	BIIb	BIIb	BIIb	Bla
D8	BIII	BIIb	BIIa	BIIb	Bla
C16	BIII	BIII	BIII	BIII	Blb
D16	BIII	BIII	BIII	BIII	Blb
C32	BIII	BIII	BIII	BIII	BIIa
D32	BIII	BIII	BIII	BIII	BIII

#### 4.3.5 Curvas de gresificação

Para melhor acompanhar o processo de densificação dos corpos cerâmicos de cada formulação através da retração e diminuição da porosidade, foram construídos os diagramas de gresificação que mostram simultaneamente as curvas de RL e AA, como mostram as Figuras 4.35 a 4.45:

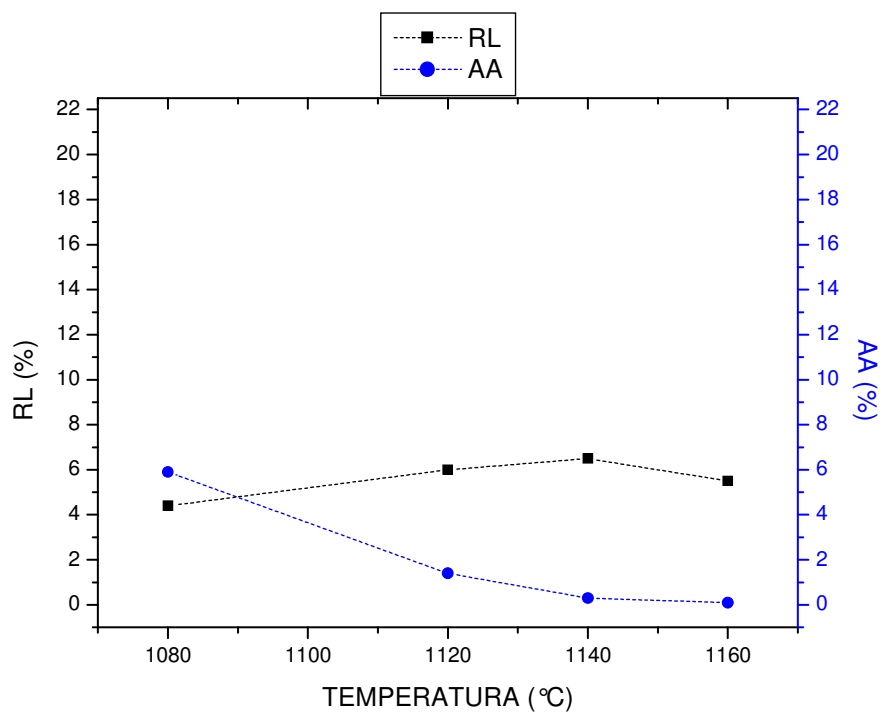


Figura 4.35: Curva de gresificação da MI.

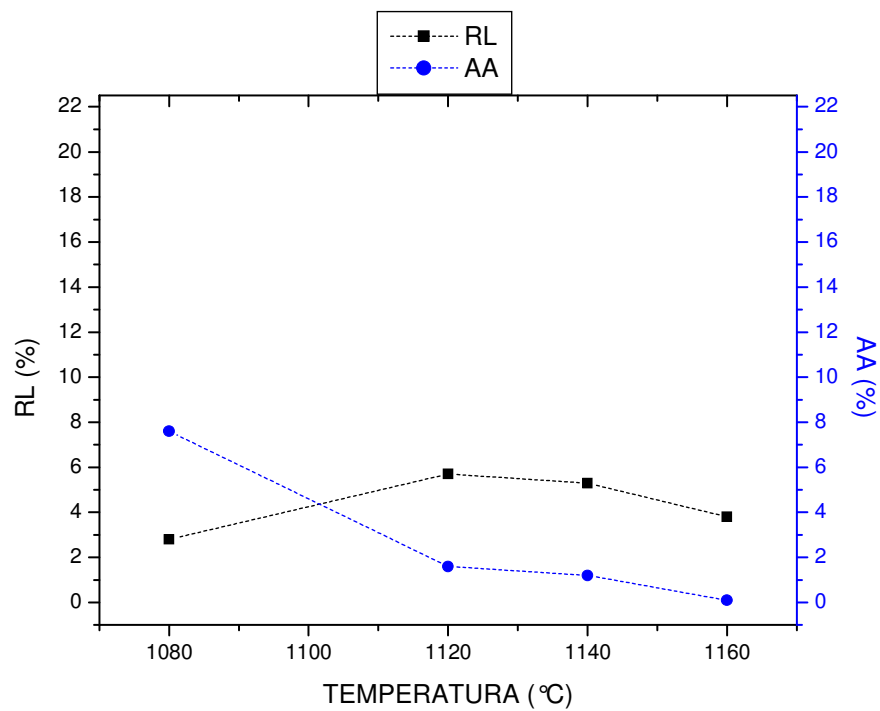


Figura 4.36: Curva de gresificação da formulação C2.

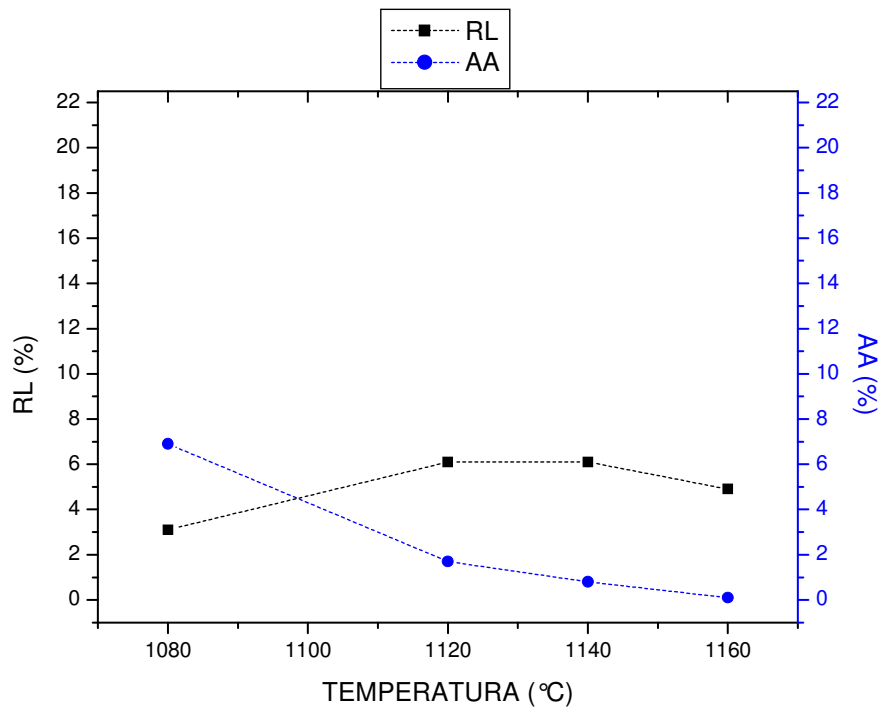


Figura 4.37: Curva de gresificação da formulação D2.

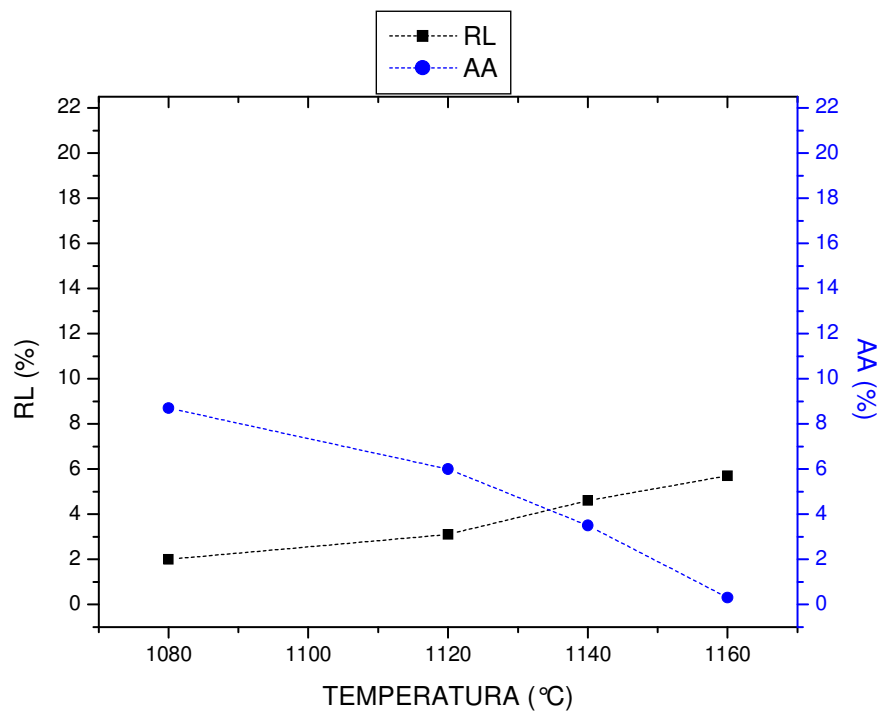


Figura 4.38: Curva de gresificação da formulação C4.

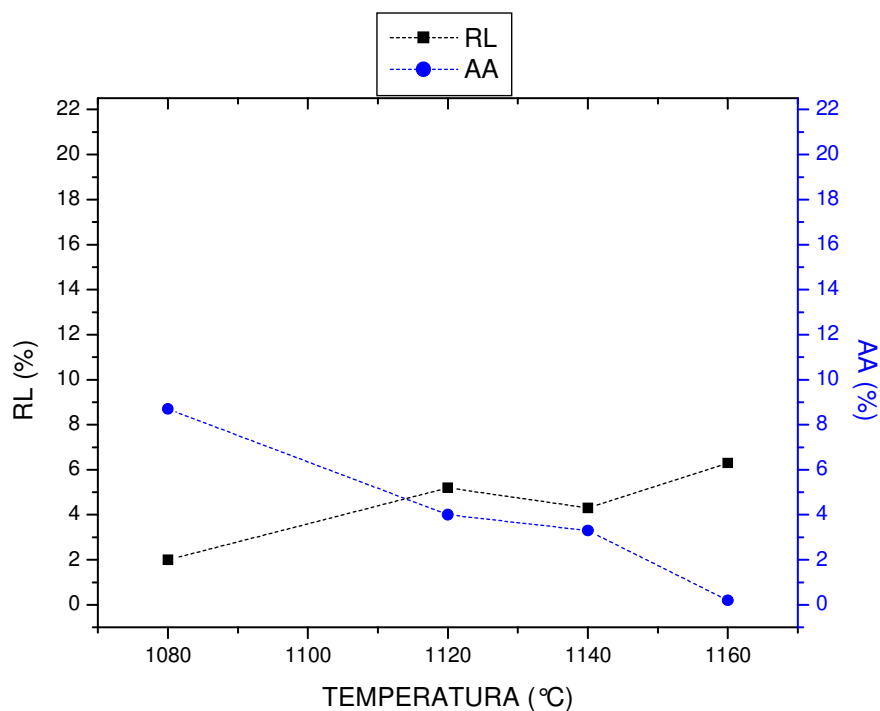


Figura 4.39: Curva de gresificação da formulação D4.

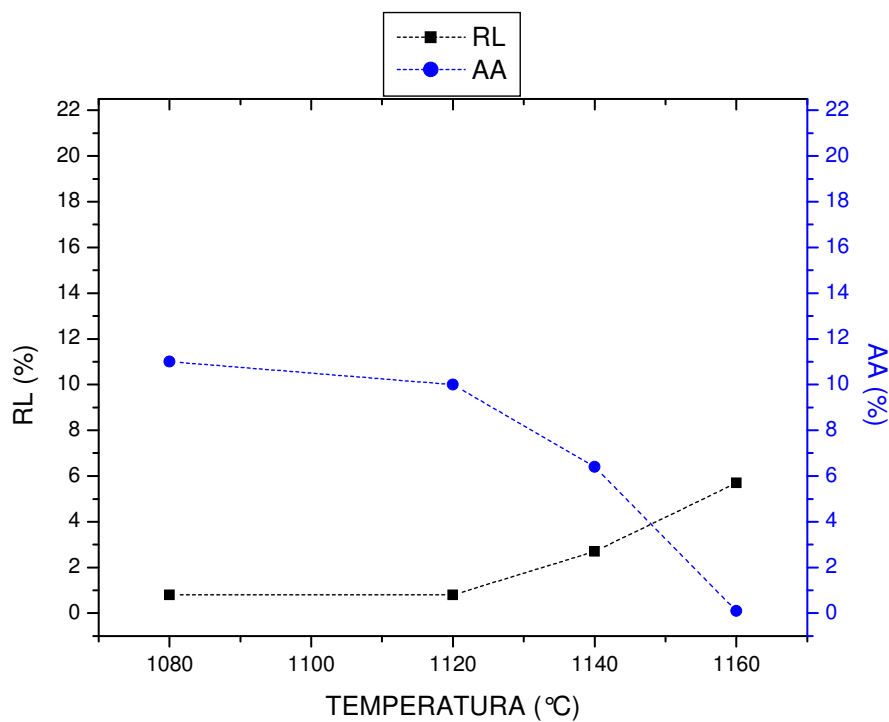


Figura 4.40: Curva de gresificação da formulação C8.

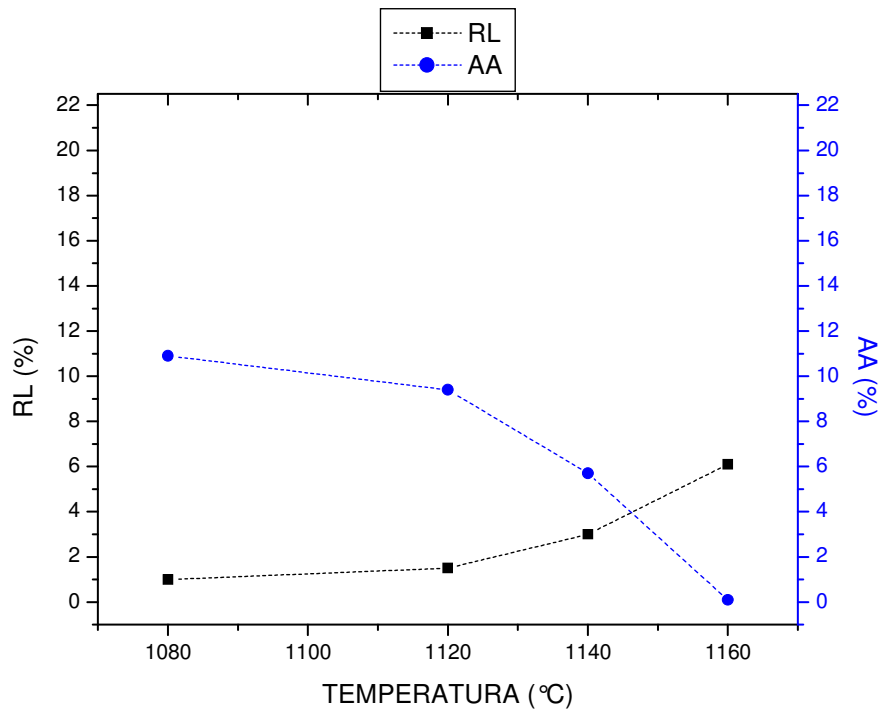


Figura 4.41: Curva de gresificação da formulação D8.

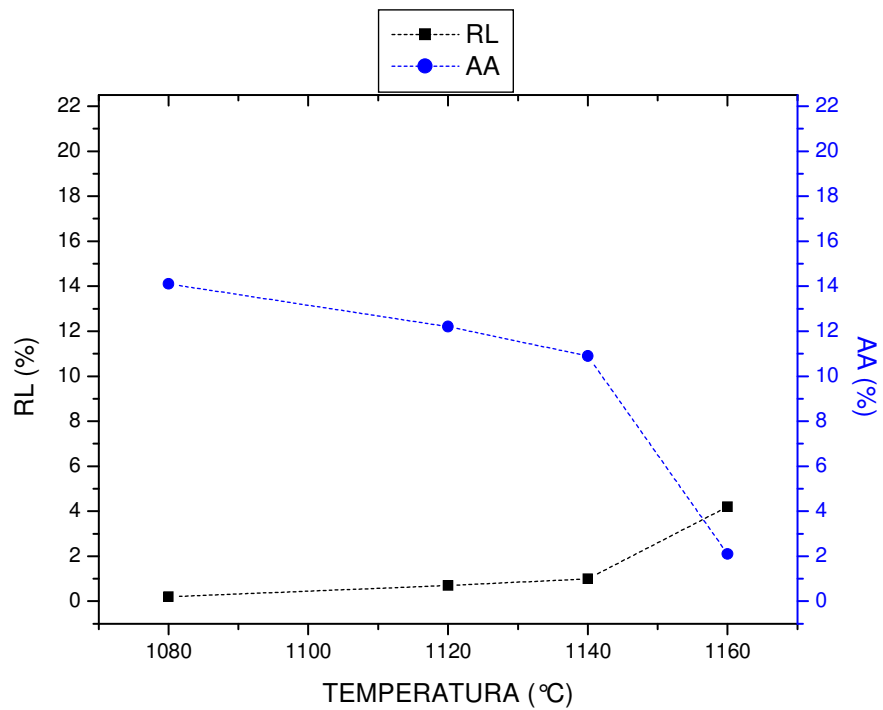


Figura 4.42: Curva de gresificação da formulação C16.

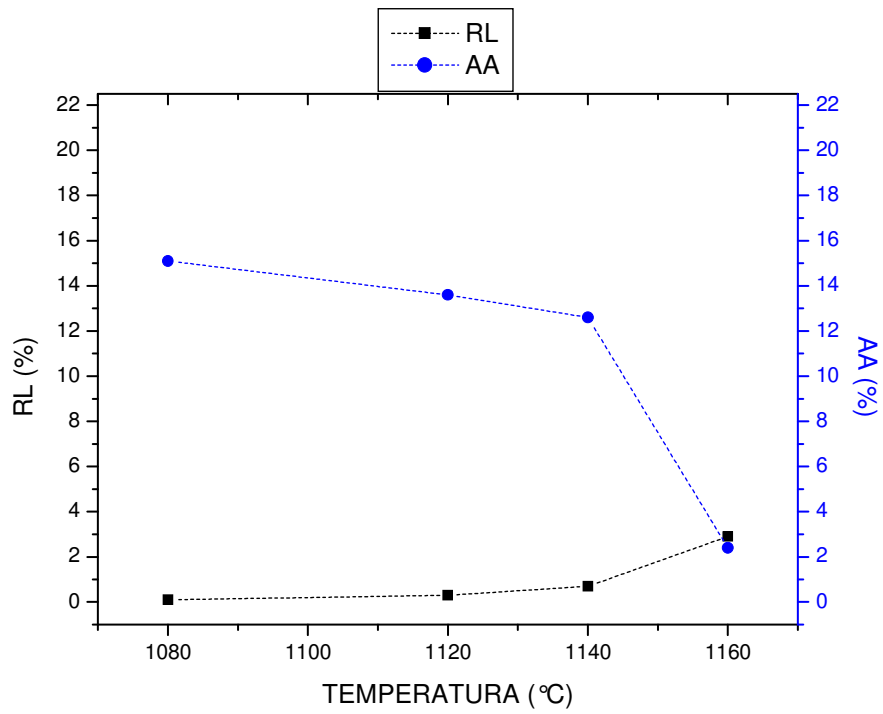


Figura 4.43: Curva de gresificação da formulação D16.

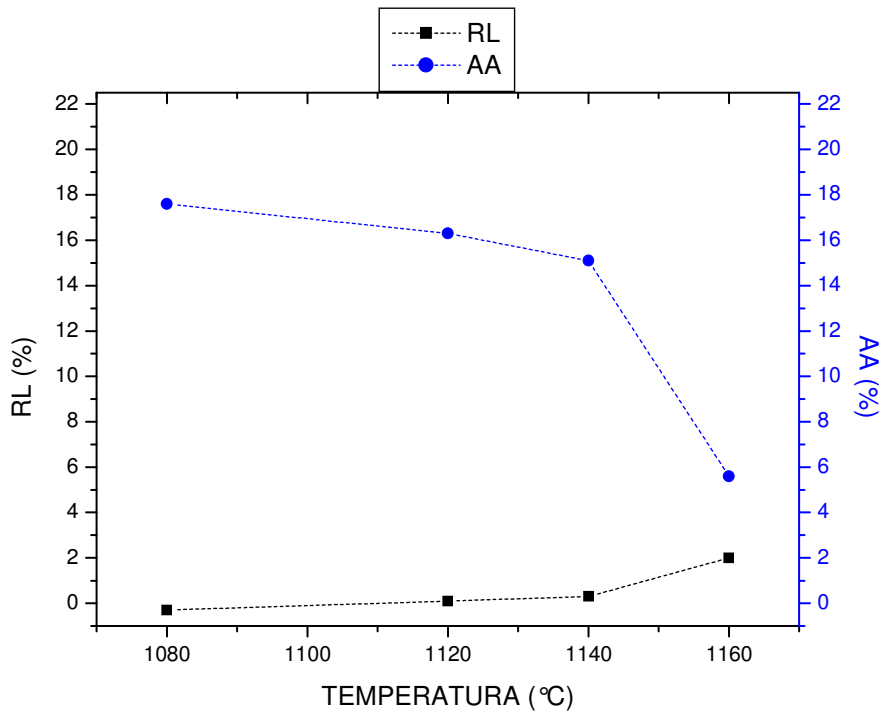


Figura 4.44: Curva de gresificação da formulação C32.



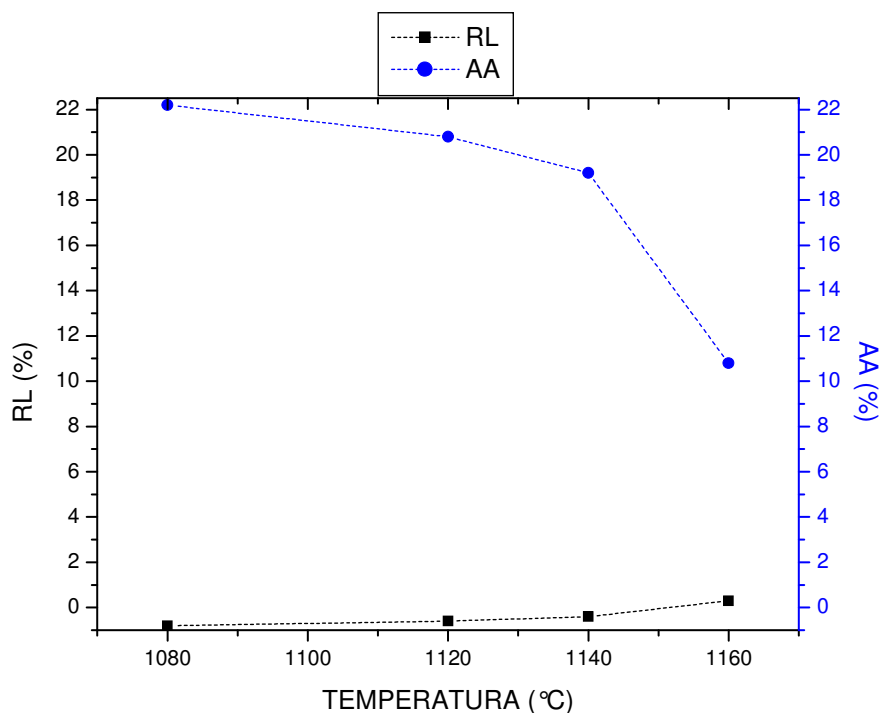


Figura 4.45: Curva de gresificação da formulação D32.

Pelos gráficos expostos, observa-se que a MI apresenta um comportamento bastante fundente, com rápido decréscimo da porosidade acompanhada também de uma rápida ascensão da retração, invertendo a curva em torno de 1090 °C e com a eliminação da porosidade aberta já a partir de 1140 °C. Com o acréscimo de carbonatos na massa, percebe-se que a inversão da curva acontece em temperaturas cada vez maiores e não sendo possível essa inversão com as composições com teor de 32%. Também se observa que os corpos de prova com teor de carbonatos a partir de 16%, pouco foram influenciados seu no tamanho pela variação de temperatura. As fases cristalinas formadas a partir dos óxidos alcalinos terrosos interferem na formação da fase líquida responsável pela densificação do corpo cerâmico em um amplo intervalo de temperatura, garantindo assim uma maior estabilidade dimensional.

### 4.3.6 Porosidade aparente (PA)

A Figura 4.46 apresenta os resultados da porosidade aparente das massas nas queimas realizadas em laboratório:

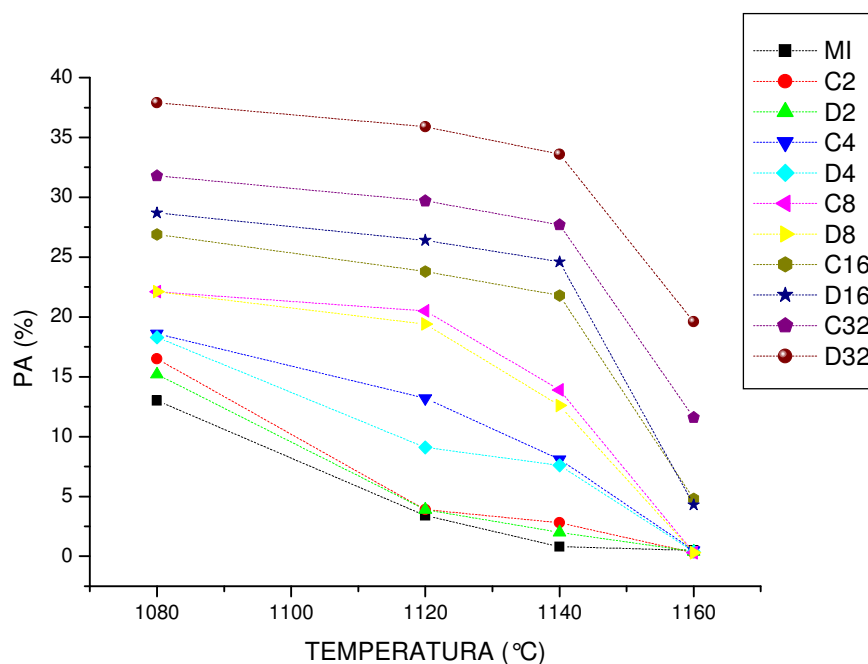


Figura 4.46: Porosidade aparente das formulações nas queimas de laboratório.

Como se pode perceber com os resultados da PA dos corpos de prova da MI, ocorreu um decréscimo muito rápido entre as temperaturas de 1080 °C e 1120 °C (13,0 - 3,4%), chegando praticamente a anular (0,5%) a 1160 °C. Estes resultados corroboram com os da AA, onde foi verificada a rápida eliminação dos espaços vazios da peça com o incremento da temperatura. Durante a queima, o material fundente da MI promoveu a formação de fase líquida de baixa viscosidade em temperatura mais baixa. Este líquido tende a preencher os espaços vazios entre o material inerte do corpo de prova, reduzindo ou até mesmo eliminando totalmente a porosidade do corpo cerâmico.

Os resultados da PA das composições com carbonatos também estão de acordo com os resultados da AA. A PA diminui com o acréscimo da temperatura e aumenta com o aumento dos carbonatos na massa. Observando o comportamento

da curva das formulações com maior teor de carbonatos, percebe-se uma queda mais acentuada entre as temperaturas de 1140 °C e 1160 °C, mostrando mais uma vez que a densificação mais efetiva dessas formulações só ocorreu nesta faixa de temperatura. Como também foi observado nos resultados da AA, a formulação D32 obteve os maiores valores da PA em todas as queimas estudadas. Estes resultados irão influenciar diretamente nos resultados da resistência mecânica do material, como poderá ser confirmado posteriormente.

A Figura 4.47 apresenta a comparação dos resultados da PA da queima (1140 °C) em forno de laboratório e em forno industrial:

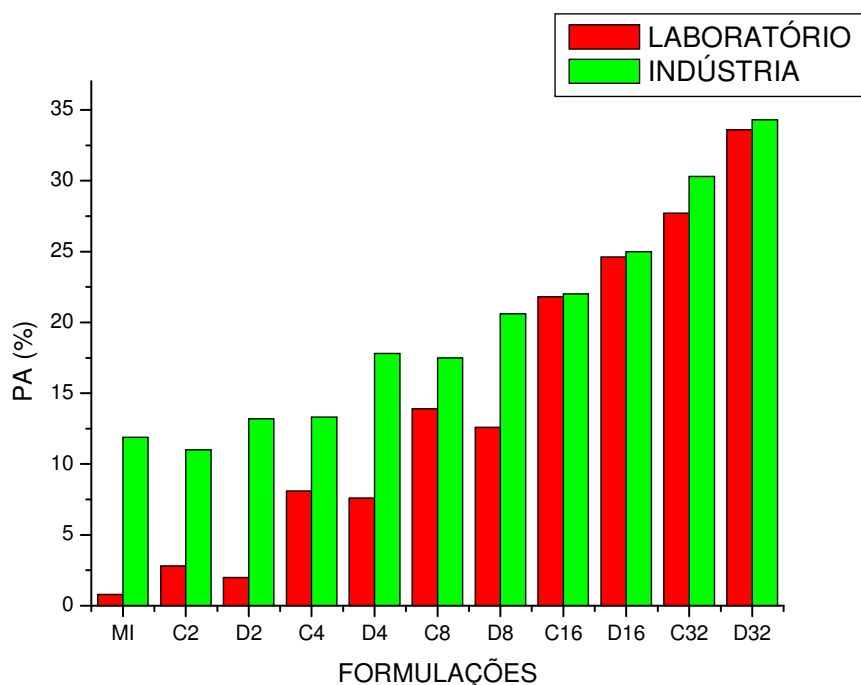


Figura 4.47: Porosidade aparente obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.

Os resultados da PA das duas queimas realizada em laboratório e em forno industrial também estão coerentes com os resultados AA. A maior PA foi verificada na queima industrial e as composições com maior teor de carbonatos tiveram estes resultados praticamente nivelados.

A Tabela 4.9 apresenta os valores da PA obtida nas queimas realizadas na pesquisa:

Tabela 4.9: Porosidade aparente das formulações nas queimas realizadas.

FORMULAÇÃO	POROSIDADE APARENTE (%)				
	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	13,0 ± 0,5	3,4 ± 0,3	0,8 ± 0,1	11,9 ± 0,2	0,5 ± 0,3
C2	16,5 ± 0,4	3,9 ± 0,4	2,8 ± 0,3	11,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1
D2	15,2 ± 0,4	3,9 ± 0,3	2,0 ± 0,2	13,2 ± 0,3	0,4 ± 0,2
C4	18,6 ± 0,4	13,2 ± 0,4	8,1 ± 0,4	13,3 ± 0,4	0,5 ± 0,1
D4	18,3 ± 0,4	9,1 ± 0,5	7,6 ± 0,3	17,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2
C8	22,1 ± 0,3	20,5 ± 0,3	13,9 ± 0,4	17,5 ± 0,4	0,3 ± 0,1
D8	22,1 ± 0,3	19,4 ± 0,4	12,6 ± 0,2	20,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1
C16	26,9 ± 0,3	23,8 ± 0,3	21,8 ± 0,3	22,0 ± 0,4	4,8 ± 0,4
D16	28,7 ± 0,3	26,4 ± 0,4	24,6 ± 0,4	25,0 ± 0,4	4,3 ± 0,4
C32	31,8 ± 0,2	29,7 ± 0,2	27,7 ± 0,4	30,3 ± 0,3	11,6 ± 0,3
D32	37,9 ± 0,2	35,9 ± 0,4	33,6 ± 0,3	34,3 ± 0,3	19,6 ± 0,4

#### 4.3.7 Massa específica aparente (MEA)

A Figura 4.48 apresenta os resultados da massa específica aparente das massas nas queimas realizadas em laboratório:

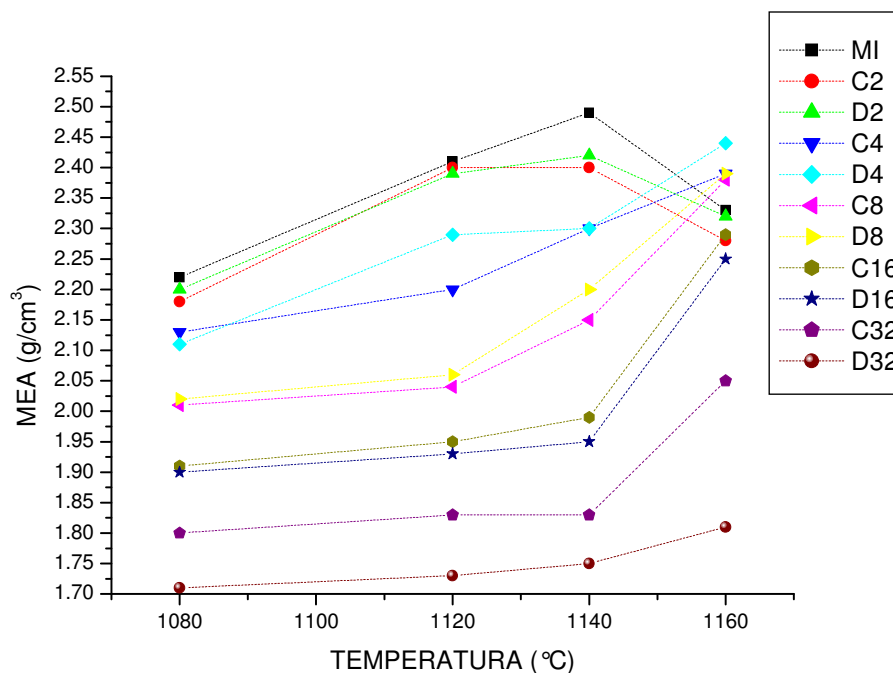


Figura 4.48: Massa específica aparente das formulações nas queimas de laboratório.

Os resultados da MEA da MI mostram uma concordância com os resultados da RL. Até a temperatura de queima de 1140 °C houve aumento da MEA (retração) com o aumento da temperatura. Durante a queima ocorrem diversas transformações químicas e físicas no corpo cerâmico como rearranjo das partículas, fusão dos componentes fundentes, formação de fase líquida, crescimento de grão, eliminação e aprisionamento de gases. A densificação do material cerâmico é dada principalmente pela sinterização por via fase líquida, apesar de também ocorrer simultaneamente sinterização por via sólida, esta ocorre de forma mais lenta e conseqüentemente, menos efetiva na densificação da peça cerâmica. O elevado teor de  $K_2O$  da MI conduz a formação de fase líquida abundante acima de 1000 °C. O alto teor de  $Fe_2O_3$  também presente, faz com que diminua ainda mais a viscosidade desse líquido, principalmente com o aumento da temperatura. Assim, o líquido formado escoava preenchendo os espaços vazios e, por força de capilaridade leva aproximação das partículas, promovendo assim o adensamento do corpo cerâmico. Quanto maior a quantidade do líquido formado, maior será a MEA e RL. Entre 1140 °C e 1160 °C, ocorreu uma diminuição da MEA (expansão). Com a maior formação de fase líquida em temperatura mais elevada, ocorre o celamento da superfície do corpo cerâmico, impedindo a saída dos gases gerados durante a sinterização. Os gases aprisionados formam poros fechados que faz com que o corpo cerâmico pare de retrair e comece a expandir, ou seja, aumenta o volume. Como a massa fica inalterada, é natural que ocorra a redução da MEA.

Os resultados da MEA das formulações com carbonatos mostraram que todas as composições tiveram seus valores menores que os da MI em todas as temperaturas de queima, sendo cada vez menor a medida que se aumentou a concentração de carbonatos na massa. Os comportamentos das formulações C2 e D2 foram semelhantes ao da MI, ou seja, aumentou a densificação com aumento da temperatura até 1140 °C, depois diminuiu a 1160 °C. Este comportamento é atribuído a pequena quantidade de carbonatos na massa (2%), não causando interferências mais significativas na MEA da massa de referência. As outras composições com carbonatos aumentaram a MEA com aumento da temperatura. Com as massas de maior teor, ocorreu um aumento discreto da MEA ou ficou praticamente inalterado até a temperatura de 1140 °C, para em seguida aumentar de forma mais expressiva a 1160 °C. Desta forma com base nas observações feitas,

fica mais evidente o efeito dos óxidos de cálcio e magnésio, proveniente dos carbonatos, em retardar a densificação do corpo cerâmico.

A Figura 4.49 apresenta a comparação dos resultados da MEA da queima (1140 °C) em forno de laboratório e em forno industrial:

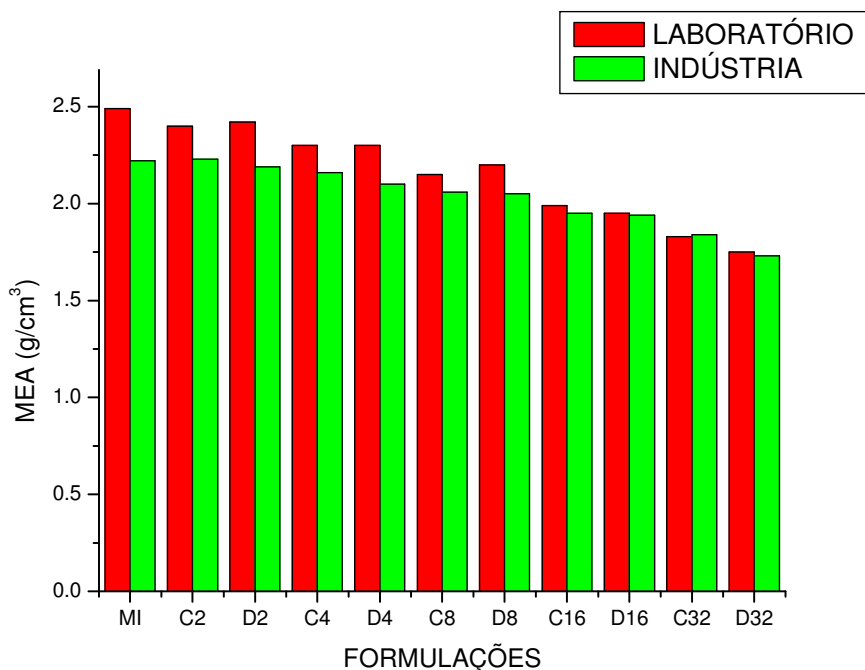


Figura 4.49: Massa específica aparente obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.

Concordando com os resultados anteriores de RL, AA e PA, observa-se que a densificação foi maior com os corpos de prova queimados em laboratório. A maior exposição das peças a alta temperatura, principalmente no patamar da temperatura mais alta de queima, possibilitou a formação de uma maior quantidade de fase líquida. Além disso, permitiu a formação de uma maior quantidade de fases cristalinas de maior massa específica, com respeito a fase amorfa da qual elas são oriundas. Mas como também foi verificado nos resultados anteriores, a diferença entre as MEAs foi diminuída com o aumento dos carbonatos, ou seja, os óxidos alcalinos terrosos modificaram as reações que poderiam ocorrer de modo a aumentar a densidade dos corpos de prova queimados em forno de laboratório.

A Tabela 4.10 apresenta os valores da MEA obtida nas queimas realizadas na pesquisa:

Tabela 4.10: Massa específica aparente das formulações nas queimas realizadas.

FORMULAÇÃO	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )				
	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	2,22±0,02	2,41±0,01	2,49±0,02	2,22±0,01	2,33±0,01
C2	2,18±0,01	2,40±0,01	2,40±0,01	2,23±0,01	2,28±0,01
D2	2,20±0,02	2,39±0,00	2,42±0,01	2,19±0,00	2,32±0,01
C4	2,13±0,01	2,20±0,03	2,30±0,00	2,16±0,02	2,39±0,01
D4	2,11±0,01	2,29±0,03	2,30±0,02	2,10±0,02	2,44±0,02
C8	2,01±0,01	2,04±0,01	2,15±0,01	2,06±0,01	2,38±0,01
D8	2,02±0,01	2,06±0,01	2,20±0,01	2,05±0,00	2,39±0,01
C16	1,91±0,00	1,95±0,01	1,99±0,00	1,95±0,01	2,29±0,00
D16	1,90±0,01	1,93±0,01	1,95±0,02	1,94±0,01	2,25±0,02
C32	1,80±0,00	1,83±0,00	1,83±0,01	1,84±0,01	2,05±0,01
D32	1,71±0,01	1,73±0,01	1,75±0,00	1,73±0,01	1,81±0,01

### 4.3.8 Tensão de ruptura à flexão (TRF)

A Figura 4.50 apresenta os resultados da tensão de ruptura à flexão das massas nas queimas realizadas em laboratório:

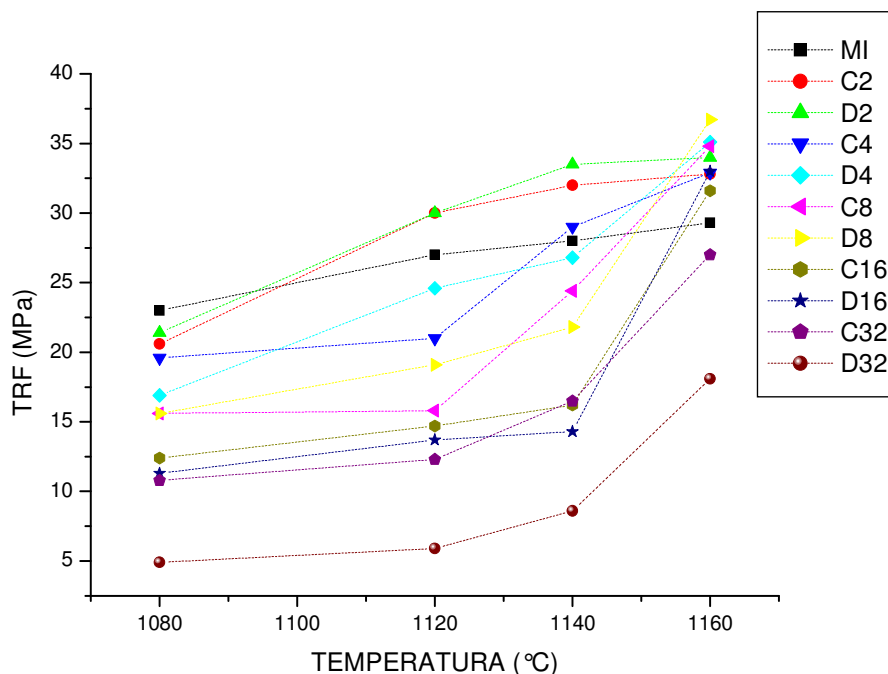


Figura 4.50: Tensão de ruptura à flexão das formulações nas queimas de laboratório.

A resistência mecânica apresentada pela MI nas quatro temperaturas foi crescente a medida que se aumentou a temperatura, porém não aumentou da mesma forma que as composições com carbonatos. Entre 1080 °C e 1160 °C, a resistência mecânica da MI aumentou 27,4% e entre os carbonatos, o aumento variou de 58,9% (D2) a 269,4% (D32). O aumento da resistência com o aumento da temperatura ocorre devido a redução da porosidade e a microestrutura formada no processo de sinterização, como a fase vítrea e novas fases cristalinas que proporcionam maior resistência ao corpo cerâmico.

A absorção de água e resistência mecânica da MI mostrou uma relação direta, o que não aconteceu quando relacionadas a MEA que diminui em 1160 °C, mas não afetou a resistência mecânica dos corpos de prova. Segundo NORTON, 1973, os poros fechados que promovem expansão, podem gerar tensões internas no corpo cerâmico, proporcionando o aparecimento de trincas que podem comprometer a resistência mecânica. Segundo ACCHAR, 2000, a resistência mecânica dos materiais cerâmicos é proporcional aos defeitos existentes que atuam como concentradores de tensão e provocam a fratura do material.

Ainda de acordo com a Figura 4.50, observa-se que as formulações C2 e D2 atingiram resistência mecânica superior a MI a partir da temperatura de 1120 °C; a formulação C4 a partir de 1140 °C; e as formulações D4, C8, D8, C16 e D16, em 1160 °C. Também se observa que o aumento da TRF com o aumento da temperatura das composições com carbonatos foi mais discreto com as formulações com menor teor e, mais expressivo com as de maior teor, principalmente entre 1140 °C e 1160 °C, corroborando com os resultados da RL e AA. Estes resultados são atribuídos à formação de fases cristalinas à base de cálcio e/ou magnésio de elevada resistência mecânica a medida que se aumenta a temperatura de queima, isto irá ser confirmado com a análise mineralógica dos corpos de prova queimados. Por isso foi possível que formulações compostas com carbonatos obtenham resistência mecânica maior que a MI, mesmo apresentando maior porosidade que a massa de referência. Assim os carbonatos se mostraram eficientes na melhoria da resistência mecânica da massa cerâmica piauiense. A menor TRF dos corpos de prova com maior concentração de carbonatos é explicada pela maior presença de poros e defeitos microestruturais causados pela grande quantidade de gases eliminados com a decomposição dos carbonatos. Como a formulação D32 teve a maior concentração de carbonatos devido a maior pureza da dolomita e ocorreu



dupla decomposição durante a queima, seus valores da TRF foram menores em todas as queimas estudadas.

A Figura 4.51 apresenta a comparação dos resultados da TRF da queima (1140 °C) em forno de laboratório e em forno industrial:

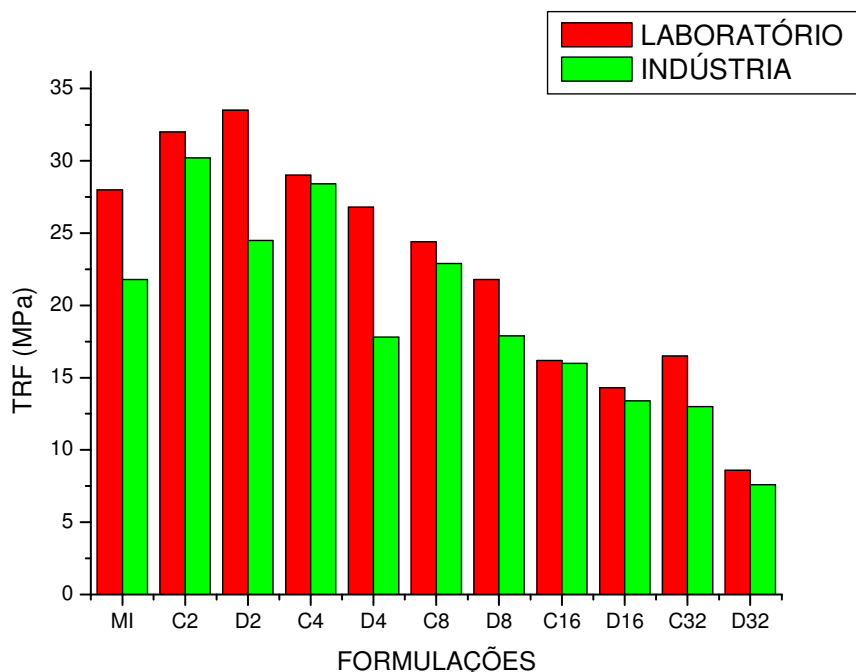


Figura 4.51: Tensão de ruptura à flexão obtida em laboratório e indústria a 1140 °C.

Como já era esperado de acordo com os resultados anteriores, os resultados dos valores da TRF dos corpos de prova queimados no forno industrial foram menores que os obtidos em laboratório, mas algumas diferenças podem ser detectadas, como por exemplo, composição com baixo teor de carbonatos com valores da TRF das duas queima bem próximos, como é o caso da composição C2 e C4. Estes resultados contrariam os da AA obtidos para essas duas composições, pois apresentaram uma maior diferença e, conseqüentemente, era de esperar também uma maior diferença entre as TRF de laboratório e a industrial. Este comportamento da resistência mecânica das formulações se deve a dois fatores:

- 1) O ciclo de queima mais longo (laboratório) é favorecido por permitir uma maior aproximação do equilíbrio termodinâmico, ou seja, permite que as reações e

transformações ocorridas durante a queima se completem de forma mais satisfatória, consolidando uma microestrutura mais resistente.

2) A formação de fases cristalinas à base de cálcio e/ou magnésio que proporcionam maior resistência mecânica a peça cerâmica acontece em ambas as queimas, como poderá ser confirmado na análise mineralógica de queima, assim se sobrepondo aos resultados da AA.

Também se observa nos resultados da queima em forno industrial que as formulações C2, D2, C4 e C8 tiveram uma maior resistência que a massa industrial.

A Tabela 4.11 apresenta os valores da TRF obtida nas queimas realizadas na pesquisa:

Tabela 4.11: Tensão de ruptura à flexão das formulações nas queimas realizadas.

FORMULAÇÃO	TENSÃO DE RUPTURA À FLEXÃO (MPa)				
	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	23,0±1,1	27,0±0,5	28,0±0,4	21,8±0,6	29,3±0,8
C2	20,6±1,2	30,0±0,4	32,0±0,6	30,2±0,5	32,8±0,9
D2	21,4±2,0	30,0±0,7	33,5±1,1	24,5±0,8	34,0±1,5
C4	19,6±1,2	21,1±2,1	29,0±1,8	28,4±1,3	32,9±1,0
D4	17,0±0,8	24,6±1,1	26,8±0,7	17,8±0,5	35,1±1,6
C8	15,6±0,7	15,8±0,7	24,4±0,4	22,9±0,6	34,8±1,3
D8	15,6±1,3	19,1±0,8	21,8±0,5	17,9±0,6	36,7±1,4
C16	12,4±0,8	14,7±1,2	16,2±0,9	16,0±1,0	31,6±1,9
D16	11,3±1,2	13,7±0,8	14,3±0,8	13,4±0,7	33,0±1,4
C32	10,8±0,7	12,3±0,8	16,5±1,1	13,0±0,9	27,0±1,7
D32	4,9±0,5	5,9±0,4	8,6±0,6	7,6±0,5	18,1±2,0

A Tabela 4.12 apresenta em que tipo de produto se enquadra as formulações de acordo com a queima realizada, obedecendo as especificações da ABNT NBR 13818 para os valores de absorção de água e resistência mecânica:

Tabela 4.12: Correlação da formulação e temperatura de queima com a classificação especificada para valores de absorção de água e resistência mecânica segundo a ABNT.

FORMULAÇÃO	TEMPERATURA (°C)				
	1080	1120	1140 (LAB)	1140 (IND)	1160
MI	BIIa	BIIa	BIIa	BIIb	BIIa
C2	BIIb	BIb	BIb	BIIa	BIb
D2	BIIb	BIb	BIb	BIIa	BIb
C4	BIIb	BIIb	BIIa	BIIb	BIb
D4	-	BIIa	BIIa	BIIb	BIa
C8	BIII	BIII	BIIb	BIIb	BIb
D8	BIII	BIIb	BIIb	BIIb	BIa
C16	BIII	BIII	BIII	BIII	BIb
D16	-	BIII	BIII	BIII	BIb
C32	-	BIII	BIII	BIII	BIIa
D32	-	-	-	-	BIII

#### 4.3.9 Curvas de nível

Para facilitar as interpretações dos resultados dos ensaios cerâmicos das principais propriedades tecnológicas (RL, AA e TRF) foram construídas as curvas de nível que relacionam a temperatura de queima e a concentração de carbonatos na massa cerâmica (variáveis independentes) com cada propriedade (variável dependente). O programa utilizado foi o *STATISTICA 7.0*, os resultados das propriedades de RL, AA e TRF de todos os corpos de prova foram utilizados para determinar o modelo matemático gerador da curva de nível com seu respectivo coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Este mede a proporção da variação total da variável dependente (propriedade tecnológica) e pode variar de 0 a 1, sendo que, quanto  $R^2$  mais próximo de um, melhor. Foram testados os modelos linear e quadrático, sendo o modelo quadrático o de melhor ajuste, ou seja, obteve o  $R^2$  mais próximo de um.

As Figuras 4.52, 4.53 e 4.54 apresentam, respectivamente, as curvas de nível com as regiões que relacionam a temperatura de queima e o teor de calcita com os valores das propriedades de RL, AA e TRF:

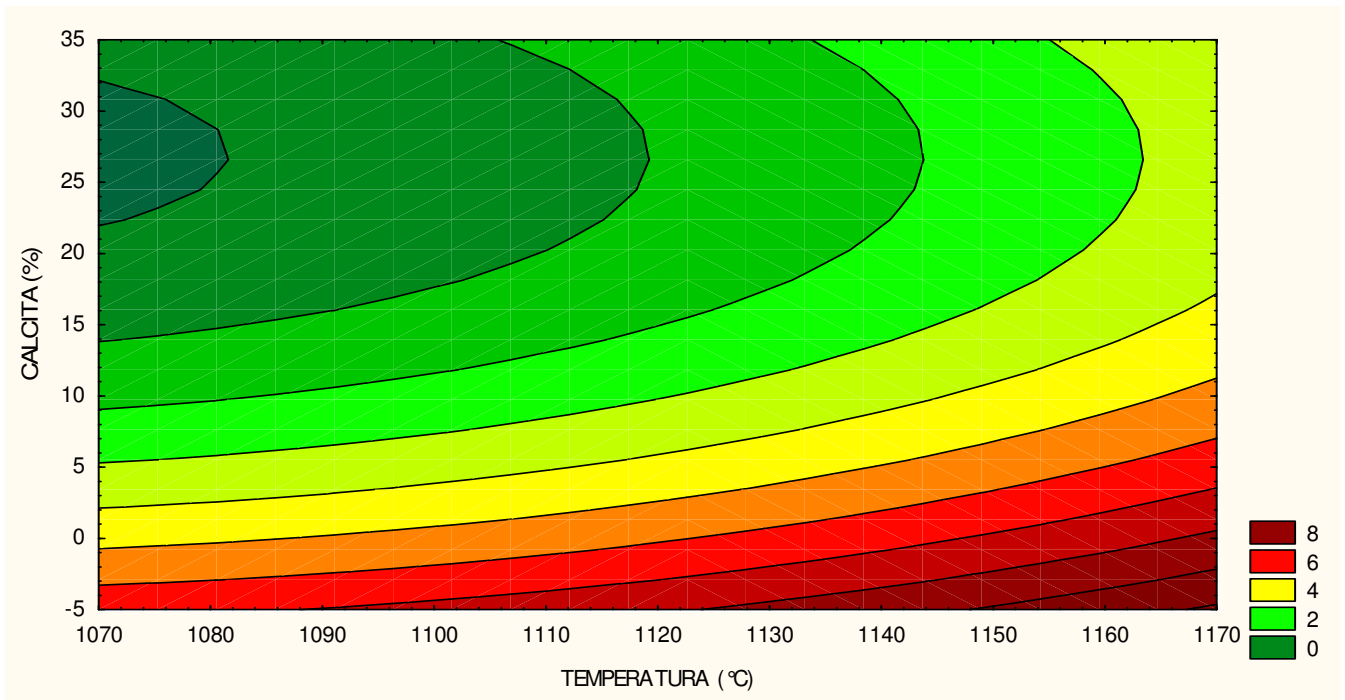


Figura 4.52: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a retração linear.

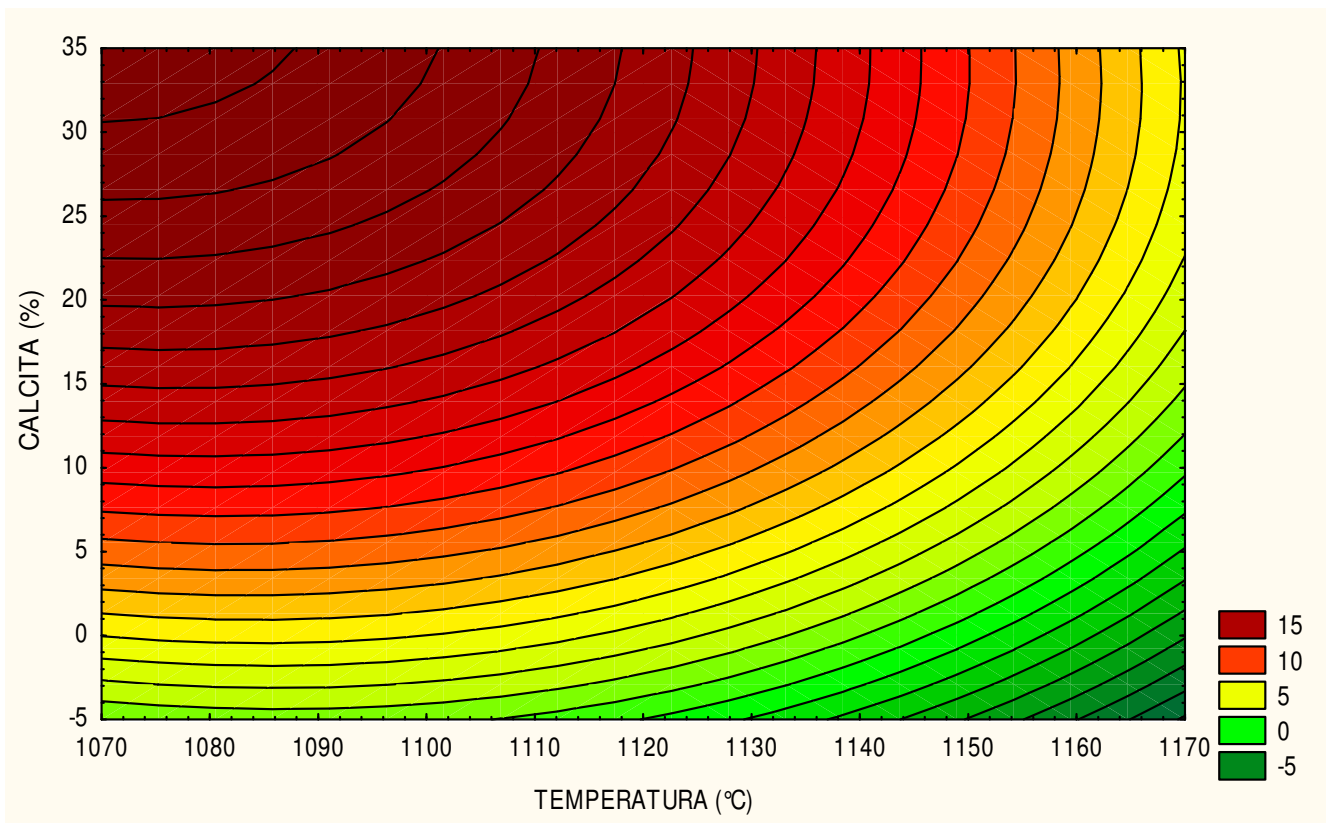


Figura 4.53: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a absorção de água.

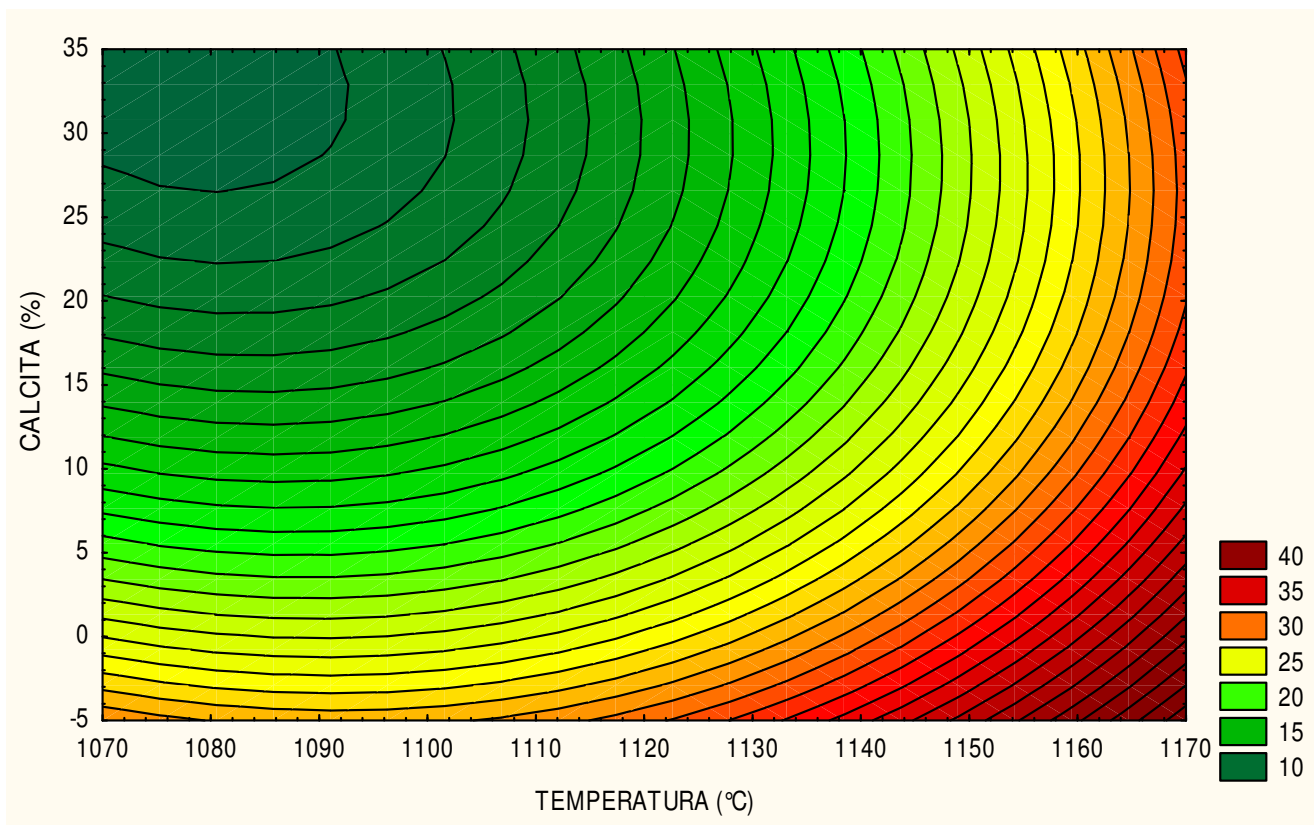


Figura 4.54: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de calcita na massa com a tensão de ruptura à flexão.

Como se pode perceber pela Figura 4.52, a região que indica a maior estabilidade dimensional está localizada no gráfico na parte superior à esquerda, ou seja, menor temperatura de queima e maior teor de calcita. A região de maior retração está na parte inferior à esquerda, indicando que à medida que aumenta a temperatura e diminui o teor de calcita, a peça cerâmica tem sua retração aumentada. Este comportamento corrobora com os dos outros gráficos da AA (Figura 4.53) e TRF (Figura 4.54). No caso da AA, a região de maior valor está na parte superior à esquerda, onde ocorre a menor retração do corpo cerâmico e a região de menor valor de AA está localizada na parte inferior à direita, onde ocorre a maior retração (densificação). O gráfico da TRF indica que seus maiores valores são conseguidos na maior temperatura de queima e menores concentrações da calcita. Por outro lado, se pode perceber no gráfico na parte superior à direita valores elevados da TRF. Isto quer dizer que é possível conseguir bons resultados de resistência mecânica da massa com alto teor de carbonato, queimada em temperatura mais elevada.

A Tabela 4.13 apresenta as propriedades com seus respectivos modelos quadráticos e coeficientes de correlação obtidos a partir dos resultados dos corpos de prova das formulações MI, C2, C4, C8, C16 e C32 :

Tabela 4.13: Modelo quadrático para as variáveis temperatura e concentração de calcita.

PROPRIIDADE	MODELO QUADRÁTICO	R <sup>2</sup>
RL	$252,9341 - 0,4775T - 0,4018C + 0,0002T^2 + 3,6116 \cdot 10^{-5}TC + 0,0067C^2$	0,8151
AA	$-1645,5885 + 3,0443T + 2,2093C - 0,0014T^2 - 0,0014TC - 0,0093C^2$	0,9139
TRF	$3163,9404 - 5,7634T - 3,0295C + 0,0026T^2 + 0,0020TC + 0,0134C^2$	0,8328

\*T: temperatura (°C)

\*C: concentração de calcita na massa (%)

As Figuras 4.55, 4.56 e 4.57 apresentam, respectivamente, as curvas de nível com as regiões que relacionam a temperatura de queima e o teor de dolomita com os valores das propriedades de RL, AA e TRF:

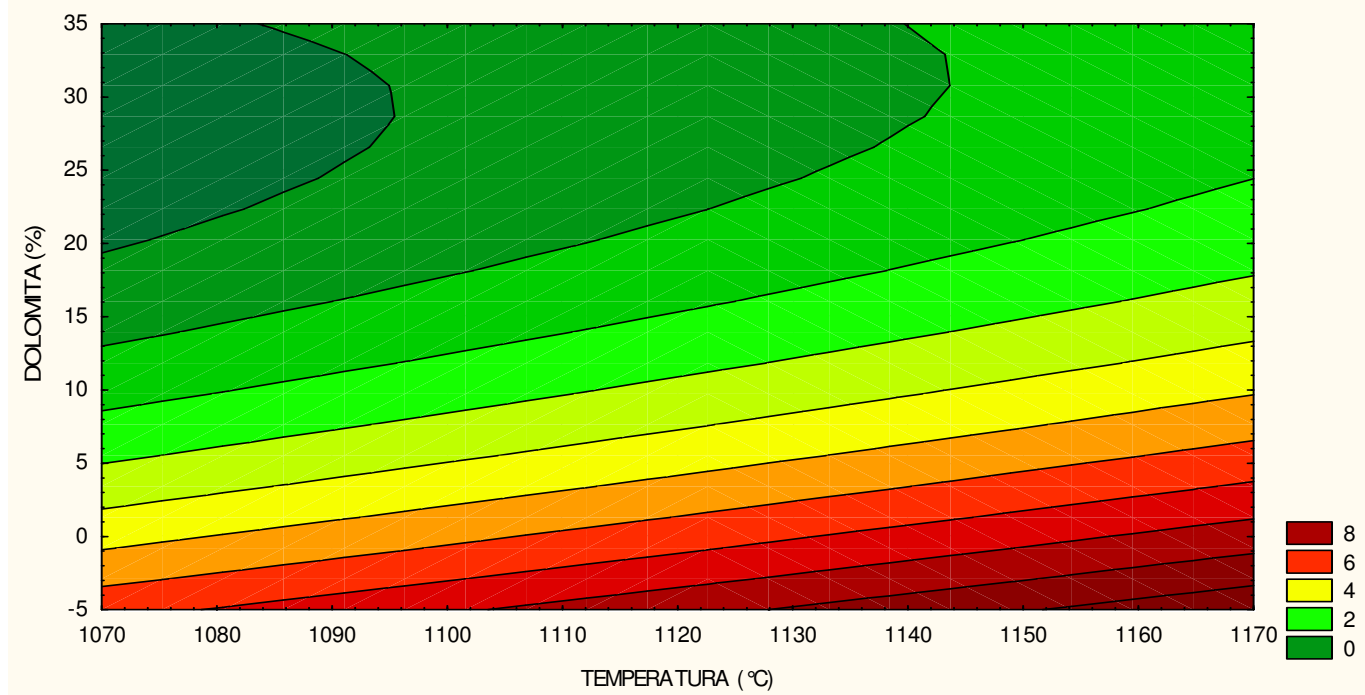


Figura 4.55: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a retração linear.

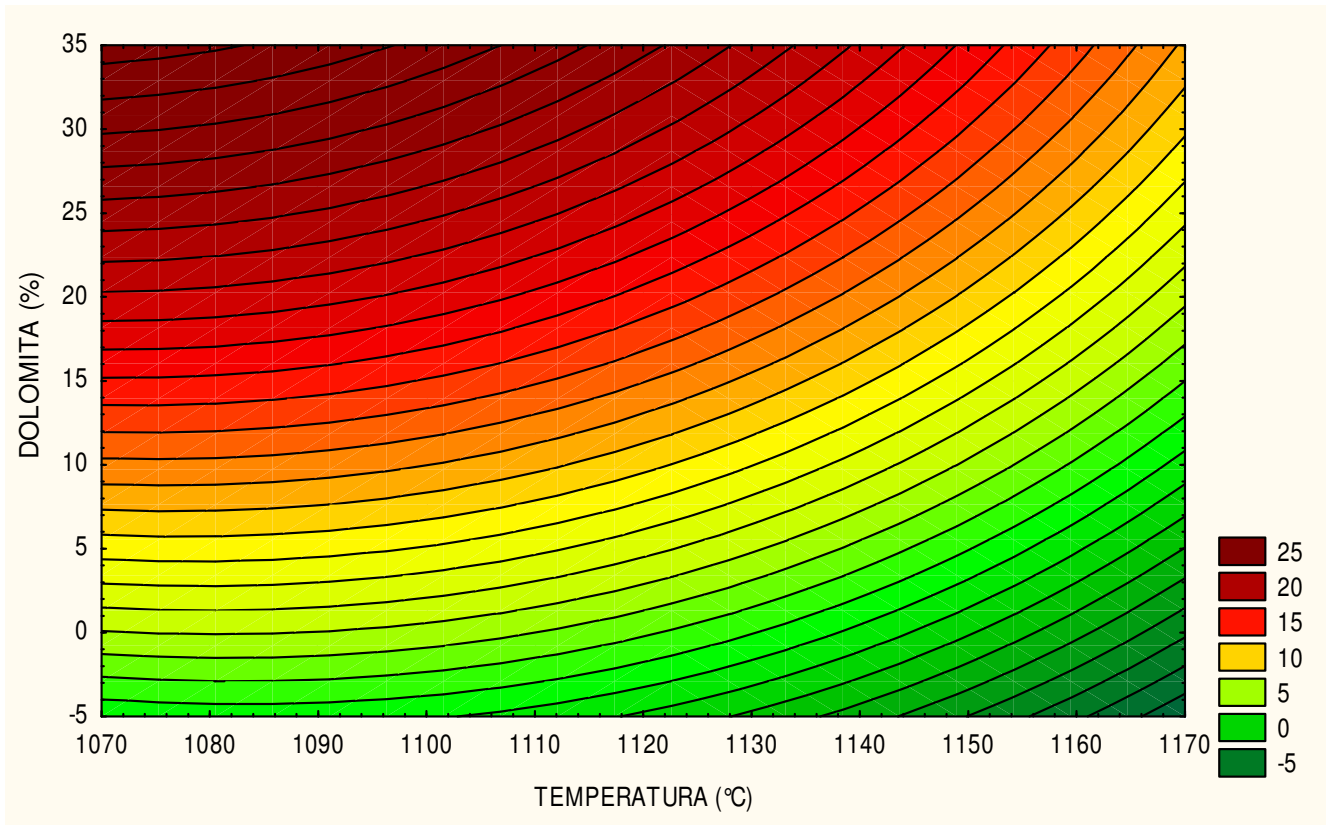


Figura 4.56: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a absorção de água.

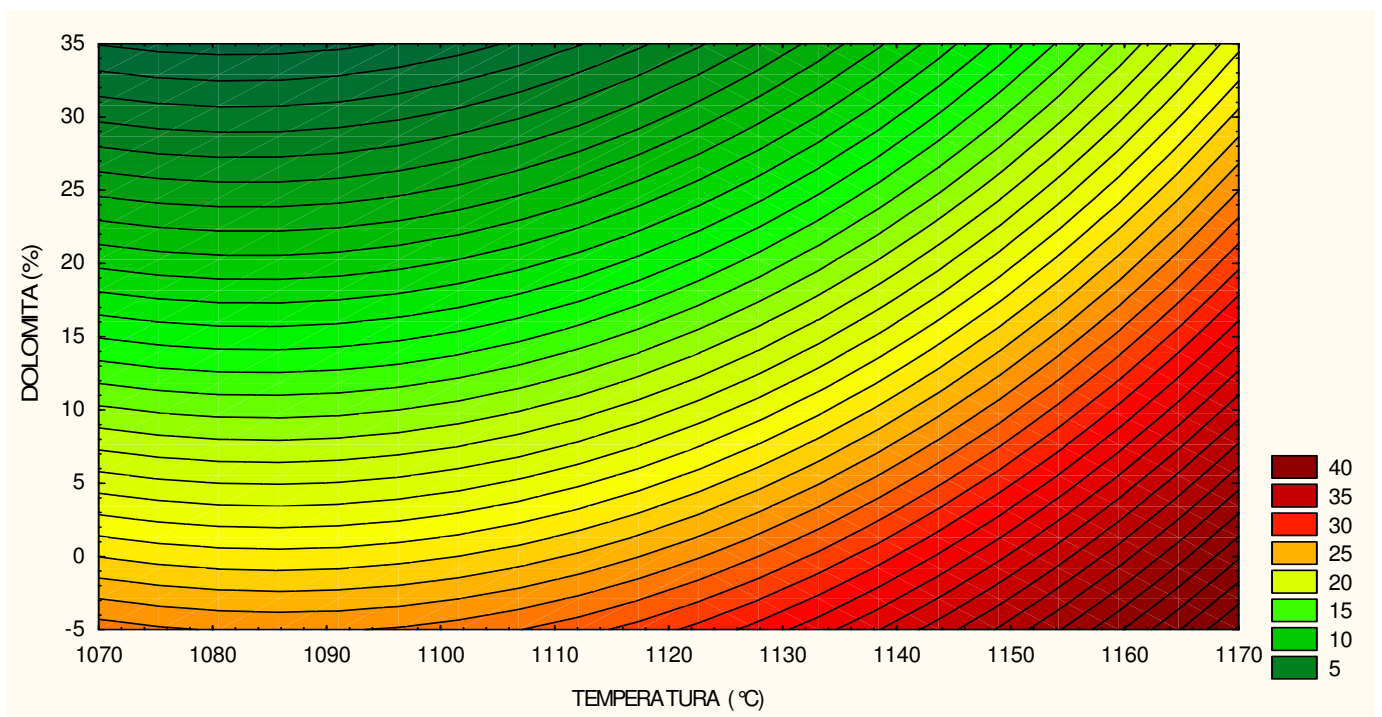


Figura 4.57: Curva de nível do modelo quadrático que correlaciona temperatura de queima e concentração de dolomita na massa com a tensão de ruptura à flexão.

As curvas de nível obtidas a partir dos resultados tecnológicos (RL, AA e TRF) das amostras da MI e das composições com dolomita, mostraram um comportamento semelhante às curvas obtidas com a MI e as composições com calcita, com algumas diferenças. A curva de nível da RL (Figura 4.55) mostra uma maior região onde se pode conseguir uma menor retração, ou seja, apresenta um amplo intervalo de temperatura de queima e de teor de dolomita na massa onde é possível conseguir uma melhor estabilidade dimensional. Este comportamento é refletido na curva de nível da AA (Figura 4.56), mostrando também uma maior região de valores de AA mais elevada. A curva de nível da TRF (Figura 4.57) acompanha esta tendência, ou seja, apresenta uma menor região onde indica os maiores valores de resistência mecânica. A Tabela 4.14 apresenta as propriedades com seus respectivos modelos quadráticos e coeficientes de correlação obtidos a partir dos resultados dos corpos de prova das formulações MI, D2, D4, D8, D16 e D32 :

Tabela 4.14: Modelo quadrático para as variáveis temperatura e concentração de dolomita.

PROPRIEDADE	MODELO QUADRÁTICO	R <sup>2</sup>
RL	$-14,1434 - 0,0032T + 0,2513D + 1,8561 \cdot 10^{-5}T^2 - 0,0060TD + 0,0065D^2$	0,8820
AA	$-1450,9830 + 2,6943T + 2,2297D - 0,0012T^2 - 0,0014TD - 0,0038D^2$	0,9395
TRF	$3085,8360 - 5,6441T - 1,2630D + 0,0026T^2 + 0,0005TD + 0,0020D^2$	0,8670

\*T: temperatura (°C)

\*D: concentração de dolomita na massa (%)

#### 4.3.10 Análise por difração de raios X

A Figura 4.58 apresenta os difratogramas da evolução de queima dos corpos de prova queimados em laboratório da MI:



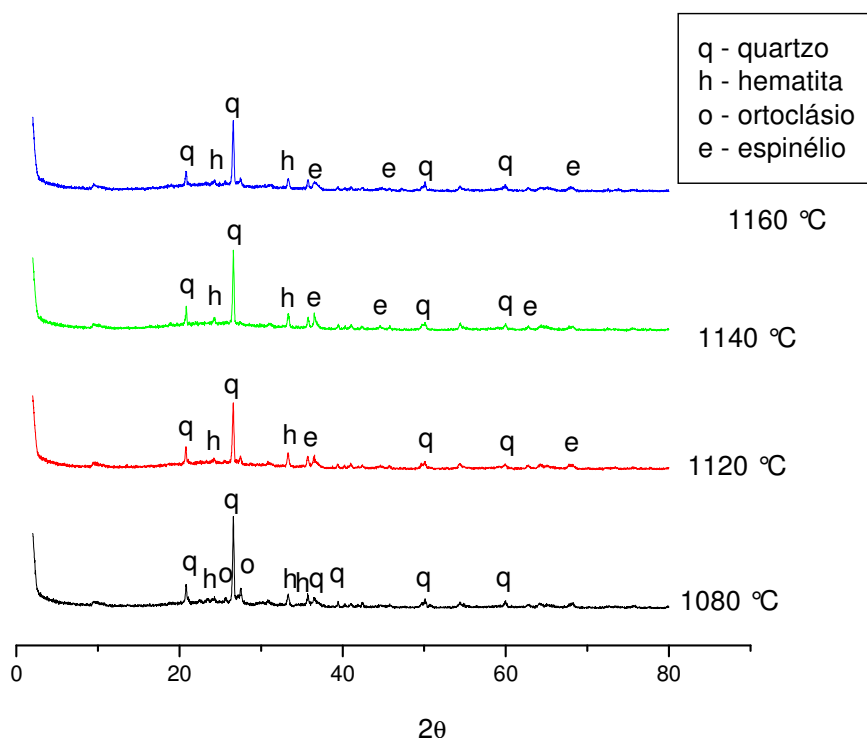


Figura 4.58: Difrátogramas das amostras da MI queimadas em laboratório.

Como pode ser observado na Figura 4.58, o quartzo e a hematita são as fases que estão presentes em todas as temperaturas estudadas, sendo o quartzo a fase predominante devido seu alto ponto de fusão. Durante a queima o quartzo se dissolve apenas parcialmente e mantém a estrutura do corpo cerâmico. Também é observado que a medida que aumenta a temperatura ocorre uma pequena redução na intensidade dos picos de difração do quartzo. Isto indica que ocorreu uma maior dissolução do quartzo na fase líquida formada com o aumento da temperatura, este quartzo dissolvido reage com os demais constituintes da massa contribuindo na formação de novas fases. Segundo CESTARI et al., 2007, com o aumento da temperatura os silicatos presentes na massa vão perdendo viscosidade, e desta forma, aumentam sua capacidade de diluir as partículas com as quais estão em contato.

A hematita também é reduzida parcialmente com o aumento da temperatura, o que justifica o escurecimento das amostras cerâmicas como foi verificado na análise macroestrutural. Segundo VIEIRA e MONTEIRO, 2003, em temperatura mais elevada ocorre a dissolução da hematita na fase líquida formada e libera  $O_2$  que

favorece o escurecimento do corpo cerâmico. O O<sub>2</sub> liberado também contribuiu para a expansão dos corpos de prova, como foi observado nas análises de RL e MEA, devido ao aprisionamento deste gás no interior das peças cerâmicas.

A fase ilita não foi identificada devido a perda de sua estrutura cristalina em 885 °C observado na curva termodiferencial da MI. A saída das moléculas de água da estrutura cristalina da ilita destrói o seu arranjo cristalino característico, formando uma nova fase amorfa.

O ortoclásio foi identificado apenas na menor temperatura (1080 °C). Isto justifica o maior valor da AA e os menores valores dos resultados da RL e TRF verificados nos corpos de prova queimados nesta temperatura. A 1080 °C o feldspato potássico não fundiu completamente e agiu como material inerte, ou seja, não contribuiu de forma efetiva na formação da fase líquida responsável pelo adensamento do material cerâmico.

O espinélio (Al<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>) foi identificado a partir de 1120 °C, o que corrobora com aumento de 17,4% da resistência mecânica dos corpos de prova em relação aos queimados a 1080 °C. O espinélio é uma fase cristalina formada a partir da fase amorfa proveniente dos argilominerais e promove o aumento da resistência mecânica das peças cerâmicas. Além disso, a partir de 1120°C, ocorreu a fusão total do ortoclásio que contribui para a formação de fase vítrea, também responsável pelo aumento da TRF dos corpos cerâmicos.

Novas fases cristalinas compostas de potássio não foram identificadas, devido os fundentes migrarem total ou parcialmente das fases cristalinas para as fases vítreas (fases não identificáveis).

As Figuras 4.59 a 4.64 apresentam os difratogramas obtidos a partir das amostras queimadas em laboratório com teor de 4%, 16% e 32% de carbonatos:

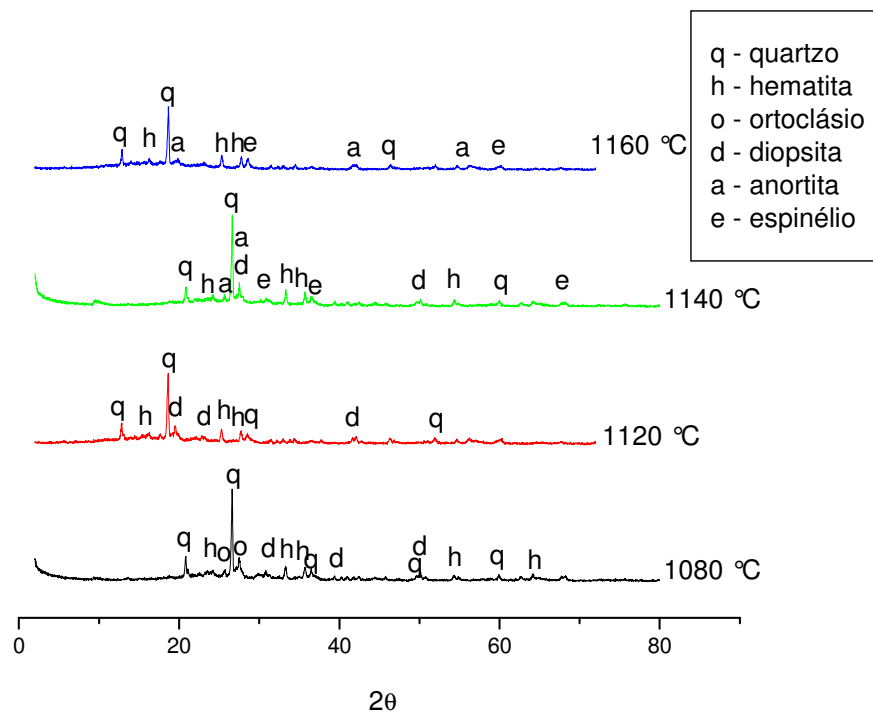


Figura 4.59: Difratomogramas das amostras da formulação C4 queimadas em laboratório.

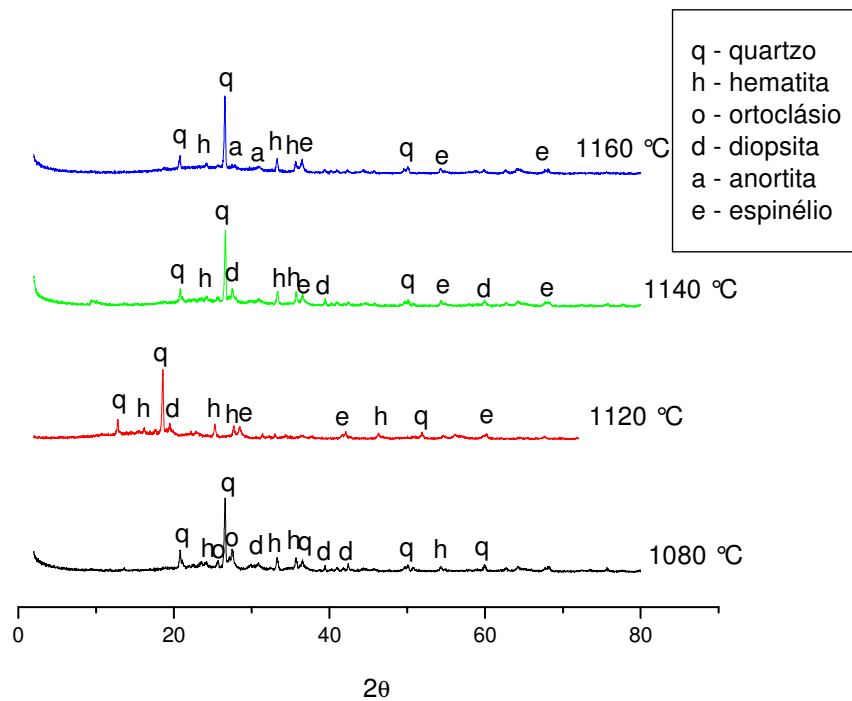


Figura 4.60: Difratomogramas das amostras da formulação D4 queimadas em laboratório.

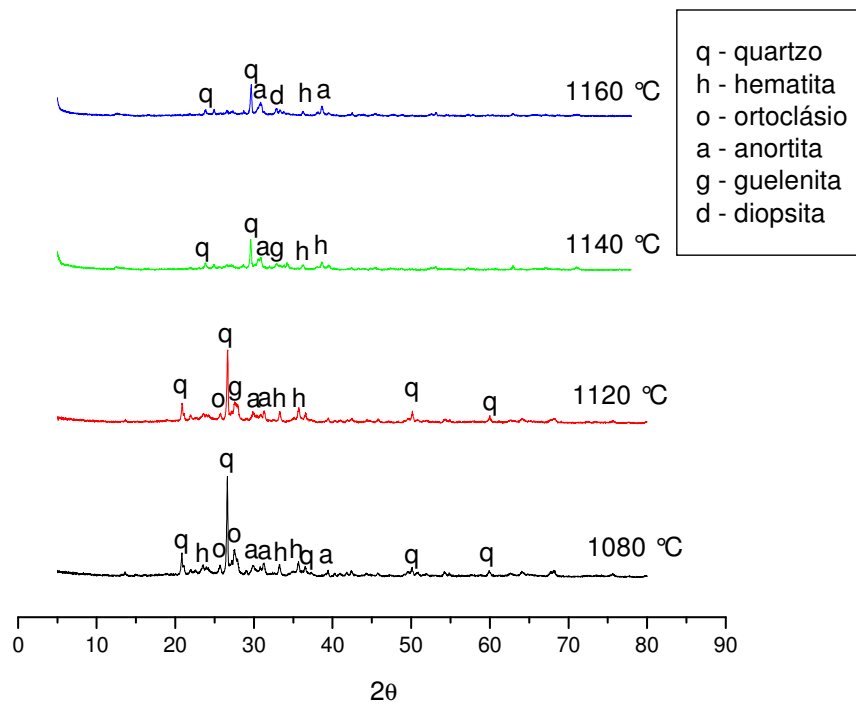


Figura 4.61: Difratomogramas das amostras da formulação C16 queimadas em laboratório.

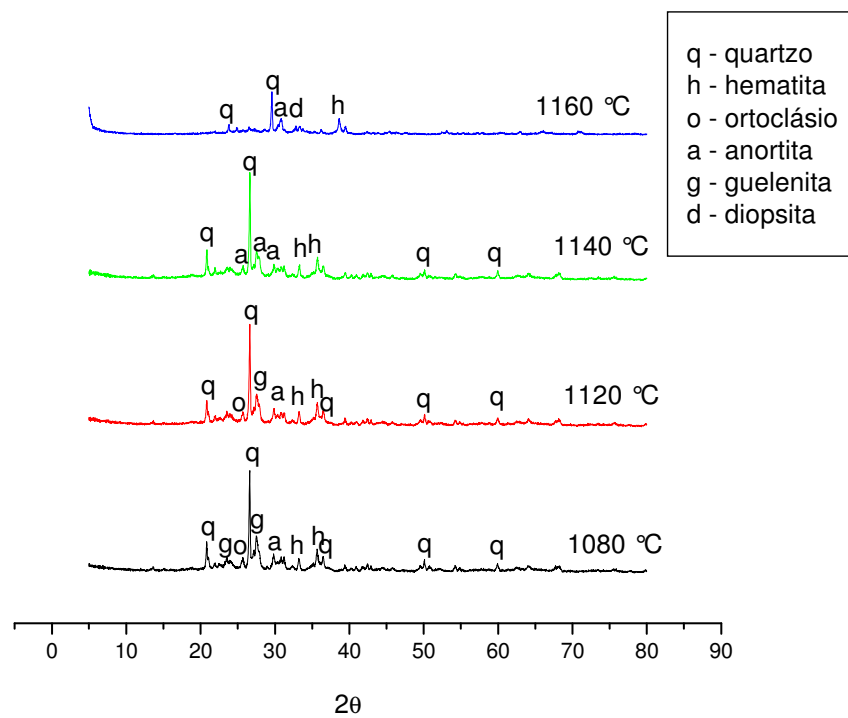


Figura 4.62: Difratomogramas das amostras da formulação D16 queimadas em laboratório.

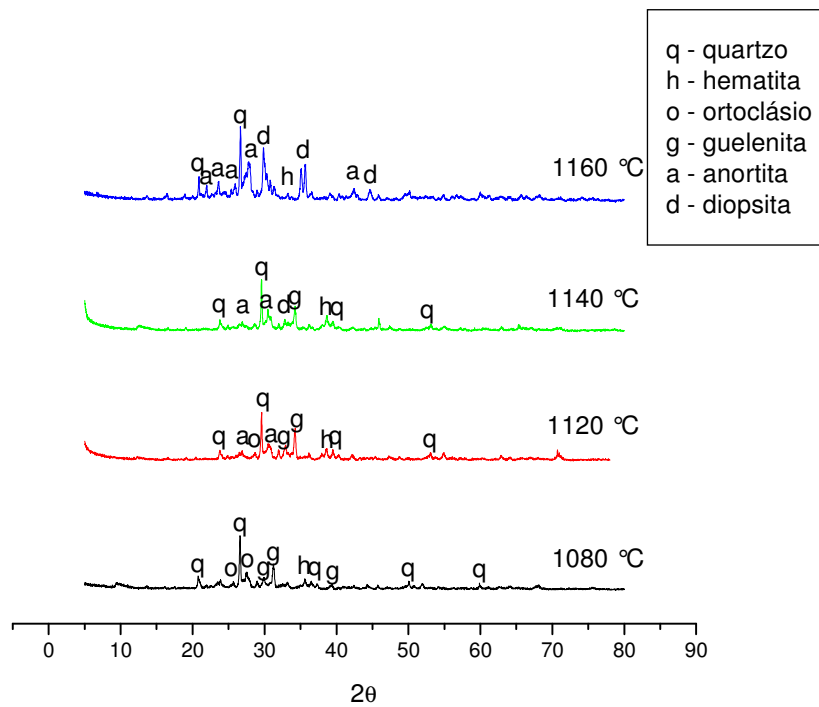


Figura 4.63: Difratomogramas das amostras da formulação C32 queimadas em laboratório.

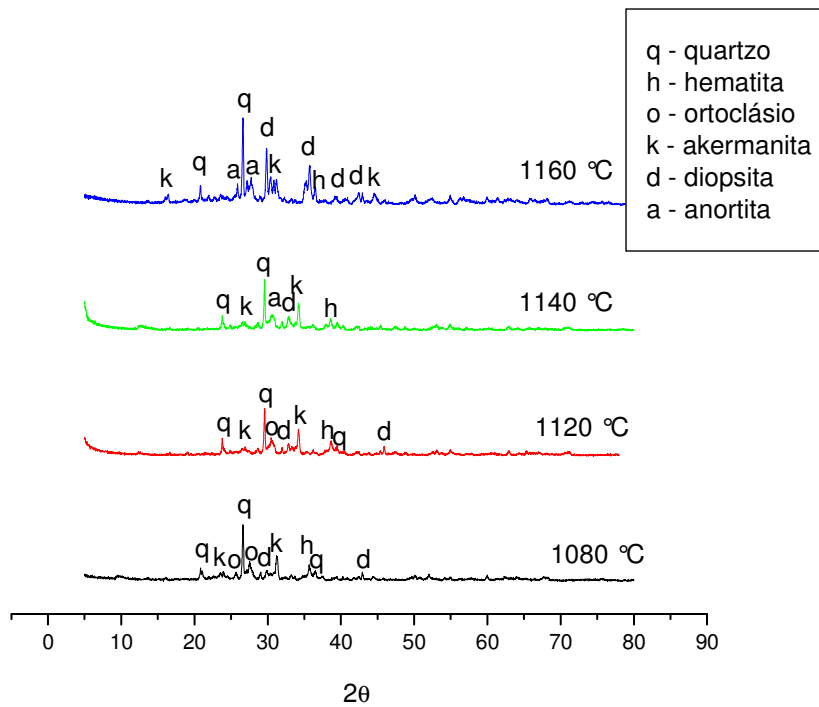


Figura 4.64: Difratomogramas das amostras da formulação D32 queimadas em laboratório.

Como se pode observar nas composições com carbonatos, foram identificados picos de fases cristalinas à base de cálcio e magnésio como a anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), diopsita [ $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_8$ ], guelenita [ $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ ] e aquermatita [ $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ]. Com a decomposição dos carbonatos, o CaO e o MgO livres reagem com a sílica e alumina provenientes da fase amorfa formada a partir da decomposição dos argilominerais, formando estes silicatos e aluminossilicatos de cálcio e magnésio. Estas fases é que determinaram as diferenças verificadas nas propriedades tecnológicas dos materiais com carbonatos comparados aos da massa de referência. Além disso, a presença dos carbonatos na massa industrial alterou o curso das reações que aconteceram em altas temperaturas. O ferro presente na massa industrial, também tende a combinar com os óxidos de cálcio e magnésio formando silicatos duplos, porém não foram identificados picos referentes a estes tipos de fase cristalina.

Assim como foi verificado com a MI, o quartzo e a hematita foram identificados em todas as composições e em todas as temperaturas de queima. O ortoclásio foi identificado somente a 1080 °C nas composições com 4% de teor de carbonatos, enquanto nas composições com teor de 16% e 32%, foram identificados seus picos característicos até a temperatura de 1120 °C. Isto indica que os carbonatos dificultaram a fusão do feldspato potássico, interferindo nas reações de formação de fase líquida, o que justifica o retardamento da densificação das amostras com maior teor de carbonatos. Nas composições C4 e D4 ocorreu a formação do espinélio, enquanto nas composições com maior teor de carbonatos (16% e 32%), não aconteceu. Com o aumento da participação dos carbonatos, ocorre o aumento natural dos óxidos de cálcio e magnésio, concomitantemente ocorre a redução da sílica e alumina proveniente da decomposição dos argilominerais. Desta forma a sílica e alumina (reduzidas) que formariam o espinélio, irão combinar com os óxidos alcalinos terrosos para formar as fases cristalinas à base de cálcio e magnésio, fases estas que também conferem ao corpo cerâmico uma maior resistência mecânica. Assim pode-se justificar o aumento considerável da resistência mecânica dos corpos de prova com maior teor de carbonatos queimados a 1160 °C, devido a formação de grande quantidade de compostos de cálcio e magnésio nesta temperatura de queima. Esta formação pode ser verificada nos difratogramas de queima das composições com maior teor de carbonatos (Figuras 4.63 e 4.64), com o aumento da temperatura ocorre o aumento da intensidade dos picos característicos das fases

cristalinas à base dos óxidos alcalinos terrosos. Assim fica evidenciado que os álcalis terrosos tendem a formar mais fases cristalinas ao invés de fase líquida. A presença do espinélio e das fases à base de cálcio e magnésio nas amostras das composições com menor teor de carbonatos, pode justificar o melhor desempenho da TRF nas temperaturas mais altas em relação a MI, que apresentou apenas o espinélio.

Por fim é observado que as formulações com calcita e dolomita e diferentes teores de carbonatos apresentaram diferentes formações dos compostos de cálcio e magnésio com a evolução da queima. Segundo SEGURA, 1995, isto ocorre por que com a modificação da formulação e temperatura de queima, ocorre a mudança no ponto de equilíbrio termodinâmico, que favorece a formação de determinada fase cristalina. Isto pode ser confirmado como, por exemplo, na formulação C4. A 1080 °C a fase presente é a diopsita, com aumento da temperatura ocorre a formação a anortita e a diminuição da diopsita até não ser identificada a 1160 °C.

A Figura 4.65 apresenta os difratogramas das amostras das formulações MI, C16 e D16 queimadas na indústria piauiense:

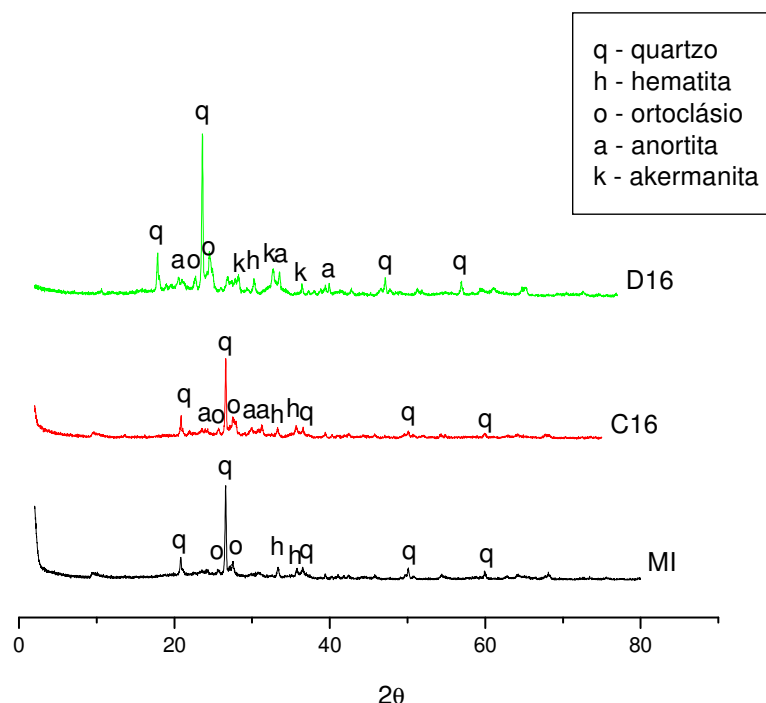


Figura 4.65: Difratogramas das amostras das formulações MI, C16 e D16 queimadas na indústria a 1140 °C.

As fases identificadas nas amostras da MI queimada na indústria a 1140 °C foram as mesmas verificadas na queima de 1080 °C (quartzo, hematita e ortoclásio), diferenciando dos resultados obtidos na queima de laboratório a 1140 °C, que já não mais apresentou ortoclásio e formou o espinélio. Isto justifica porque os resultados dos ensaios tecnológicos da queima industrial ficaram bem próximos dos resultados obtidos da queima em laboratório a 1080 °C ao invés da queima a 1140 °C. O ciclo de queima adotado na indústria influenciou de forma direta nas transformações de fases, ou seja, a queima mais rápida não permitiu que se completassem as reações que gerariam as mesmas fases identificadas na queima em laboratório a 1140 °C. Além disso, o forno de laboratório proporciona um melhor controle interno, principalmente na distribuição mais homogênea da temperatura no interior do forno.

Em relação as composições com carbonatos, a formulação C16 apresentou no difratograma de raios X da queima industrial picos característicos do quartzo, hematita, ortoclásio e anortita, enquanto na queima de laboratório (1140 °C), não apresentou mais o ortoclásio, e sim guelenita. A formulação D16 apresentou na queima industrial as mesmas fases verificadas na formulação C16 mais a fase aquerematita, enquanto na queima de laboratório (1140 °C) não apresentou arquematita e possibilitou a fusão total do ortoclásio, não mais identificado no difratograma desta queima. Apesar das duas queimas (indústria e laboratório a 1140 °C) diferenciarem no ciclo de queima e no ambiente interno do forno, acarretando em diferenças na formação das fases cristalinas, os resultados tecnológicos mostraram que as composições com maior teor de carbonatos obtiveram resultados parecidos. Estes resultados tecnológicos também ficaram próximos em um amplo intervalo de temperatura de queima (1080 – 1140 °C). Isto se deve exclusivamente a maior presença dos óxidos alcalinos terrosos, que modificam a cinética das reações, retardam o processo de densificação e promovem a formação das fases cristalinas à base de cálcio e magnésio.

#### 4.3.11 Análise microestrutural (MEV)

A Figura 4.66 apresenta as micrografias da região obtida após o corte com disco diamantado da MI queimada em forno de laboratório (**a** e **b**) e em forno industrial (**c** e **d**) a 1140 °C com ampliações de 300 e 600 vezes.



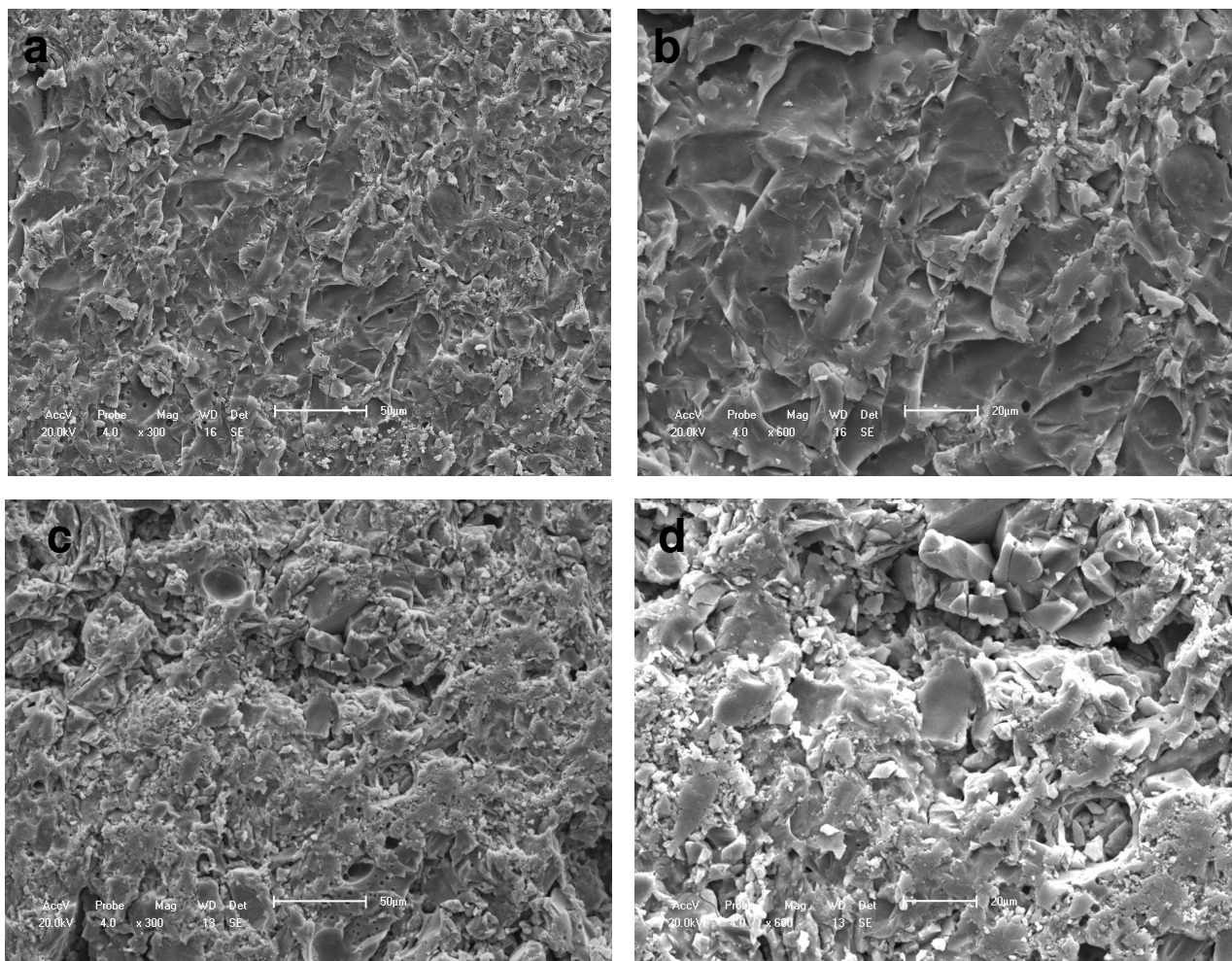


Figura 4.66: Micrografias obtidas por MEV da MI queimada em forno de laboratório e em forno industrial a 1140 °C.

As micrografias **a** e **b** mostram uma topografia característica de um corpo cerâmico com bom nível de sinterização, ou seja, uma estrutura lisa e bastante vitrificada, apresentando alguns poros isolados e de forma esférica que caracterizam a fase final de sinterização. Estes poros são decorrentes do aprisionamento dos gases liberados como a da hematita, a fase vítrea envolve todos os poros e os gases neles contidos não podem sair. Isto é mais uma evidência para justificar a expansão sofrida nos corpos de prova da MI queimados no laboratório na maior temperatura. Já a amostra da MI queimada em forno industrial sofreu uma sinterização menos acentuada, como mostra as micrografias **c** e **d**. A microestrutura apresenta uma topografia mais grosseira e rugosa, maior quantidade de poros com maior tamanho e de formas irregulares. Além disso, apresenta uma menor quantidade de fase vítrea formada. Estes resultados ratificam os resultados do DRX dos corpos de prova após

a queima e das propriedades de absorção de água e resistência mecânica, ou seja, a queima realizada na indústria não propiciou aos corpos cerâmicos da MI as transformações e a formação de fases como foi verificado na queima de laboratório na mesma temperatura, o que refletiu em uma sinterização menos pronunciada que proporcionou uma maior quantidade de poros e menor resistência mecânica.

A Figura 4.67 apresenta a micrografia da MI queimada na indústria ampliada 1500 vezes e a Figura 4.68 apresenta a análise química por EDS realizadas nos pontos A e B indicados na Figura 4.67:

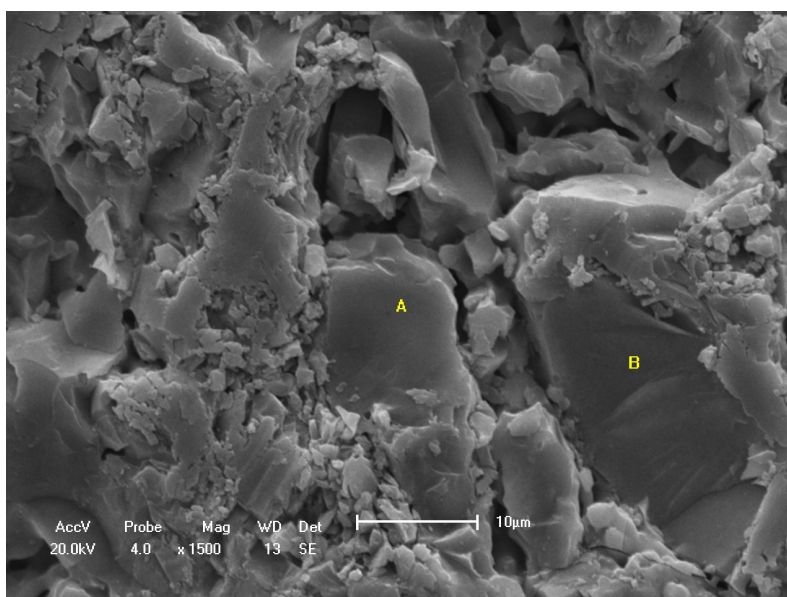


Figura 4.67: Micrografia obtida por MEV da MI queimada na indústria ampliada 1500 vezes.

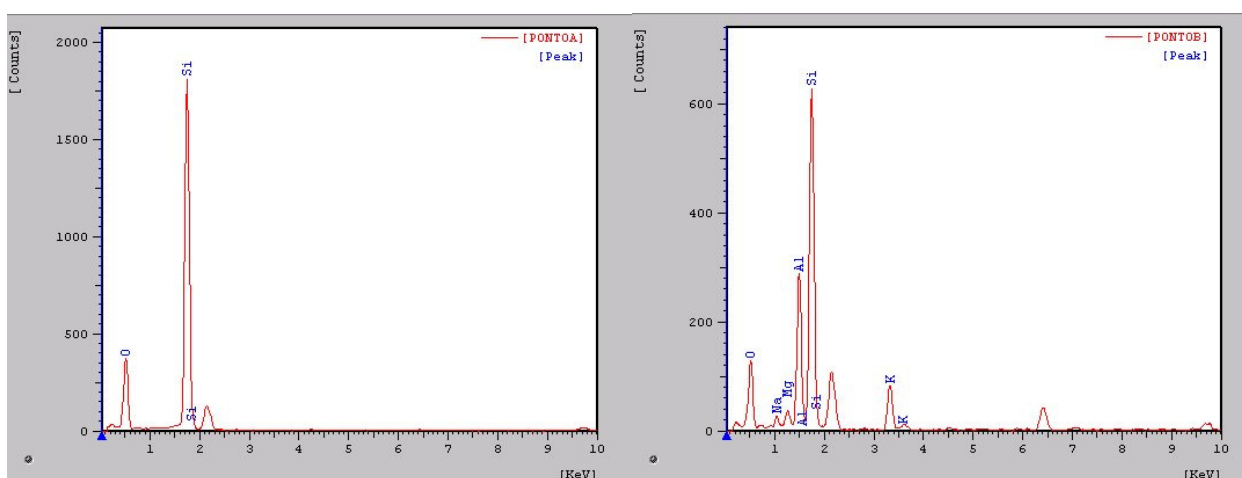


Figura 4.68: EDS do ponto A e do ponto B da Figura 4.69, respectivamente.

Os pontos A e B indicados na micrografia obtida com a amostra da MI queimada na indústria apresentam a composição básica do corpo cerâmico da massa industrial. O EDS realizado no ponto A indica que a região é rica em silício que corresponde ao quartzo remanescente identificado na análise mineralógica realizada nas amostras queimadas. No ponto B foi identificada uma grande quantidade de silício, seguido de alumínio e potássio. Isto indica que a região é composta por fase vítrea formada a partir dos componentes químicos básicos identificados na análise química da massa industrial.

A Figura 4.69 apresenta as micrografias obtidas por MEV das composições C16 e D16 queimadas em laboratório (CL e DL) e na indústria (CI e DI) a 1140 °C :

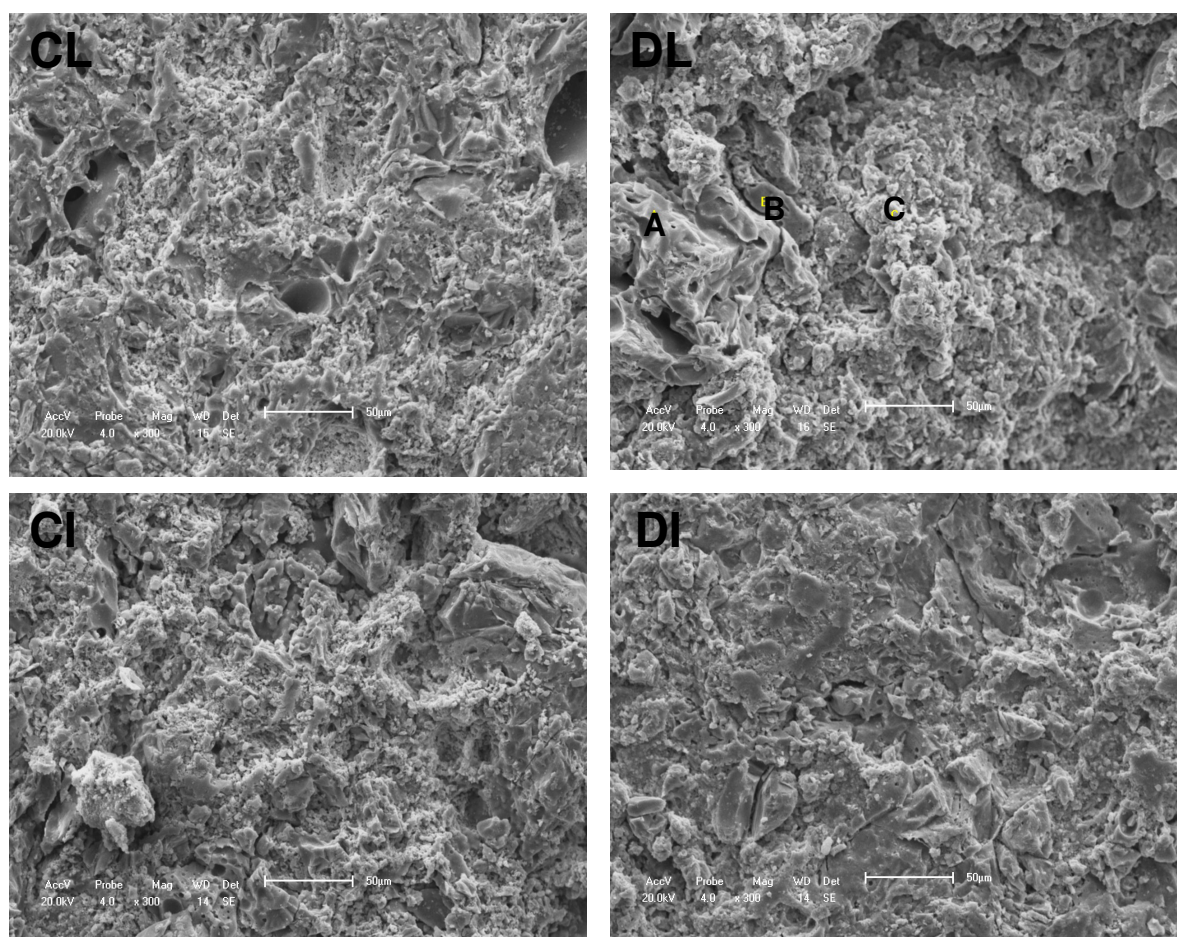


Figura 4.69: Micrografias obtidas por MEV das composições C16 e D16 queimadas em forno de laboratório e em forno industrial a 1140 °C.

De forma geral, pode-se observar que as microestruturas das composições C16 e D16 queimadas nos dois tipos de fornos à mesma temperatura apresentam topografias semelhantes e com as mesmas características verificadas na MI



queimada no forno industrial. Com isso, pode-se dizer que as composições com carbonatos avaliadas tiveram uma sinterização pouco efetiva independente da queima realizada. A microestrutura das composições com carbonatos cálcio e magnésio é resultado principalmente da decomposição e saída do  $\text{CO}_2$  e das reações dos óxidos alcalinos terrosos com os demais componentes da massa que tendem a formar novas fases cristalinas e inibe a formação de fase vítrea. Esta análise também corrobora com os resultados mineralógicos e as propriedades tecnológicas avaliados nas amostras das composições com maior teor de carbonato na massa, onde se verificou uma maior formação de fases cristalinas à base de cálcio e magnésio e os valores dos resultados físico-mecânico ficaram bem próximos em ambas as queimas para uma mesma concentração de carbonato na massa.

A Figura 4.70 apresenta os resultados da análise química feita por EDS nos pontos A, B e C localizados na micrografia DL da Figura 4.69. Também mostra a micrografia da região do ponto C ampliada:

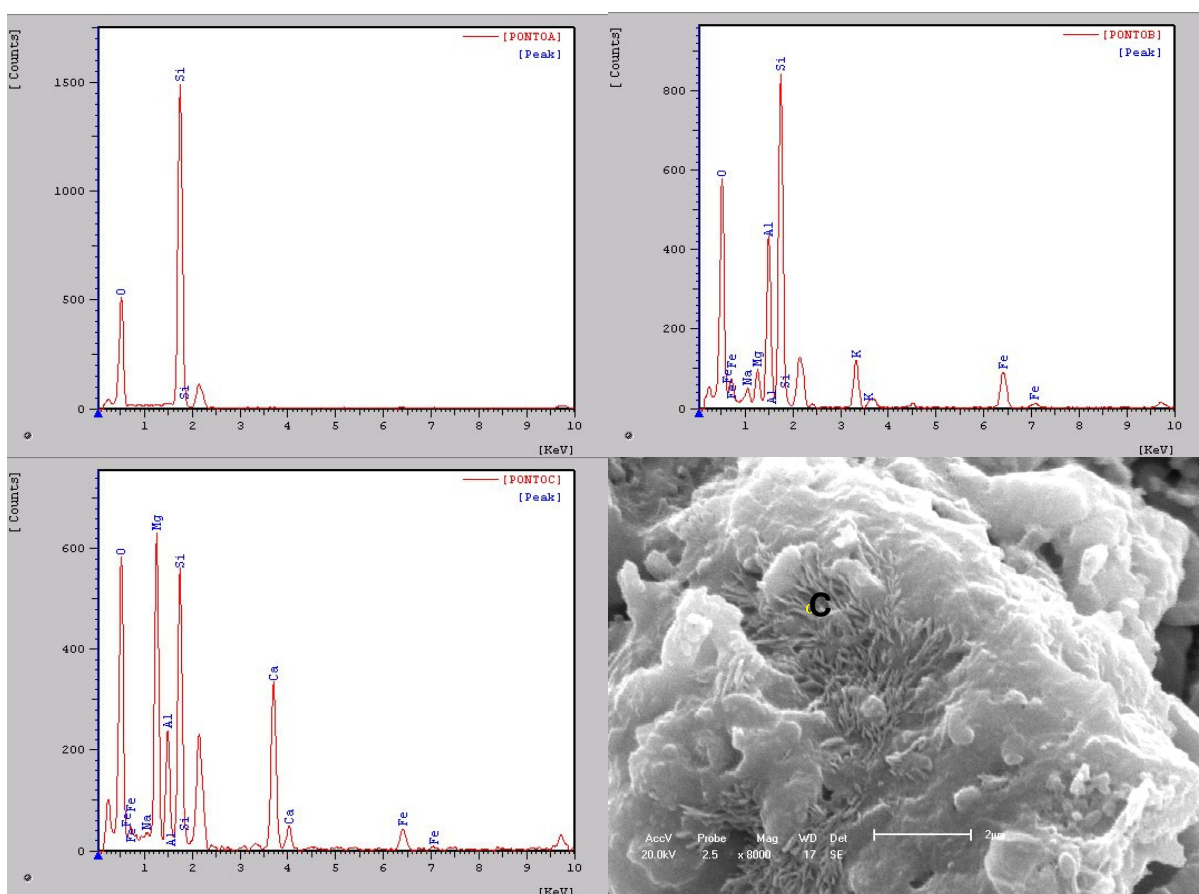


Figura 4.70: EDS dos pontos A, B e C da Figura 4.69 e micrografia da região do ponto C ampliada.

Conforme se observa, a região do ponto A é predominantemente rico em silício e na região do ponto B é composta majoritariamente por silício, alumínio, potássio e ferro. Como já foi observado anteriormente, estas composições estão associadas as composições químicas das fases cristalinas identificadas na massa industrial antes da queima. Enquanto isso, a região do ponto C há uma grande concentração de magnésio e cálcio, além de silício e alumínio. Também se pode observar na micrografia ampliada do ponto C que há a formação de cristais que podem está associados as fases cristalinas à base de cálcio e magnésio identificados no DRX de queima da formulação D16. Assim fica mais evidente que a presença dos carbonatos na massa industrial alterou o curso das reações e transformações durante a queima, proporcionando a formação de novas fases e dificultando a uma maior formação de fase vítrea e que, desta forma, alteraram as propriedades tecnológicas do produto final, como foi verificado nos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova.

## 5 CONCLUSÕES

- As matérias-primas apresentaram uma boa distribuição granulométrica que proporcionou um bom nível de empacotamento das partículas das formulações na fase de conformação e, conseqüentemente, uma boa resistência após secagem, o que é fundamental para que a peça suporte as demais etapas do processamento cerâmico. Também proporcionou uma melhor reatividade entre os componentes das massas.
- As análises química, mineralógica e térmica mostraram que a massa industrial é composta de argilas fundentes de queima vermelha com alto teor de argilomineral ilita, ou seja, são as argilas típicas aplicadas na fabricação de cerâmica de revestimento de base vermelha. O carbonato dolomítico apresentou um maior teor de pureza que o carbonato calcítico.
- A análise dilatométrica mostrou que com o incremento de ambos os carbonatos na massa, a densificação das amostras ocorreu em temperatura cada vez maior, chegando a expandir com as formulações com o teor 32% de carbonatos.
- Todas as massas compostas com os carbonatos tiveram um comportamento satisfatório nas etapas de processamento e nos ciclos térmicos adotados em laboratório e na indústria até a temperatura de 1140 °C, não apresentando defeitos que poderiam comprometer a estética ou a estrutura dos corpos cerâmicos. Com a queima na temperatura de 1160°C ocorreu o escurecimento das peças evidenciando a ocorrência de superqueima.
- A perda ao fogo das formulações variou de 4,2% a 16,2%, sendo que a medida que se aumentou a participação de carbonatos na massa, aumentou a perda ao fogo e as composições com dolomita foram as que obtiveram os maiores valores devido sua maior pureza.

- Os carbonatos se mostraram eficientes na melhoria da estabilidade dimensional das peças cerâmicas, obtendo-se, em alguns casos, valores de retração linear de queima recomendada para produção de revestimento poroso. Também se mostrou eficiente no aumento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos. As composições com 2% carbonatos superaram os valores da massa de referência a partir da queima à 1120 °C, a formulação C4, a partir de 1140°C, e as demais formulações, com exceção das composições C32 e D32, em 1160°C. Também se verificou uma maior resistência nas formulações C2, D2, C4 e C8 na queima realizada no forno industrial. Tudo isto se deve a formação de fases cristalinas a base dos álcalis terrosos presentes nos carbonatos, fases estas que promovem o retardamento da densificação e aumentam a resistência do corpo cerâmico.
- O tempo de queima e o ambiente interno dos fornos determinaram diferenças entre os resultados tecnológicos dos corpos cerâmicos queimados em forno de laboratório e no forno industrial a 1140°C. Porém, a proximidade entre os resultados das formulações com maior teor de carbonatos, mostrou que a maior presença dos óxidos alcalinos terrosos na massa promoveu uma maior formação de fases cristalinas a base de cálcio e magnésio e dificultou a formação de fase líquida em ambas as queimas.
- Foi possível obter com ambos os carbonatos peças cerâmicas que atendam as exigências recomendadas para produção de revestimento poroso.
- Os carbonatos piauienses mostraram-se viáveis como matérias-primas para aplicações em massa de cerâmica de revestimento.

**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Com base nos resultados desta pesquisa, utilizar outras concentrações de carbonatos de modo que possa otimizar as propriedades requeridas ao tipo de produto desejado;
- Fazer estudos da potencialidade de aplicação em cerâmica de revestimento de outras matérias-primas disponíveis no Estado do Piauí.



**REFERÊNCIAS**

ACCHAR, Wilson. Materiais Cerâmicos: Caracterização e Aplicações. Natal – RN: EDUFRN - Editora da UFRN, 2006.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: o preenchimento das cavidades do molde. Revista cerâmica, 5, 5 (2000) 23.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação. Cerâmica industrial, 5, 6 (2000), 14.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: descrição da etapa de prensagem. Revista cerâmica, 6, 3 (2001) 26.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C – 973 -88. Water absorption.

AMORÓS, J. L., NEGRE, F., BELDA, A. SÁNCHEZ, E. Acordo esmalte-suporte (I): a falta de acordo como causa do empenamento. Cerâmica industrial, 1, 4/5 (1996) 6.

ANDRADE, P. M., NETO, H. S. N., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Efeito da adição de fonolito na sinterização de argila caulínica. Cerâmica, vol 51, 320, São Paulo, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

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

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - < <http://www.anfacer.com.br> > acessado em março de 2008.

ARAÚJO, A. ROMACHELLI, J. C., MARTINS, M. F. Análise crítica do setor de revestimentos cerâmicos no Brasil. Parte II: crescimento da capacidade produtiva. Cerâmica industrial, 6, 5 (2001) 7.

ATKINS, P. w. Físico química – Fundamentos. São Paulo, Ed. LTC, 2003.

BAUER, R. J. F., RAGO, F. Expansão por umidade de placas cerâmicas para revestimento. Cerâmica industrial, 5, 3 (2000) 41.

BITTENCUORT, E. L., JÚNIOR, J. C. B., SILVESTRE, M. D. M. Metodologia experimental para desenvolvimento de uma formulação de revestimento poroso (classificação BIII) em processo de monoporosa através da programação linear. Cerâmica industrial, 6, 4 (2001) 35.

BORBA, C. D. G. RODRIGUES, J. B. N., OLIVEIRA, A. P. N. Estudo das matérias-primas fundentes. Cerâmica industrial, 1, 1 (1996) 34.

BORGERT, J. B. 1º workshop sobre revestimentos cerâmicos. A influência da queima na variação da tonalidade de revestimentos cerâmicos. Cerâmica industrial, 4, 1/6 ((1999) 47.

BRISTOT, V. M. Máquinas e equipamentos para cerâmica. Criciúma: Luana, 1996.

CEPRO – Fundação Centro de Pesquisas Econômicas e Sociais do Piauí. Diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do estado do Piauí. Teresina – PI: Fundação CEPRO, 2005.

CESTARI, J. C. P., VICENZI, J., BERGMANN, C. P. Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: considerações quanto aos mecanismos de sinterização. *Cerâmica industrial*, 12, 3 (2007) 27.

DEER, W. A. HOWIE, R. A., ZUSSMAN. An introduction to the rock – Forming Mineral. Logman Group Ltd, 340 – 355, London, 1995.

FABBRI, B., FIORI, C., RAVAGLIOLI, A. Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio, vol 3, Faenza Editrice, Faenza, Itália, 1989.

FERRARI, K. R., FIGUEIREDO, P. M., MACHADO, L. A. PASCHOAL, J. O. A. Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico. *Cerâmica industrial*, 5, 2 (2000) 53.

FUNCK, J. E. Designing the optimum firing curve for porcelains, *Am.Ceram.Soc.Bull.* 62, 6 (1982) 632.

HOTZA, D. Etimologia e uso em diferentes línguas de alguns termos técnicos empregados na fabricação de cerâmica tradicional. *Cerâmica industrial*, 12, 4 (2007) 17.

JORDÃO, M. A. P. Curso internacional de treinamento em grupo em tecnologia cerâmica, “cerâmica branca”. IPT/JICA, 05, 1995.

LOLLI, L., NASSETI, G. MARINO, L. F. B. A preparação a seco de massas cerâmicas. *Revista cerâmica*, 5, 2 (2000) 23.

MANFREDINI & SCHIANCHI do Brasil Ltda. Contribuição da preparação de massa a seco no desenvolvimento de novas tecnologias na indústria de cerâmica estrutural. *Cerâmica industrial*, 7, 6 (2002) 34.

MARINO, L. F. B. BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos parte I: introdução, aplicações e composição da massa. *Cerâmica industrial*, 3 1/2 (1998) 17.

MARTÍN, F. L. Processos produtivos em revestimentos cerâmicos: variáveis de processo e possíveis causas de defeitos. *Cerâmica industrial*, 9, 5/6 (2004) 7.

MELCHIADES, F. G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: parte I. *Cerâmica industrial*, 1, 4/5 (1996) 30.

MELCHIADES, F. G., SILVA, L. L., QUINTEIRO, E., ALBERS, A. P. F., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Alternativas para eliminar (ou reduzir) os furos no esmalte causados por partículas de calcário em revestimentos fabricados por via seca. *Cerâmica industrial*, 6 , 1 (2001) 7.

MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O. A calcimetria como ferramenta para o controle de “bitola” em massas de revestimentos cerâmicos fabricados por via seca. *Cerâmica industrial*, 11, 1 (2006) 7.

MOTTA, J. F. M., JÚNIOR, M. C., TANNO, L. C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: desafios do setor produtivo. *Cerâmica industrial*, 3, 4/6 ((1998) 30.

NORTON, Frederick H. *Introdução à Tecnologia Cerâmica*. Editora Edgars Blucher Ltda. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1973.

OLIVEIRA, A. P. N. Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. *Cerâmica industrial*, 3, 3 (1998) 34.

OLIVEIRA, A. P. N. MONTEDO, O. R. K., PIZETE, J., CASAGRANDE, M. Matérias primas empregadas na fabricação de tijolos e blocos de construção: características e influência sobre as propriedades do produto final. *Seção cerâmica estrutural*, 1998.

OLIVEIRA, A. P. N. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica industrial*, 5, 6 (2000) 37.

PINTO, M. F., SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Efeito do ciclo de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma massa vermelha para revestimento poroso. *Cerâmica*, 51 (2005) 225.

RIELLA, H. G., FRANJNDLICH, E. U., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. *Cerâmica industrial*, 7 3 (2002) 33.

RODRIGUES, A. M., PIANARO, S. A., BERG, E. A. T., SANTOS, A. H. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. *Cerâmica industrial*, 9, 1 (2004) 33.

SANCHEZ, E., GARCÍA, J., GINÉS, F., NEGRE, F. Aspectos a serem melhorados nas características e homogeneidade de argilas vermelhas empregadas na fabricação de placas cerâmicas. *Cerâmica industrial*, 1, 3 (1996) 13.

SANTOS, P. Souza, *Ciência e tecnologia de Argilas*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher LTDA, 1989.

SECRETARIA DE FAZENDA DO PIAUÍ. Núcleo de informações fazendárias. Disponível em < <http://www.sefaz.pi.gov.br> >. Acesso em março de 2008.

SEGURA, A. Monococción porosa. *Cerâmica*, n° 270, vol 61, 24, 1995.

SENAI. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Brasil, 2007. Disponível em: < <http://www.sbrt.ibict.br> >. Acessado em maio de 2008.

SILVEIRA, J., LEITE, J. P. Metodologia para formulação de massas cerâmicas usando a função perda de qualidade. *Cerâmica industrial*, 10, 5/6 (2005) 33.

SOARES, R. A. L. Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Formulação de massas de revestimento cerâmico poroso (BIII) com matérias-primas do norte fluminense. *Cerâmica industrial*, 11, 4 (2006) 29.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII). *Cerâmica*, 51 (2005) 70 - 76.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. Variação microestrutural durante sinterização de revestimento cerâmico poroso. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

SOUSA, S. J. G. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, PPGECM – CCT, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2003.

SOUZA, P. E. C., CHRISTOFOLETTI, M. M. T., CARVALHO, S. G. Proposta de controle de matéria-prima mineral utilizada na indústria de revestimento cerâmico. *Cerâmica industrial*, 5, 1 (2000) 51.

SOUZA, E. T. A., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F. Revestimento cerâmico com granito e argila caulínica. *Cerâmica*, vol. 50, 314, São Paulo, 2004.

VARELA, M. L. N. M. Desenvolvimento de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilomineral. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

VIEIRA, C. M. F., HOLANDA, J. N. F., PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, vol. 46, nº 297, São Paulo, 2000.

VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, vol. 49, n° 309, São Paulo, 2003.

VIEIRA, C. M. F., SOARES, J. B., SARDINHA, N. A. MONTEIRO, S. N. Revestimento cerâmico com argila caulínica e nefelina sienita. 51° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007.

VIVONA, D. Visão, desafios e novos rumos da cerâmica de revestimento. *Cerâmica industrial*, 5, 2 (2000) 17.

ZAUBERAS, R. T., BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para formulação de massas para produtos cerâmicos – Parte I. *Cerâmica industrial*, 9, 5/6 (2004) 30.

WESOLOWSKI, M. Thermal decomposition of talc: A re view. *Thermochimica acta* 78, 395 – 421, 1984.

WORRA, W. *Ceramic raw materials*, Pergamon Pres. 2° ed., 1982.

# 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](#)