Edilene de Souza Conceição

Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias- primas na formulação de porcelânicos

Dissertação Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre

Programa de Pós-Graduação do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**São Paulo
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

Conceição, Edilene de Souza

**Influência da distribuição granulométrica no
empacotamento de matérias-primas na formulação
de porcelânicos / E.S.C. São Paulo, 2011. 105 p.**

**Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da USP –
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.**

**1.Porcelana 2.Porcelanato 3. Granulometria 3.
Empacotamento.**

“As pessoas se convencem de que a sorte me ajudou, mas plantei cada semente que o meu coração desejou!” (Aldir Blanc)

Dedicada ao meu grande amigo Profº Idenésio Ramalho que, certamente do céu estará assistindo a este dia de glória. Saudades!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pela força, saúde física e mental e pela grandiosa oportunidade de realizar este sonho e à minha irmã Cida que sempre foi mais que uma mãe apoiando e incentivando-me em tudo quanto foi necessário no decorrer deste percurso.

Agradeço também ao meu orientador Douglas Gouvêa por confiar-me este trabalho, pelo apoio e incentivo; aos colegas do Laboratório Cerâmico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica que fizeram parte deste meu período de pesquisa em algum momento, ressaltando os técnicos Rubens e Lívio; aos colegas do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, com menção especial ao Prof. Henrique Kahn, Juliana Lívi Antoniassi e Edvaldo Pinto Braga; aos colegas do Departamento de Engenharia Civil, com menção especial aos colaboradores César Romano e Prof. Rafael Pileggi; aos amigos do colégio CETÉS e a minha sempre professora Ana Paula Margarido Menegazzo pelo exemplo e incentivo.

Resumo

Materiais complexos como porcelanas e porcelanatos tem suas propriedades maximizadas quando atingem altas densidades finais após a sinterização. Contudo, a sua formulação contém no mínimo quatro matérias-primas diferentes, sendo o caulim a maior parte, mas também contendo quartzo e feldspatos. A granulometria final da mistura é controlada por uma única etapa de moagem de todos os materiais misturados.

O objetivo deste trabalho foi obter combinações de diferentes granulometrias de ortoclásio, albita e quartzo com uma única granulometria de caulim através de cálculos de máximo empacotamento com o objetivo de alcançar a máxima densidade a cru, mantendo-se uma única composição química final. Os resultados mostraram que utilizando o conceito de empacotamento de partículas e otimizando a distribuição granulométrica foi possível obter corpos de prova com maiores densidades finais, menor retração final, além de reduzir a temperatura de queima, o que impacta diretamente no custo de produção.

Abstract

Complex materials such as porcelain and porcelain stoneware have maximized their properties when they reach high final densities after sintering. However, formulations contain at least four different raw materials, where the kaolin is the major constituent, but also quartz and feldspars. The final particle size of the mixture is controlled by a single step milling of all materials.

The attempt of this paper is to make different combinations of particles size distributions of orthoclase, albite and quartz with a single particle size of kaolin by calculation of maximum packing in order to achieve maximum density crude keeping same final chemical composition. The results showed that using the concept of particle packing and optimizing the particle size distribution was possible to obtain specimens with higher density end, the lower total shrinkage, in addition to reducing the firing temperature, which directly impacts the cost of production.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato [17].....	16
Figura 2: Fase inicial do polimento do porcelanato[12]	21
Figura 3: Fase seqüencial preparatória para o polimento[12].....	21
Figura 4: Etapa final do polimento: saída de uma politriz (a); cabeçote de abrasivos utilizados no polimento propriamente dito (b) [12]	22
Figura 5: Retificadores dos lados de peças[12]	22
Figura 6: Reações de transformações do quartzo[13]	30
Figura 7: Diagrama ternário para porcelânicos[37].....	32
Figura 8: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas [5,43]	34
Figura 9: Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas[5,44].....	37
Figura 10: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular[5,43]	38
Figura 11: Porosidade de uma mistura em função da composição entre partículas angulares e arredondadas[5,43]	39

Figura 12: Densidade de empacotamento máximo (77% agregados grossos) em função da relação entre os tamanhos das partículas para misturas bimodais de partículas minerais irregulares[5,43]40

Figura 13: Representação esquemática das formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) partícula com poro interno fechado; (c) partícula com poros abertos[5,43]41

Figura 14: Representação esquemática ilustrativa da baixa densidade de empacotamento devido ao efeito de parede do recipiente e o equivalente resultado obtido pelos agregados grosseiros no concreto[5,43]43

Figura 15: Representação esquemática do conceito de distância média de separação entre partículas (D): (a) partículas em contato sem nenhum fluido, ou com o mesmo preenchendo exatamente o vazio entre estas; (b) partículas distanciadas pelo fluido[5]47

Figura 16: Distribuição granulométrica contínua de máxima densidade de empacotamento segundo o modelo de furnas[5] [43]49

Figura 17: Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen[5,43], para diferentes valores de q.....51

Figura 18: Distribuição granulométrica segundo o modelo de Alfred[5].....53

Figura 19: Demonstração da redução da eficiência da moagem ao longo do processo de moagem[57]55

Figura 20: Colisão esfera-pó-esfera durante a moagem de alta energia[57].
.....56

Figura 21: Moinho de bolas tamanho industrial utilizado para moagem de alta energia (esquerda) e moinho de bancada tipo planetário também para moagem de alta energia (a), esquema de moagem em moinho planetário (b)[57]

.....57

Figura 22: Componentes do equipamento para espectrofotometria por fluorescência de raios X[60]63

Figura 23: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA [60]65

Figura 24: Sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$ 72

Figura 25: DTA das diferentes combinações de feldspato sódico: potássico75

Figura 26: Valores de área de superfície específica das matérias-primas durante a moagem.76

Figura 27: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato sódico em diferentes tempos de moagem77

Figura 28: Curvas de distribuição granulométrica do Quartzo em diferentes tempos de moagem.....78

Figura 29: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato potássico em diferentes tempos de moagem78

Figura 30: Curvas de distribuição granulométrica do Caulim.....79

Figura 31: Curvas de distribuição granulométrica das composições estudadas.....80

Figura 32: Distribuição química granulométrica para o óxido de Silício.....82

Figura 33: Distribuição química granulométrica para o óxido de potássio..	82
Figura 34: Distribuição química granulométrica para o óxido de sódio.....	83
Figura 35: Distribuição química granulométrica para o óxido de alumínio..	85
Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura por BSE (acima) e mapeamento por EDS (abaixo) das massas STD e M1 não moída.....	87
Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura por BSE (abaixo) e mapeamento por EDS (acima) das massas M1A, M1B, M1C, M1D e M1E	89
Figura 38: Curva do espectro colorimétrico dentro da região do visível	91
Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura por BSE (à direita) e mapeamento por EDS (à esquerda).....	96

Lista de Tabelas

Tabela I: Composições típicas de Porcelanato[12].....	24
Tabela II: Óxidos metálicos calcinados[12].....	25
Tabela III: Matérias Primas e respectivas procedências.....	64
Tabela IV: Composição química das matérias-primas determinada por XRF (% de óxidos)	74
Tabela V: Densidade real das matérias-primas utilizadas	77
Tabela VI: Composições estudadas	80
Tabela VII: Dados de caracterização física das composições estudadas...	81
Tabela VIII: Composição percentual e propriedades físicas da massa M1E x M1C	86
Tabela IX: Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ das massa estudada x massa super branca comercial:.....	90
Tabela X: Composição percentual e propriedades físicas da massa M1F x M1C.....	95

Sumário

1	Introdução.....	12
2	Revisão Bibliográfica.....	14
2.1	O Produto Grês Porcelanato.....	14
2.2	Processo de Produção.....	15
2.3	Formulação.....	24
2.4	Matérias-primas.....	25
2.4.1	Sistema Triaxial.....	31
2.5	Empacotamento de Partículas.....	33
2.5.1	Efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento de partículas	33
2.5.1.1	Terminologia.....	34
2.5.1.2	Fatores que afetam o empacotamento de partículas[5-6].....	36
2.5.1.2.1	Morfologia, porosidade e densidade das partículas.....	37
2.5.1.2.2	Efeito de parede.....	42
2.5.1.2.3	Técnica de compactação.....	43
2.5.1.2.4	Estado de dispersão das partículas.....	45
2.5.1.2.5	O modelo de IPS (Interparticle Space).....	46
2.5.1.3	Modelos de empacotamento de partículas.....	48
2.5.1.3.1	Modelo de Furnas: abordagem discreta.....	48
2.5.1.3.2	Modelo de Andreasen: abordagem contínua.....	50
2.5.1.3.3	Modelo de Alfred.....	52
2.6	Teoria de moagem.....	54
2.7	Processo de sinterização.....	57
3	Objetivos.....	61
4	Materiais e métodos.....	62
4.1	Seleção das matérias-primas.....	62
4.1.1	Espectrofotometria por Fluorescência de raios-X.....	62
4.2	Determinação da proporção de feldspatos.....	64
4.2.1	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	65
4.3	Obtenção das diferentes faixas granulométricas.....	66
4.3.1	Difração laser ou espalhamento de luz laser de baixo ângulo.....	67
4.3.2	Análise de área superficial segundo BET (Brunauer, Emmet e Teller)[62]...	67

4.4	Determinação das composições.....	68
4.5	Preparação das massas.....	69
4.6	Confecção dos corpos de prova.....	70
4.7	Análise e caracterização física dos corpos de prova queimados.....	71
5	Resultados e Discussões.....	73
6	Conclusões.....	92
7	Avanços e Novos Estudos.....	94
8	Trabalhos futuros.....	97
9	Referências Bibliográficas.....	98

1 Introdução

Porcelanato é um produto de alto desempenho cujo mercado tem se expandido muito, tanto no Brasil como no exterior, devido não somente às suas características estéticas, mas também por sua excelente resposta técnica na construção civil[1-2]. Embora sua composição seja próxima às porcelanas e os ciclos e temperaturas de sinterização no processo de fabricação sejam consideravelmente diferentes, pode-se dizer que suas propriedades são muito similares[3-4].

Muitas destas propriedades estão diretamente ligadas ao empacotamento das partículas que constituem estes produtos no estado cru, sendo que o empacotamento ideal de partículas é aquele em que, em torno das partículas específicas, há condições de similaridade e onde vazios maiores sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios são novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente[5-7].

A grande maioria dos trabalhos na literatura enfoca o empacotamento das partículas do pó atomizado, sem levar em consideração a distribuição do tamanho de partículas obtida durante o processo de mistura e moagem das matérias-primas[8], sendo que estudos têm comprovado ser este último o ponto crucial da máxima compactação do material prensado e da microestrutura desenvolvida durante a sinterização[7-9].

Hoje, a grande maioria dos fabricantes de cerâmica realiza a moagem em uma única etapa onde todas as matérias-primas plásticas e não plásticas são misturadas e cominuídas em conjunto, o que geralmente acarreta super-moagem

de materiais finos e menos dúcteis (argilas e caulins) e sub-moagem de materiais mais grosseiros e duros (feldspatos e quartzos)[10].

Com base nos pontos citados, este trabalho propõe estudar a influência de diferentes distribuições granulométricas de partículas para uma massa porcelânica, mantendo-se fixa a composição química e utilizando a distribuição química/granulométrica como ferramenta auxiliar para explicar variações na sinterização.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O Produto Grês Porcelanato

No mundo contemporâneo, a história da cerâmica já é dividida em diversas fases. Dentre estas, pode-se destacar o desenvolvimento do porcelanato como o estado mais bem desenvolvido, e tecnologicamente mais moderno, no ramo de revestimentos cerâmicos [2,11].

O nome "grês porcelanato" deriva de:

- "grês": denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma fase vítrea predominante;
- "porcelanato": termo que se refere às características técnicas do produto que lembram aquelas da porcelana[12].

O desenvolvimento do grês porcelanato possibilitou a expansão do uso de materiais cerâmicos para locais de domínio de pedras naturais, os quais possuem uma resistência à abrasão mais elevada do que os produtos cerâmicos esmaltados[2].

De acordo com a Norma ISO 13006/NBR 13818, o grês porcelanato é classificado como revestimento cerâmico para piso e parede tipo Bla, ou seja, produzido por prensagem e com valor de absorção de água $\leq 0,5\%$ (medido de acordo com o procedimento de ensaio descrito na Norma NBR 10545).

Recentemente (19.02.07), foi publicada a ABNT NBR 15463, a primeira norma específica para porcelanato do mundo. Destaca-se nesta norma, a definição do produto "porcelanato" a partir do parâmetro de absorção de água

como: porcelanato técnico (polido ou não) produtos com absorção de água $\leq 0,1\%$ e porcelanato esmaltado produtos com absorção de água $\leq 0,5\%$.

2.2 Processo de Produção

A manufatura do porcelanato requer alta qualidade das matérias-primas e um processo de produção com técnicas controladas[13-15].

Sendo o processo de fabricação do porcelanato muito tecnológico, este permite: que a prensagem de produtos seja realizado a pressões mais elevadas, obtendo-se peças de grandes dimensões, e técnicas inovadoras de decorações e queima em temperaturas mais altas[4,12,16].

As principais alterações do processo de produção do porcelanato, comparadas ao processo monoqueima convencional foram: formulação, coloração da barbotina, mistura de pós atomizados coloridos, distribuição de pós coloridos durante a prensagem, aplicação de soluções cromóforas para decoração de produtos, utilização de pressões maiores na compactação de pós, utilização de temperaturas de queimas mais elevadas e inclusão da etapa de retífica e polimento dos produtos [11-12].

A figura 1 a seguir exemplifica um fluxograma típico da produção de porcelanato.

Figura 1: Representação esquemática do processo de fabricação do grês porcelanato [17]

Seguindo este fluxograma destaca-se a moagem como uma etapa crítica do processo, onde o controle sobre a granulometria deve ser tal, que garanta as condições de compactação e características do produto pós-queima. Dada a importância, esta etapa será discutida com mais detalhes posteriormente.

As condições de operação de atomizadores para a obtenção de grânulos atomizados de alta qualidade têm sido extensivamente analisadas na literatura[18-19]. Pós densos de alto fluxo e grânulos deformáveis são necessários para produzir placas prensadas de porcelanatos com microestrutura adequada e sem defeitos associados com a operação de prensagem. García-Ten e colaboradores[18] mostraram que a morfologia dos grânulos está diretamente relacionada às características da suspensão, isto é, densidade, viscosidade e teor de sólidos da barbotina.

Assim, a presença de um vazio interior nos grânulos pode ser minimizada ou eliminada por pequenas adições de dispersantes às suspensões, aumentando assim o teor de sólidos, ou minimizando a fração de partículas coloidais da suspensão. Grânulos ocos gerados na atomização dão origem a peças com grandes poros após queima ($> 100 \mu\text{m}$), o que indica que esses grânulos não foram totalmente deformados durante o processo de prensagem e que os vazios neles contidos permaneceram após a sinterização. Estes grandes poros remanescentes podem facilmente gerar defeitos na microestrutura do porcelanato, em especial, deteriorando a qualidade da superfície polida[11,18].

Variações no tamanho e umidade do grânulo atomizado também significam variações na tonalidade do produto acabado. O controle da distribuição granulométrica e do tamanho médio de partículas deve ser realizado com

freqüência para comprovar o funcionamento adequado do atomizador, assim como a freqüência de substituição dos bicos do mesmo[18].

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. A pressão específica de compactação em geral, varia de 400 a 600 kgf/cm² (39 a 59 MPa), requerendo para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade superior a 5.000 toneladas, o que possibilita um grande número de formatos na conformação. A variação da densidade no corpo prensado deverá ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade[20].

As técnicas utilizadas para decoração dos porcelanatos variam em conformidade com a tipologia do produto, seja ele esmaltado ou não. Para produtos não esmaltados, existem basicamente três diferentes técnicas de decoração: a mistura de pós coloridos, o sistema de duplo carregamento de pós coloridos e a aplicação de sais solúveis de íons cromóforos[12].

Nos casos de confecção de produtos decorados com sais solúveis, a temperatura da peça deve ser rigorosamente controlada de forma a garantir uma penetração de 1,5 a 2,0 mm. Os produtos decorados são críticos, pois o desvio na planaridade das peças deverá ser mínimo, já que no processo de polimento a camada removida deverá ser uniforme para evitar diferenças de tonalidade[20-21].

É na etapa da queima que o processo de densificação via fase líquida ocorre reduzindo a porosidade das peças. O controle da quantidade e viscosidade da fase líquida é fundamental para se manter as condições de retração linear,

porosidade e absorção de água[22]. Etapas da sinterização serão discutidas posteriormente.

O ciclo de queima pode variar de 40 a 90 minutos em função do tamanho e espessura das peças. A temperatura de queima também pode variar de 1190 a 1230° C, dependendo das características da composição, grau de moagem da massa e grau de compactação das peças[4,12]. Quando a massa contém agentes colorantes negros, que favorecem a fundência, a queima pode ser feita em temperaturas inferiores a 1190°C. Já composições de produtos super brancos, que contém aditivos refratários (silicato de zircônio e alumina), a temperatura de queima geralmente é mais alta[12]. A temperatura ideal de queima é aquela na qual não há porosidade aparente e a porosidade fechada ainda não começou a aumentar[23].

O ciclo de queima prevê uma permanência do produto na zona de temperatura máxima durante cerca de 5 a 7 minutos. O alto grau de sinterização e de gresificação possibilita obter produtos com densidades aparente após queima entre 2,30 e 2,50 g/cm³[12].

Após a queima, o grês porcelanato passa por uma etapa inovadora na produção de revestimentos cerâmicos: o polimento. É durante o polimento que o material adquire o brilho que é uma característica estética almejada pelos consumidores[24].

O processo de polimento consiste em um equipamento dotado de várias cabeças polidoras compostas de materiais abrasivos em alta rotação e velocidade controlada que, em contato com as peças e em presença de água, executam o polimento. À medida em que a peça avança pela esteira da máquina, esta vai

sendo submetida a abrasivos que apresentam gradativamente uma granulometria mais fina, até conseguir-se o resultado desejado (brilho). Uma velocidade média de avanço das peças cerâmicas na linha de polimento é de cerca de 8m/min, podendo ser maior ou menor em função do formato e método de escolha adotado para as placas cerâmicas no final da linha[12].

O controle da microestrutura do produto, principalmente no que se refere ao tamanho, formato e ligação dos poros é fundamental para maximizar as características do produto final[24-26].

O processo de polimento inicia-se com a retífica e calibração da superfície do produto. Esta etapa efetua um desgaste acentuado da peça e tem como objetivo corrigir as imperfeições de planaridade das peças, além de uniformizar a espessura final do produto. A operação se dá com as placas cerâmicas em movimento, transportadas por correias multi-lonas, que deslizam sobre um banco retificado, perfeitamente plano. A calibração ocorre mediante a ação tangencial e descontínua gerada por uma série de rolos abrasivos com espirais diamantadas, dispostas transversalmente à direção do avanço do material, conforme figura 2[12,17].

Figura 2: Fase inicial do polimento do porcelanato[12]

O próximo passo é responsável por preparar a peça para o polimento propriamente dito. Trata-se de um equipamento com um sistema rotativo, de elevada velocidade, contendo 6 a 8 abrasivos à base de SiC, conforme figura 3.

Figura 3: Fase seqüencial preparatória para o polimento[12]

Esta etapa visa reduzir as fissuras que foram geradas na fase inicial de nivelamento, deixando a peça totalmente lisa[12,17].

A etapa seguinte é o polimento propriamente dito. Na peça não existem mais riscos e a mesma começa a receber o brilho (figura 4).

Figura 4: Etapa final do polimento: saída de uma politriz (a); cabeçote de abrasivos utilizados no polimento propriamente dito (b) [12]

Após o polimento, é feita a retificação dos lados do produto visando a eliminação de rebarbas e ajustes da ortogonalidade das peças (figura 5).

Figura 5: Retificadores dos lados de peças[12]

A pureza das matérias-primas utilizadas na fabricação dos abrasivos é de fundamental importância para a qualidade dos mesmos e também para um polimento de qualidade[12].

Outro elemento importante para um bom polimento é a água, sua qualidade e quantidade utilizada. Como a quantidade utilizada em uma unidade de polimento é muito elevada (cerca de 4000 L/dia)[17], existe a necessidade de recirculação em circuito fechado para reaproveitamento.

Com este procedimento, torna-se necessário um tratamento químico/físico na água para posterior decantação dos resíduos do polimento e filtro-prensagem. A água é distribuída na máquina em cada cabeça polidora e tem a função principal de diminuir o atrito entre os abrasivos e a peça, refrigerando o local e retirar os resíduos gerados que poderiam ficar sobre as peças, causando riscos e arranhões[17].

Se durante a queima ocorrer desvios de planaridade e ortogonalidade, a etapa de polimento poderá ser comprometida, visto que diferenças de tonalidade poderão surgir entre os vértices/bordas e o centro das peças[20].

Como porcelanatos polidos são muito suscetíveis à manchas[11,24-26], as empresas fabricantes de porcelanato já estão realizando tratamentos superficiais para amenizar este problema. Esta proteção anti-manchas consiste na aplicação de produtos que facilitam a remoção de manchas, os chamados impermeabilizantes. Também já existem no mercado produtos de limpeza específicos para porcelanatos.

2.3 Formulação

O grês porcelanato pode ser formulado com critérios de composição muito semelhantes aos das porcelanas: mistura de areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e caulins[13,27]. A tabela 1 apresenta formulações típicas de grês porcelanato em duas situações de processamento: ciclo tradicional (cerca de 1200 °C e ciclo de 40-50 horas) e ciclo rápido (1200-1230 °C com ciclos de 40-90 minutos). A composição do ciclo tradicional gera um produto contendo maior quantidade de mulita e a composição de ciclo mais rápido gera um produto com maior grau de vitrificação[4,12].

Tabela I: Composições típicas de Porcelanato[12]

Matérias-Primas	Ciclo Tradicional	Ciclo Rápido
Caulim	35-45	12-18
Argila Plástica	12-18	27-32
Feldspato	27-32	42-48
Quartzo	12-18	5-10
Talco	-	0-3

Na produção de peças decoradas com sais solúveis é necessário utilizar bases muito brancas para realçar a intensidade e tonalidade cromática. Neste sentido busca-se a seleção de matérias-primas com baixíssimos teores de ferro e titânio[4,14-15]. Além destes cuidados na seleção, pode se fazer adições de matérias-primas tais como: silicato de zircônio, alumina e óxido de zinco para incrementar o grau de alvura da massa base. Tais matérias-primas apresentam características de refratariedade, e são geralmente introduzidas na formulação como substitutos parciais do quartzo[3,28].

Dependendo do método de decoração poderão ser utilizados diferentes componentes colorantes. Os óxidos metálicos comumente utilizados na decoração são: o Fe_2O_3 , o qual fornece tonalidade rosa escuro, porém pode gerar porosidade na massa; o CoO , o qual fornece tonalidade azul, porém o custo é muito elevado; e o Cr_2O_3 , o qual fornece tonalidade verde[12].

A tabela II apresenta as composições de óxidos metálicos calcinados e as respectivas cores obtidas.

Tabela II: Óxidos metálicos calcinados[12]

Cores	Composição
Gelo	ZrO/ZrO ₂ - Praseodímio
Ocre	Cromo- Antimônio-Titânio com estrutura do rutilo - (Ti,Cr,Sb)O ₂
Marrom	Cromo-Tungstênio-Titânio com estrutura do rutilo - (Ti, Cr, W)O ₂
Rosa	Alumina-Magnésio - (Al,Mn) ₂ O ₃
Negro	Espinélio de Ferro-Cromo - Fe(Fe, Cr) ₂ O ₄
Verde	Solução sólida de Cromo-alumina
Azul	Espinélio Cobalto-Alumina - (CoAl ₂ O ₃)
	Espinélio Cobalto-Zinco-Alumina - (Co, Zn)Al ₂ O ₃
Turquesa	ZrO ₂ -Vanádio

2.4 Matérias-primas

O grande desafio em se produzir porcelanato inicia-se na seleção das matérias-primas. É fundamental ter um controle de qualidade destas matérias-primas para se manter a homogeneidade do lote e atender as especificações, a fim de se evitar variações na fundência da composição[13].

Uma das principais características do porcelanato é a sua baixa porosidade, que está relacionada em parte com as matérias-primas utilizadas[14].

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas (materiais argilosos) e não plásticas (fundentes, inertes, carbonatos, talcos). As

matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação e conferem características como: trabalhabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, estrutura e cor[13]. As matérias-primas não plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração e favorecendo a secagem, e atuam de forma relevante na fase do processamento térmico, controlando as transformações, deformações e a sinterização[29].

Os materiais argilosos incluem argilas ilíticas, cauliníticas ou montmorilonitas com características de plasticidade dependentes da natureza mineralógica e da distribuição do tamanho de partículas. A argila é a matéria-prima com granulometria mais fina dentre aquelas que compõem a massa de porcelanato. Os percentuais de utilização variam entre 35-45% em peso, dependendo da pureza e de outras características da argila[11].

A importância de cada elemento presente nas argilas está descrito a seguir[12,14]:

- SiO_2 : provém de duas fontes mineralógicas totalmente diferentes: do mineral argiloso e do quartzo (sílica livre). Quanto menor é o percentual de sílica, menor será a quantidade de quartzo livre e, portanto, maior será sua plasticidade.

- Al_2O_3 : quanto maior o teor de alumina na argila, maior será a quantidade de caulinita presente e, portanto, maior será a plasticidade do corpo verde e maior a proporção de mulita formada na sinterização.

- TiO_2 , Fe_2O_3 : ambos os elementos são considerados impurezas colorantes, já que podem gerar tonalidades mais escuras como marrons e amarelas. Deve-se procurar manter os percentuais destes elementos os mais

baixos possíveis. Percentuais admissíveis para argila são: inferior a 1,5% para TiO_2 e inferior a 1% para Fe_2O_3 .

- MgO , CaO : normalmente originam-se de carbonatos ou de argilas dolomíticas. Estes elementos atuam como modificadores do poder de fundência, porém prejudicam a tonalidade final do produto devido à tendência de formar estruturas de espinélio. Deve-se manter o teor destes óxidos inferior a 2%.

- Na_2O , K_2O : ambos os componentes atuam como fundentes e são desejáveis porque permitem reduzir o teor de feldspatos na composição.

- Perda ao fogo (P.F.): é decorrente da presença de água estrutural e da desidroxilação do mineral argiloso, além da matéria orgânica. Esta última pode gerar problemas de coração negro (mancha escura no centro da peça, causada geralmente por excesso de matéria-orgânica na massa e que tende a reduzir a resistência mecânica da peça).

O caulim é utilizado para aumentar a plasticidade e intensidade da brancura da massa. Ele também tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura dos porcelanatos, pois a proporção de mulita cristalizada depende do teor de caulim na massa[28]. Trata-se de um material composto pelo argilomineral caulinita podendo entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade e resistência mecânica a seco inferiores a estas argilas, mas comportamento na queima semelhante ou superior, além do menor conteúdo de matéria-orgânica.

O tamanho normal do cristal primário do caulim é muito maior que o da argila e muito menor que o dos feldspatos ou areias, o que pode gerar compactação diferente, devido a um melhor empacotamento de partículas[30].

Dentre os materiais fundentes pode-se destacar: feldspatos, feldspatóides, pegmatitos e quartzo. A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com a sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. O líquido formado, dependendo da viscosidade, tende a diminuir ou eliminar a porosidade devido ao preenchimento das cavidades do corpo cerâmico[14,28].

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica, sendo necessário considerar algumas características na sua escolha, onde se pode citar: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria. Os elementos mais eficientes para promover formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO) [29].

Dentre os feldspatos utilizados industrialmente, destacam-se: ortoclásio ou feldspato potássico (KAlSi_3O_8), albita ou feldspato sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortoclásio $[(\text{Na},\text{K}) \text{AlSi}_3\text{O}_8]$, anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e os feldspatóides espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e a petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). O ortoclásio e a albita são os feldspatos mais comumente empregados. O óxido de sódio funde-se a temperaturas mais baixas e é responsável por valores de viscosidade menores. O óxido de potássio é responsável pelo controle dimensional durante a sinterização, visto que sua fundência acarreta uma menor contração, comparado ao óxido de sódio. A adição de feldspato sódico ao potássico favorece a formação de fase líquida devido à formação de um eutético de mais baixa temperatura[27,29].

Outros materiais alternativos podem ser utilizados como carga fundente para diminuir a porcentagem de feldspato na composição ou a temperatura ótima de queima. É o caso do talco, calcita, dolomita, wollastonita, diopisídio e

magnesita. Estes minerais atuam como geradores de eutéticos de baixo ponto de fusão[12-13].

O talco é um mineral filossilicático contendo elevado teor de magnésio e é utilizado para proporcionar baixa temperatura de queima, desgaseificação baixa, lenta e progressiva, dilatação elevada e linear para temperatura baixa e baixa expansão térmica. Estas características possibilitam a queima em ciclos rápidos, menor custo de fabricação e economia de energia[12].

Como todos são minerais baseados em íons Ca^{2+} e Mg^{2+} podem afetar o desenvolvimento de cor assim como o intervalo de queima da massa. Por ambos os motivos, o uso destes fundentes deve ser o menor possível, não ultrapassando o percentual de 3%[29].

O quartzo é um mineral encontrado com grande frequência na crosta terrestre, sendo uma fonte abundante de SiO_2 . Sua composição química contém unicamente silício como cátion, o qual apresenta um número de coordenação igual a quatro. Apresenta geometria tetraédrica originando estruturas tridimensionais, nas quais cada cátion Si^{4+} se encontra unido a quatro íons de oxigênio O^{2-} , formando redes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A sílica pode apresentar três formas cristalinas (quartzo, tridimita e cristobalita). A tridimita é a forma mais rara e a cristobalita apresenta-se na forma de partículas muito pequenas, resultante da ruptura da rede de caulinita ou da transformação do quartzo[31]. As transformações de fase do quartzo estão demonstradas na figura 6.

Figura 6: Reações de transformações do quartzo[13]

O quartzo se dilata uniformemente até os 573°C. As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão. Implicam em reordenação estrutural com ruptura de ligações entre silício e oxigênio e reorganização dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Todas essas reações são reversíveis e ocorrem com uma velocidade extremamente lenta, e como consequência, as três fases encontram-se na natureza, apesar de somente o quartzo ser uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente.

As transformações entre as variedades cristalinas α e β são denominadas de reações de inversão, as quais correspondem à formação de fases estáveis de alta e baixa temperatura. Essas reações implicam em variações estruturais, sem que haja ruptura ou formação de novas ligações. Esses tipos de reações ocorrem com velocidades extremamente rápidas e, assim como as reações de conversão, também são reações reversíveis[13].

Quando participa da fusão com os feldspatos, o quartzo equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Porém, quando não participa das reações, constitui a matriz base de fases cristalinas presentes no material e, por consequência, no

produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição da caulinita[32].

O filito também é muito utilizado como fundente na fabricação de porcelanato. Trata-se de uma rocha sedimentar muito fina, constituída predominantemente de minerais da classe dos filossilicatos, como clorita, muscovita e sericita, caulinita e quartzo, que apresenta um conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhe características fundentes[12,29].

2.4.1 Sistema Triaxial

Porcelanato é um produto de alto desempenho, que consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65%), quartzo (10-25%), mulita (<10%), e feldspatos não fundidos (0-10%), e uma porosidade fechada de 3-7%[3]. Embora essas composições lembrem composições de porcelana[33], o processo de fabricação é consideravelmente diferente, especialmente na fase de queima, uma vez que os ciclos de queima do porcelanato são muito mais rápidos (40-90 min.) do que os ciclos típicos de queima de porcelana (12-24h)[4].

Esta similaridade tem essencialmente origem em três parâmetros sobre a estrutura dos mecanismos de porcelanas triaxiais[34], que podem ser aplicadas ao porcelanato:

- interligação dos cristais de mulita acicular;
- dispersão de fases cristalinas que limita o tamanho do cristal;
- matriz reforçada como resultado da diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear entre a matriz e as fases cristalinas dispersas[35-36].

Estes mecanismos atuam simultaneamente sendo difícil determinar qual tem maior contribuição, e seus parâmetros são determinados em função da composição das matérias-primas, as condições de mistura e conformação e os detalhes da sinterização, como por exemplo, a atmosfera do forno, ciclo de queima, velocidade de aquecimento e temperatura máxima de queima[36].

O diagrama ternário apresentado na figura 7 ilustra as composições a partir das matérias-primas para a fabricação das chamadas porcelanas triaxiais, as quais são: argila caulinítica, quartzo e feldspato.

Figura 7: Diagrama ternário para porcelânicos[37]

Porcelânicos normalmente incluem 50 % em peso de argila (caulinita), 25% em peso de quartzo e 25% em peso de feldspato[38].

2.5 Empacotamento de Partículas

2.5.1 *Efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento de partículas*

Diversas propriedades dos materiais cerâmicos estão associadas ao empacotamento de partículas que os constituem[39-41]. Empacotamentos densos são de interesse na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, eletrônicas, nucleares, além da metalurgia do pó, entre outros exemplos. Por outro lado, empacotamentos de baixa densidade são necessários, por exemplo, na produção de revestimentos isolantes térmicos.

O estudo do empacotamento de partículas pode ser definido, segundo McGeary[42]como:

“O problema da correta relação da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim, sucessivamente”. (figura 8)

Figura 8: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas [5,43]

2.5.1.1 Terminologia

A terminologia empregada no estudo do empacotamento de partículas não é padronizada. Abaixo descreve-se aquela que será utilizada no decorrer deste texto, baseada no trabalho de Funk e Dinger[5]:

Monodispersão: partículas de um único tamanho, tanto esféricas como não esféricas. É praticamente impossível produzir uma monodispersão real.

Tamanhos Discretos: todas as partículas pertencentes a uma estreita faixa granulométrica, como por exemplo, entre duas malhas sucessivas de peneiras, ou pertencentes a uma classe única em um analisador de partículas. Uma vez que se trata de uma faixa granulométrica, o empacotamento é superior ao de monodispersões.

Polidispersões: uma mistura de duas ou mais monodispersões ou tamanhos discretos.

Modalidade: o número de monodispersões ou tamanhos discretos em uma polidispersão. Uma mistura com duas monodispersões, por exemplo, é denominada bimodal; com três, trimodal e, com mais de três, polimodal.

Distribuição granulométrica Descontínua: a faixa de distribuição de tamanhos apresenta intervalos (“gaps”), onde se verifica a ausência de determinados tamanhos de partículas.

Distribuição granulométrica Contínua: a faixa de distribuição de tamanhos é contínua em toda a sua extensão (ausência de “gaps”).

Eficiência de empacotamento (P_e): conteúdo de sólido presente em qualquer unidade de volume que o contenha, ou seja, volume realmente ocupado pelas partículas em relação ao volume total do sistema (partículas mais porosidade), sendo o resultado apresentado em porcentagem (%).

Fator de empacotamento (P_f): definido como:

$$P_f = P_e / 100 \quad \text{Equação 1}$$

Porosidade (P_o): volume de vazios entre as partículas expresso em fração do volume:

$$P_o = (1 - P_f) \quad \text{Equação 2}$$

Volume Aparente (V_{ap}): volume efetivamente ocupado pelas partículas:

$$V_{ap} = \frac{1}{(1 - P_o)} = \frac{1}{P_f} \quad \text{Equação 3}$$

Densidade Relativa de Empacotamento (ρ_{emp}): é definida como o quociente entre a densidade volumétrica do sistema de partículas (ρ_{bulk}) e a densidade máxima da partícula sólida (ρ_s):

$$\rho_{emp} = \rho_{bulk} / \rho_s \quad \text{Equação 4}$$

2.5.1.2 Fatores que afetam o empacotamento de partículas[5-6]

De uma maneira geral, empacotamentos reais (estruturas de empacotamento aleatório) de monodispersões esféricas ocorrerão sempre com o mesmo fator de empacotamento ($P_f \approx 0,60 - 0,64$), apesar de ser teoricamente possível obter valores superiores, no caso de estruturas ordenadas ($P_f \leq 0,74$). Entretanto uma série de fatores pode alterar essa condição.

O primeiro a ser considerado é a existência de distribuições granulométricas, alterando a condição de monodispersão original. Isso permite obter, desde sistemas granulométricos que possuem fatores de empacotamento bastante elevados, próximos a 1, até misturas onde esse fator aproxima-se do nível de empacotamento das monodispersões.

Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas nas monodispersões forem preenchidos por partículas menores que os mesmos[42]. Mas, se forem introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, essas provocarão o surgimento de novos vazios pelo deslocamento das partículas maiores de suas posições originais, o que poderá levar a um aumento na porosidade e diminuição da eficiência do empacotamento. Portanto, a sequência de preenchimento dos vazios existentes entre as partículas, ou melhor, a distribuição granulométrica do sistema, determina o aumento ou não da densidade de empacotamento da monodispersão, como visto na figura 8.

2.5.1.2.1 Morfologia, porosidade e densidade das partículas

Um fator que pode alterar a condição de empacotamento das partículas é a sua morfologia (forma)[5,44]. Quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha (figura 9).

Figura 9: Relação qualitativa existente entre densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamentos monodispersos aleatórios de partículas[5,44]

Isso ocorre devido à fricção interparticular, que surge pelo contato das superfícies irregulares das mesmas. Quanto menor o tamanho das partículas irregulares, maior esse efeito, em função da maior área superficial específica.

O comportamento de uma mistura bimodal de partículas não esféricas, em relação à densidade de empacotamento, é o mesmo que o de partículas esféricas, mas com valores inferiores de densidades (figura 10).

Figura 10: Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de partículas de formato esférico e irregular[5,43]

Observa-se que os picos de máxima densidade ocorrem aproximadamente com a mesma proporção entre partículas grossas(D_L) e finas(D_S), não dependendo do formato das mesmas. Entretanto, o efeito de aumento da densidade relativa de empacotamento em função da mistura é mais pronunciado nas combinações de partículas não esféricas, apesar de partículas esféricas proporcionarem superiores valores de densidade de empacotamento.

Misturas de partículas com baixas concentrações de partículas não esféricas, não apresentam redução acentuada na densidade de empacotamento. À medida em que se aumenta a concentração de partículas não esféricas, a estrutura de empacotamento é destruída e ocorre a diminuição da densidade

resultando em maior porosidade (figura 11), principalmente quando as partículas apresentam tamanhos similares.

Figura 11: Porosidade de uma mistura em função da composição entre partículas angulares e arredondadas[5,43]

Através do controle da distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores (figura 12).

Figura 12: Densidade de empacotamento máximo (77% agregados grossos) em função da relação entre os tamanhos das partículas para misturas bimodais de partículas minerais irregulares[5,43]

Devido à elevada quantidade possível de formatos de partículas e, por consequência, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um modelo que possa prever o comportamento de misturas que envolvam partículas não esféricas. Usualmente, os princípios associados a misturas bimodais de esferas são observados, mas, se na mistura de partículas estiver envolvida a combinação de formatos diferentes, torna-se impossível realizar considerações precisas sobre o sistema. A única previsão que pode ser efetuada é a de que, à medida em que as partículas tornam-se não esféricas, haverá um decréscimo na densidade de empacotamento e de outras propriedades correlatas.

Além do efeito de fricção, a irregularidade na forma das partículas pode gerar estruturas que nunca alcançarão um máximo empacotamento, devido a considerações geométricas. Esse é um problema que ocorre em cerâmicas contendo argilas, pois os cristais argilominerais são placas ou tubos de dimensões micrométricas.

A porosidade interna das partículas é outro fator complicador na obtenção de empacotamentos de alta densidade relativa. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada, ou com porosidade aberta, conforme figura 13, abaixo.

Figura 13: Representação esquemática das formas de poros que podem ocorrer nas partículas: (a) partícula densa (isenta de poros); (b) partícula com poro interno fechado; (c) partícula com poros abertos[5,43]

Para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é necessário que se utilizem partículas densas e com a menor porosidade possível.

Entretanto, partículas densas não são as mais usuais. Para efeitos de distribuição granulométrica, partículas com densidade fechada são similares às densas, mas com relação à densidade de empacotamento produzem uma mistura menos densa. A existência de porosidade aberta nas partículas provoca alteração no empacotamento das mesmas, uma vez que essas apresentam formato irregular. Além desse efeito morfológico, partículas desse tipo também afetam as condições de processamento, pois possuem uma maior capacidade de absorção de fases líquidas através dos poros. Por essas razões, em geral, demandam maior teor de líquidos nas misturas. Por apresentarem porosidade, também resultam em misturas com menores densidades de empacotamento[5].

Com relação à densidade das partículas, se em uma distribuição granulométrica houver uma acentuada diferença de densidade entre seus componentes, o processo de compactação deve ser bastante cauteloso para evitar possíveis segregações. Tal fenômeno pode gerar gradientes de densidade de empacotamento na mistura, o que, do ponto de vista de propriedades do material (concreto ou peça obtida por colagem), pode levar a diferenças de desempenho[5].

2.5.1.2.2 Efeito de parede

Um fator importante, que deve ser considerado na obtenção de misturas com elevadas densidades de empacotamento, denomina-se “efeito de parede” (figura 14). De acordo com esse efeito, no empacotamento de partículas pequenas (finas) na superfície de partículas maiores (grossas), onde a relação entre os diâmetros efetivos das partículas seja tal que permita a uma partícula fina considerar a superfície de contato com a partícula grossa como praticamente plana (parede), a porosidade na região próxima à superfície das partículas grossas será maior que no restante do volume.

Figura 14: Representação esquemática ilustrativa da baixa densidade de empacotamento devido ao efeito de parede do recipiente e o equivalente resultante obtido pelos agregados grosseiros no concreto[5,43]

O efeito de parede é tal que, para se minimizar a perturbação do empacotamento das partículas finas próximas à superfície das grossas, o quociente entre seus diâmetros deve ser de, pelo menos, dez vezes, como confirmado na figura 12.

2.5.1.2.3 Técnica de compactação

Pouca atenção é dada às características do empacotamento de partículas que constituem os grânulos atomizados[8,18]. Uma força de compactação elevada aplicada ao pó poderá aumentar baixos índices de empacotamento, mas o sucesso global em fabricação de estruturas de alto desempenho depende da capacidade de trabalhar com sistemas de elevada densidade de empacotamento de partículas [6-7].

Em suspensões, a mobilidade entre as partículas é grande devido ao distanciamento entre as mesmas que ocorre pela presença do líquido (água). Quando a suspensão é submetida à ação de forças de capilaridade, como na

colagem em moldes de gesso, as partículas têm facilidade para sedimentar sobre a superfície inferior do molde. À medida que as partículas maiores vão sedimentando, formam uma estrutura de poros grandes dentro da qual as partículas menores podem percolar sob ação dessa força de capilaridade. Se o teor de partículas finas for pequeno, não haverá volume suficiente dessas partículas para preencher os vazios gerados pelas grandes e, dessa forma, ocorrerá o empacotamento em camadas distintas. No entanto, se a distribuição possuir uma maior proporção de finos, esses preenchem os vazios entre as partículas grandes, levando a uma estrutura homogênea com uma população unimodal de poros.

Como na prensagem não há líquido entre as partículas propiciando uma maior mobilidade, o empacotamento resultante reflete aquele previsto pelas distribuições e é tanto mais próximo do teórico quanto mais eficiente for a técnica de compactação. Portanto, para obter um compacto com mínima porosidade deve-se sempre considerar se a distribuição planejada é adequada à técnica de compactação utilizada.

Orts e colaboradores[23] comparam o comportamento durante a queima de quatro composições de porcelanato, moídas em diferentes tempos para obter diferentes tamanhos finais. Estes pesquisadores concluíram que, para uma mesma condição de pressão, uma maior fração de partículas grandes na composição (resíduos de moagem até 40 μm) gera peças menos porosas, mas com poros maiores. Por outro lado, uma moagem mais intensa (resíduos inferiores 40 μm) gera peças mais porosas, porém com poros menores. Estes resultados estão de acordo com a literatura [7] e confirmam que o tamanho das partículas está diretamente relacionado com o empacotamento a cru e que o

desenvolvimento do tamanho dos poros que ocorrem durante a sinterização depende mais do tamanho que do volume dos poros da peça verde.

Um método de melhorar a eficiência do empacotamento numa mistura de particulados é obter distribuições de tamanho para os vários componentes de modo que o total do corpo pode ser considerado como uma mistura binária de componentes grossos e finos[8]. Cálculos teóricos e estudos experimentais [5,8] demonstraram que a distribuição adequada do tamanho das partículas em corpos cerâmicos promove um maior empacotamento de partículas na forma do objeto, e consequentemente aumenta a densidade a verde.

Lee e Iqbal[5] estudaram o efeito da operação da mistura sobre o processo da formação de mulita em porcelana, e descobriram que a forma, o tamanho e a composição dos cristais de mulita são amplamente determinados pelo grau de mistura da carga inicial.

2.5.1.2.4 Estado de dispersão das partículas

Partículas muito finas podem causar uma dificuldade adicional na obtenção de altas densidades de empacotamento por possuir uma maior tendência à aglomeração. Essa tendência surge em virtude do aumento das forças coesivas interparticulares, devido à sua maior relação entre a área superficial e o volume (massa). Esse efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial que leva às maiores densidades de empacotamento.

De uma maneira geral, o problema de aglomeração torna-se efetivo com partículas inferiores a $1\mu\text{m}$. No entanto, partículas maiores podem também apresentar tal comportamento. Em virtude disto, ao se buscar um empacotamento

maximizado, que contenha uma fração de partículas finas, sempre se deve levar em consideração o efeito de aglomeração, sendo, na maioria das vezes, necessário adicionar à mistura dispersantes que inibam as forças atrativas entre as partículas.

A dispersão inadequada pode ainda alterar a curva de distribuição de tamanho de partículas originalmente prevista, pois as partículas mais finas podem formar aglomerados, elevando o diâmetro mínimo (D_s) efetivamente presente. O aumento do D_s reduz a densidade de empacotamento, causando um efeito inverso ao esperado com a introdução de partículas finas.

Talvez até mais prejudicial que a alteração do diâmetro mínimo de partículas é o fato de que os aglomerados formados equivalem a partículas ocas, que originam poros na microestrutura prejudiciais à resistência mecânica dos produtos gerados. A porosidade interna dos aglomerados é evidenciada pela quantidade maior de água necessária para mistura dos concretos e/ou suspensões cujas partículas finas não foram adequadamente dispersas.

2.5.1.2.5 O modelo de IPS (*Interparticle Space*)

Distância de separação entre partículas, D , é definida como sendo a distância média entre duas partículas adjacentes quaisquer na mistura admitindo que todas as partículas são entidades separadas, ou seja, que não existem aglomerados [5]. O valor de D é calculado supondo-se que a água adicionada deva inicialmente preencher os vazios existentes entre as partículas e recobrir suas superfícies, para depois poder separá-las, como apresentado esquematicamente na figura 15, a seguir:

Figura 15: Representação esquemática do conceito de distância média de separação entre partículas (D): (a) partículas em contato sem nenhum fluido, ou com o mesmo preenchendo exatamente o vazio entre estas; (b) partículas distanciadas pelo fluido[5]

O parâmetro IPS pode ser expresso através da seguinte equação:

$$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right], \quad \text{Equação 5}$$

onde IPS é a distância de separação interparticular (μm); VSA é a área superficial volumétrica calculada a partir da medida da área superficial específica (m^2/cm^3); V_s é a fração volumétrica de sólidos na mistura e P_{of} é a fração de poros no sistema, quando todas as partículas estão em contato na condição de máximo empacotamento.

Resultados de viscosidade de suspensões concentradas de alumina apresentados na literatura [5] [45-46] mostram que quanto maior o IPS menor a viscosidade.

A distância de separação interparticular (IPS) influencia significativamente o comportamento reológico de uma suspensão. Obviamente, se o teor de fluido for inferior ou igual à porosidade do sistema de partículas, a mistura não flui, pois as partículas encontram-se em contato mútuo. Somente quando o teor de água for suficiente para exceder a porosidade e recobrir a superfície das partículas,

provocando uma separação de no mínimo 50 nm, é que se pode esperar boa fluidez da suspensão[5,43,45].

A porosidade do sistema é controlada ajustando-se a distribuição granulométrica. No entanto, granulometrias distintas, que resultam em corpos cerâmicos com porosidades similares, podem apresentar uma diferença significativa na área superficial, de forma que a adição de uma mesma quantidade de água não resulta no mesmo IPS, nem na mesma fluidez. Partículas com área superficial elevada requisitam maior teor de líquido para seus recobrimentos, ocasionando uma redução no volume disponível para o afastamento das mesmas[5,43].

2.5.1.3 Modelos de empacotamento de partículas

Os estudos teóricos e experimentais, relacionados ao empacotamento de partículas geram duas abordagens básicas, uma discreta, que considera as partículas individualmente, tendo Furnas[5,43-44,47-48], Westman e Hugill [5,40,44] como expoente e outra contínua, proposta por Andreasen [5,43-44], que trata as partículas como distribuições contínuas.

2.5.1.3.1 Modelo de Furnas: abordagem discreta

Em seu trabalho, Furnas[5,43-44] desenvolveu procedimentos para o cálculo do volume aparente de misturas binárias e de outras mais complexas (multicomponentes). O tratamento dado às distribuições de partículas é típico de distribuições discretas e o empacotamento máximo ocorre quando as partículas finas preenchem completamente os vazios existentes entre as maiores.

Furnas mostrou que as proporções dos vários tamanhos de partículas envolvidas na elaboração de uma distribuição de máxima densidade de empacotamento formam uma progressão geométrica. Sendo assim, generalizou sua teoria para qualquer mistura polimodal (infinitos diâmetros discretos), a qual, na realidade, corresponde a distribuições contínuas que satisfazem a seguinte equação:

$$CPFT = \left(\frac{D_P^{\log r} - D_S^{\log r}}{D_L^{\log r} - D_S^{\log r}} \right) \times 100, \quad \text{Equação 6}$$

onde CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ; D_p é o diâmetro de partícula; D_s é o diâmetro da menor partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula e r é o quociente entre o volume das partículas retidas em uma malha de peneira e o volume na malha imediatamente inferior.

A representação gráfica da equação anterior é apresentada na figura 16, a seguir:

Figura 16: Distribuição granulométrica contínua de máxima densidade de empacotamento segundo o modelo de furnas[5] [43]

2.5.1.3.2 Modelo de Andreasen: abordagem contínua

Andreasen mostrou que, em distribuições reais de partículas, todos os tamanhos (diâmetros) podem estar presentes, de forma que uma teoria para o empacotamento de partículas deveria ser desenvolvida considerando as distribuições como contínuas.

O empacotamento ideal de partículas foi descrito por Andreasen como aquele em que, em torno de duas partículas específicas com tamanhos muito diferentes, há condições de similaridade: isto é, a “imagem de granulação” de ambos os ambientes deve ser a mesma, como se fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas, quando devidamente ampliadas, fossem as mesmas em todo o sistema de partículas. Essa condição de similaridade define a distribuição de tamanhos de partículas em termos de uma lei de potências:

$$CPFT = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^q \times 100, \quad \text{Equação 7}$$

onde q é o módulo ou coeficiente da distribuição.

Na equação 7, a relação entre CPFT e D_p gera uma reta ao ser representada em um gráfico em escala log-log (figura 17).

Figura 17: Distribuições granulométricas contínuas, segundo o modelo de Andreasen[5,43], para diferentes valores de q .

Andreasen, dando ênfase à experimentação, determinou que, para maximizar o empacotamento, o expoente q de sua equação deveria estar entre 0,33 ($1/3$) e 0,50 ($1/2$). Estudos posteriores realizados por Funk e Dinger[5,43] mostraram, através de simulações computacionais, que o expoente que realmente propicia a máxima densidade de empacotamento é 0,37.

A equação 7, com coeficiente $q=0,37$, é idêntica à desenvolvida por Gaudin e Schuhmann[5,43] para descrever a distribuição resultante de processos de cominuição, onde a partir do sólido denso (empacotamento perfeito) obtém-se as partículas. Isso confirma a hipótese de Andreasen para condição de máximo empacotamento.

A distribuição de Andreasen, com coeficiente $q= 0,37$, é a de máximo empacotamento teoricamente possível. No entanto, isso ocorre quando D_s é zero, o que na prática, não se verifica ($D_s > 0$). Sendo assim, para maximizar o empacotamento em sistemas reais, deve-se utilizar o menor D_s possível.

2.5.1.3.3 Modelo de Alfred

Funk e Dinger [5,41,49] realizaram uma extensa análise comparativa entre os modelos mais significativos de empacotamento de partículas, tanto discretos como contínuos, a qual resultou nas seguintes considerações: (1) No modelo generalizado de furnas, a quantidade de partículas finas de diâmetros distintos, adicionada para construir a distribuição, forma uma progressão geométrica. (2) A distribuição de Andreasen gera uma linha reta, quando representada graficamente numa escala log-log, indicando também uma progressão geométrica.

A partir de tal análise provaram que os modelos de Furnas e Andreasen convergem matematicamente para a equação apresentada a seguir:

$$CPFT = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100, \quad \text{Equação 8}$$

A equação 8, usualmente conhecida como modelo de Alfred, é um aperfeiçoamento das equações anteriores, o qual mostra, que, na realidade, os modelos de Furnas e Andreasen podem ser visualizados com duas formas distintas de se expressar uma mesma coisa. Nessa equação, além de introduzir o conceito do tamanho mínimo de partícula na equação de Andreasen, faz-se uma revisão matemática do modelo de Furnas. Graficamente, o modelo de Alfred é apresentado na figura 18, a seguir:

Figura 18: Distribuição granulométrica segundo o modelo de Alfred[5]

Na literatura podem ser encontradas diversas publicações com vários outros modelos de empacotamento de partículas, tanto discretos como contínuos[49]. Isto é o indicativo da elevada importância desse campo do conhecimento nos mais variados ramos da indústria, como por exemplo, cerâmica, alimentação, mineração, etc. [39,50]. Como resultado, as mais diversas considerações e formas de abordar o problema foram idealizadas, originando o elevado número de modelos existentes[51-53].

No entanto, os modelos de Furnas e Andreassen são atualmente considerados para os especialistas[5,42,54-55], como os mais consistentes e fundamentais para o estudo de empacotamento de partículas.

Existem diferenças consideráveis entre os diversos modelos, conforme já discutido. Estudos[56] apontam que, pela comparação entre densidades obtidas experimentalmente, a eficiência do empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade estudadas é expressa conforme a seguinte sequência:

$$\text{ALFRED} > \text{ANDREASEN} > \text{FURNAS}.$$

2.6 Teoria de moagem

A moagem dos porcelanatos é mais enérgica e envolve maior custo comparado a outros tipos de cerâmicas para revestimento, pois deve proporcionar elevada finura da massa e, conseqüentemente, elevada gresificação com valor de absorção de água praticamente nulo[8-9,57].

Uma moagem não eficiente poderá comprometer a reatividade da massa durante a queima, podendo ocasionar arrancamento de partículas durante a etapa do polimento, além do florescimento de poros fechados à superfície. Além disso, a resistência mecânica após queima está diretamente relacionada com os tamanhos dos microporos gerados no interior da peça, o qual depende, entre outros fatores, do tamanho de partículas da massa e da quantidade e viscosidade de fase vítrea presente[8].

Caso a moagem seja excessiva, pode haver comprometimento da etapa de prensagem, resultando em peças com baixa densidade aparente e baixa resistência mecânica seca, além de aumentar a retração linear das placas durante a queima[8]. O controle granulométrico é realizado através da avaliação dos resíduos em peneiras e os referenciais geralmente adotados são: 0 a 1% de resíduo na peneira malha 230mesh (de abertura 63 μ m) ou 2 a 4% em peneira malha 325mesh (de abertura 45 μ m)[12,17].

As funções da moagem são: fragmentar a matéria, aumentar a área superficial das partículas, misturar e homogeneizar as matérias-primas constituintes da massa e regular o teor de umidade dos pós.

Na moagem tradicional de uma massa tipicamente porcelânica, há constituintes de diferentes durezas, o que num extenso tempo de moagem para

redução do tamanho de partícula de um constituinte pode acarretar super moagem de outro[8-9,57].

Com o andamento do processo de moagem, as partículas antes de tamanhos maiores e formas irregulares, vão sendo reduzidas ao mesmo tempo em que tomam forma esférica em função do desgaste sofrido por elas com o atrito durante a moagem. Assim, a eficiência inicial da moagem não é a mesma [57], o que torna necessário longos tempos de moagem (cerca de 10-20h). Além disto, nas moagens de alta energia, as partículas tendem a se aglomerar no meio tempo de moagem (em virtude da redução do tamanho com consequente maior área de contato entre as partículas), dando uma falsa idéia de maior tamanho de grãos, que são posteriormente fragmentados, conforme a figura 19.

Figura 19: Demonstração da redução da eficiência da moagem ao longo do processo de moagem[57]

A idéia de moer separadamente todos os constituintes em função da dureza efetuando posterior mistura, já vem sendo aplicada por diversas empresas no Brasil e no mundo[10].

Para este fim, a técnica de moagem de alta energia tem sido grandemente difundida, já que favorece a deformação plástica e reduz tempos de processo. Durante a moagem de alta energia, as partículas de pó são repetidamente pressionadas, soldadas a frio, fraturadas e reaglomeradas. Normalmente, cerca de 1000 partículas com um peso total de 0,2 mg são presas durante cada colisão (figura 20). A força do impacto deforma plasticamente a partícula do pó, iniciando o encruamento e fratura.

Figura 20: Colisão esfera-pó-esfera durante a moagem de alta energia[57]

Levando em consideração que um moinho de bolas de alta energia deverá ter elevada velocidade e frequência de impactos dos meios de moagem, pode-se perfeitamente projetar um novo moinho para este fim específico (figura 21)[57].

Figura 21: Moinho de bolas tamanho industrial utilizado para moagem de alta energia (esquerda) e moinho de bancada tipo planetário também para moagem de alta energia (a), esquema de moagem em moinho planetário (b)[57]

O tempo de moagem é reduzido em função do aumento da energia do moinho. Estudos indicam que, para um mesmo tipo e volume de carga, 20 min de moagem em moinho de bolas de alta energia equivalem a 20 h de moagem em moinho de bolas de baixa energia [57-58]. Os elementos de moagem normalmente são de ligas metálicas, por serem mais rígidos e eficientes.

2.7 Processo de sinterização

A textura porosa do porcelanato queimado é em grande parte resultado da microestrutura do corpo cru e do tratamento térmico. Durante a sinterização das porcelanas triaxiais ocorrem reações que são afetadas pela temperatura, tempo e atmosfera do forno, sendo que dificilmente o equilíbrio é atingido, pois isso requer um tempo muito longo [34,38].

A aproximadamente 550°C ocorre uma reação endotérmica, a transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). À 573°C ocorre a transformação do quartzo α para β . Para temperaturas de cerca de 900 a 1000°C, uma importante quantidade de fase líquida começa a se formar em torno das partículas, gerando um processo de condução por pressão capilar com os pontos de contato [11,34,38].

A pressão capilar aproxima as partículas, aumentando a retração e reduzindo a porosidade, ao mesmo tempo em que são alterados o tamanho e forma dos poros. O aumento da temperatura aumenta a quantidade de fase líquida e reduz a porosidade. Em estágios intermediários, por volta de 1180°C, os poros começam a ser fechados e as conexões interporos são eliminadas. Em estágios avançados, acima de 1200°C, a pressão do ar contida nos poros oclusos é alta e neutraliza a pressão capilar, opondo-se à densificação, causando expansão da peça [11,38].

Um estudo recente sobre cinética em porcelanato [34] mostrou que a mulita primária começa a se cristalizar em 985°C, antes do feldspato sódico que tem ponto de fusão a cerca de 1100°C. O estudo também sugere que a nucleação interna é um mecanismo dominante de cristalização. Ao contrário do padrão da porcelana, cristais aciculares de mulita secundária não são normalmente observados industrialmente em porcelanatos queimados. Isto se deve principalmente aos rápidos ciclos de queima do porcelanato. Além disto, a elevada viscosidade à temperatura de máxima densificação impede o crescimento de pequenos cristais presentes na dissolução [4,8,38].

Em muitos estudos sobre porcelanas triaxiais, o quartzo tem tido destaque por exercer um importante papel nas propriedades do produto final, relacionado

ao tamanho de partícula do mesmo. Em porcelanato, este papel é ainda mais crítico porque o quartzo é a fase cristalina mais abundante no produto final [31-32,59].

A formação da fase mulita tem início aos 1075°C a partir da fase metacaulinita formada a 980°C. Entre 990°C e 1200°C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita[34].

Após a sinterização, a microestrutura da porcelana triaxial consiste em grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, mantidos juntos através de uma matriz vítrea. Dependendo da origem, são diversos os tipos de mulita formados. Se a mulita é formada a partir da argila caulinítica é chamada de mulita primária. Aparece na forma de pequenos cristais aglomerados com tamanho aproximado de 0,01 μm [11].

A mulita primária se forma a temperaturas mais baixas que a mulita secundária, formada a partir da nucleação e crescimento de cristais na região do líquido feldspático. Sua forma é de longos cristais de aproximadamente 1 μm . A 1400°C toda mulita primária se transforma em mulita secundária. Ainda há outro tipo de mulita que aparece ao redor dos grãos da alumina, devido à dissolução no líquido feldspático, chamada de mulita terciária[16,34].

O tamanho e a forma dos cristais de mulita dependem da viscosidade do líquido feldspático formado, que por sua vez é controlada por sua composição e temperatura[4,22].

Trabalhos indicam que a formação da fase mulita é de grande importância para aplicações em cerâmicas, devido à baixa expansão térmica, boa estabilidade

química e térmica, muito baixa constante dielétrica, e por tudo isso, alta resistência à fratura. Além disto, apresenta altíssima resistência à abrasão, resistência mecânica, resistência ao congelamento, resistência ao ataque químico, dureza superficial, baixos valores de absorção de água e isolamento a descargas elétricas estáticas[4,16,34].

Um fator que influencia a resistência à fratura das porcelanas é o tamanho de partículas do quartzo[31]. A taxa de dissolução do quartzo depende do tamanho das partículas. Grãos mais finos ($< 20 \mu\text{m}$) dissolvem mais rapidamente. Com o aumento da temperatura, quartzo e mulita secundária se dissolvem parcialmente na fase vítrea, enquanto agregados de mulita de quartzo primária permanecem estáveis a altas temperaturas. Ao redor dos grãos de quartzo dissolvidos, forma-se fase vítrea rica em sílica[11,38].

O quartzo residual não dissolvido tem influência negativa na resistência das porcelanas[32]. A fase vítrea formada possui uma saturação limite para dissolução do quartzo que, quando excedida resulta na dissolução incompleta deste quartzo. A quantidade de quartzo que se dissolve dentro da fase vítrea não é controlada. Partículas menores de quartzo podem dissolver mais rapidamente do que grandes partículas, mas para ciclos de queima suficientemente longos, a saturação limite da fase vítrea é alcançada, sem levar em conta a taxa de dissolução[11,31].

3 Objetivos

Os objetivos deste trabalho de pesquisa são:

- I. Avaliar a influência da distribuição do tamanho de partícula no empacotamento a verde e sinterização de porcelânicos de uma mesma composição química
- II. Avaliar a relação da moagem e mistura da composição no empacotamento a verde e sinterização de porcelânicos
- III. Relacionar a distribuição química/granulométrica (tamanho de partícula de cada óxido da composição química) com a sinterização

4 Materiais e métodos

4.1 Seleção das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas foram pré-selecionadas em função da composição química das mesmas, a qual fora determinada pela técnica de Espectrofotometria de Fluorescência de raios X (XRF: X-ray Fluorescence).

4.1.1 Espectrofotometria por Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência usa-se uma fonte de radiação de raios X para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os raios X emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. A figura a seguir mostra um esquema dos componentes do equipamento para espectrofotometria por fluorescência de raios X.

Figura 22: Componentes do equipamento para espectrofotometria por fluorescência de raios X[60]

Quando um feixe de elétrons colide em alta velocidade com uma superfície sólida, pode remover um elétron de uma camada eletrônica inferior de um átomo alvo. O elétron removido é então substituído por um elétron de uma camada mais externa, o qual libera parte de sua energia produzindo os chamados raios X primários. O feixe de raios X primário formado, que apresenta um comprimento de onda pequeno, atinge um alvo sólido (amostra) e o material emite raios X de comprimento de onda que são característicos dos átomos envolvidos. Estes raios-X emitidos pela amostra são conhecidos como radiação secundária ou fluorescência.

Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais internos, K ou L. Quando cessa a excitação do átomo, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

A fluorescência é captada por detectores que determinam a composição da amostra pela intensidade e energia dos raios-X emitida pela amostra[60-61].

A tabela III a seguir apresenta as matérias-primas que foram disponibilizadas inicialmente para pesquisa e todas as matérias-primas são de uso comercial.

Tabela III: Matérias Primas e respectivas procedências

MATÉRIAS-PRIMAS	CÓDIGO	PROCEDÊNCIA
Caulim PR Bruto	Caulim PR	Mineração Gino Minas – Ponta Grossa PR
Caulim TB-04	TB-04	Mineração Tabatinga – Pantano Grande RS
Caulim Lavado #200	Caulim Marc #200	Marc Mineração – Ponta Grossa PR
Caulim Rio do Rastro	Caulim Rastro #200	Mineração Rio do Rastro – Rio do Rastro SP
Argila CAS 6617	CAS 6617	Colorminas Mineração e Coloríficos – Criciúma SC
Argila CAS 6071	CAS 6071	Colorminas Mineração e Coloríficos – Criciúma SC
Argila CAS 6039	CAS 6039	Colorminas Mineração e Coloríficos – Criciúma SC
Bentonita GELMAX 400	GELMAX 400	Schumacher Mineração – Pantano Grande RS
Bentonita NA 35	NA 35	Schumacher Mineração – Pantano Grande RS
Bentonita Perez 100	PEREZ 100	Schumacher Mineração – Pantano Grande RS
Feldspato Albítico #40	MAR 40	Marc Mineração – Ponta Grossa PR
Feldspato Albítico #200	MAR 1200	Marc Mineração – Ponta Grossa PR
Feldspato Potássico #200	FK MARC #200	Marc Mineração – Ponta Grossa PR
Feldspato Lítico #30-60	FLI COLOR #30-60	CIF Mineração/Colorminas – Nazareno MG
Feldspato Lítico #200	FLI COLOR #200	CIF Mineração/Colorminas – Nazareno MG
Quartzo Moído #200	QUARTZO #200	Mineração Jundu – Lavras SP
Quartzo Moído #325	QUARTZO #325	Mineração Jundu – Lavras SP

4.2 Determinação da proporção de feldspatos

Para determinação da proporção ideal de feldspato sódico e albítico foi efetuada análise de DTA (Análise Térmica diferencial) em aparelho BP Engenharia RB 3000-20 com 5°C/min de taxa de aquecimento até 1200°C.

Foram feitas três diferentes proporções entre os feldspatos sendo que o maior percentual correspondia sempre ao feldspato sódico (90:10, 80:20 e 70:30). A pesagem das proporções foi efetuada em balança analítica.

4.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A figura 23 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

Figura 23: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA [60]

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra teste e da amostra de referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física

ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

4.3 Obtenção das diferentes faixas granulométricas

As diferentes faixas granulométricas das matérias-primas foram obtidas por moagem em moinho planetário Fritsch Pulverisette 05.202 nº3286, cujos potes eram de 300 mL de volume e foram usadas duas esferas de diâmetro 30 mm e duas esferas de diâmetro 20 mm. Tanto os potes quanto os seixos eram de ágata. Todas as moagens foram efetuadas com 35 g de amostra em cada pote (moinho com quatro potes), totalizando 140 g por moagem com rotação fixa de 2000 RPM com diferentes tempos, a saber: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min.

Para cada tempo, foram efetuadas três seqüências, totalizando 420g de amostra em cada tempo. Ao final das seqüência, as amostras foram misturadas. De cada mistura foram feitas amostragem de 10g para análise de área superficial em aparelho Micrometrics Modelo Gemini III 2375 através do método desenvolvido por Brunauer- Emmett-Teller (BET) e determinação da distribuição

granulométrica em aparelho Master Sizer 2000 VRE5.54 da MALVERN através da técnica de difração laser ou espalhamento de luz laser de baixo ângulo.

Também foi determinada a densidade real de cada matéria prima. O ensaio de densidade real foi realizado em picnômetro de Hélio.

4.3.1 Difração laser ou espalhamento de luz laser de baixo ângulo

Consiste em medir o tamanho das partículas, ou mais especificamente, a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas em uma amostra através da difração de raio laser.

O equipamento possui um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é um laser de He-Ne, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Nesse caso, como $\lambda=632,8$ nm, ele pode realizar medidas de 0,1 a 1000 μ m.

Foram enviadas 2g de cada matéria-prima seca a 110°C para análise, as quais foram obtidas por quarteamento, partindo de 420g das mesmas. A análise foi efetuada pelo Laboratório do Departamento de Minas e da Escola Politécnica da USP em aparelho Master Sizer 2000 VRE5.54 da MALVERN.

4.3.2 Análise de área superficial segundo BET (Brunauer, Emmet e Teller)[62]

Consiste, resumidamente, na adsorção de um gás (geralmente N₂) nas amostras.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m), requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido. No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), sendo P_0 a pressão de saturação do gás.

A área específica SBET (m^2/g) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m .

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões.

Foram pesadas cerca 2 g de cada matéria-prima seca a $110^\circ C$ para análise, as quais foram obtidas por quarteamento partindo de 420 g das mesmas.

4.4 Determinação das composições

As combinações das diferentes granulometrias foram feitas através de cálculos de máximo empacotamento, por software particular (desenvolvido pelo Profº Rafael Pileggi do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP), baseado nas pesquisas de Westman e Hugill[63], no qual são levadas em consideração a área superficial específica, densidade e distribuição de

tamanho das partículas, considerando a partícula com ideal (forma de esfera) mantendo a composição básica de 50% de caulim, 25% de quartzo e 20% de feldspato sódico e 5% de feldspato potássico, para que a composição química fosse igual em todas as composições. O caulim não foi moído, pois já apresenta partículas bastante pequenas.

4.5 Preparação das massas

A composição base (STD) foi preparada por moagem por 25 h com rotação de 30 RPM em moinho com elementos de porcelana com 55% em massa de água deionizada sem aditivos, simulando o processo de moagem convencional em uma única etapa de todas as matérias-primas da composição. O resíduo de moagem foi de 1% na malha 325 mesh. Todas as demais composições (M1, M1A, M1B, M1C, M1D e M1E) foram preparadas em béquer por agitador para não alterar o tamanho das partículas, inclusive a massa M1 com mesma distribuição da STD, porém, preparada sem cominuição e sim apenas por mistura.

As matérias-primas de cada composição foram pesadas separadamente totalizando 500g em massa e posteriormente colocadas em sacos plásticos sofrendo agitação manual para pré-homogeneização. Em seguida foram peneiradas em malha 40mesh, sem retidos. O peneirado foi adicionado gradualmente ao béquer contendo 400 mL de água destilada. A adição foi efetuada em constante agitação por agitador de bancada com 1000 RPM. A suspensão foi mantida em agitação nesta velocidade por 1 hora após adição de toda a mistura para garantir máxima homogeneização.

As suspensões foram vertidas em recipientes plásticos e mantidas em estufa a 100°C/48h para secagem. Após a completa secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz com pistilo e o pó peneirado em malha 40 mesh e condicionado em sacos plásticos. Separou-se uma amostra do pó que foi umidificada com 7% de água, desagregada e peneirada novamente na mesma malha. Manteve-se esta amostra em descanso por 24 h para homogeneização da umidade.

4.6 Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova para determinação da densidade a verde, gresificação, retração de queima, microscopia eletrônica de varredura e colorimetria foram preparados a partir do pó umidificado através de prensagem em prensa KRATOS com pressão de 500kgf/cm² e 14mm/min de velocidade de descida, em estampo cilíndrico com dimensões de 8mm de diâmetro e 20mm de altura. Para cada corpo de prova utilizou-se massa de 0,8g.

Para pesagem foi utilizado balança analítica e para medidas, paquímetro digital Mitutoyo.

Os corpos de prova foram queimados em forno tubular Lindberg Blue tubo Fornace Modelo STF 544 53C em 5 diferentes temperaturas, a saber: 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C e 1450°C, todas com taxa de aquecimento de 5°C/min, patamar de 2 horas na máxima temperatura e taxa de resfriamento de 20°C/min, sem patamares.

4.7 Análise e caracterização física dos corpos de prova queimados

Após queima nas temperaturas citadas anteriormente, todos os corpos de prova foram avaliados quanto à máxima temperatura de queima, densidade após queima na máxima sinterização, retração total, absorção de água, colorimetria e microestrutura.

Os valores de densidade após queima e retração total foram obtidos por cálculos de medida de área e volume e por pesagem dos corpos de prova de acordo com as equações 9 e 10, respectivamente:

$$d = \frac{m}{V}, \quad \text{Equação 9}$$

onde d é a densidade em g/cm^3 , m é a massa em gramas e V é o volume em cm^3 ;

$$\%Rt = \left(\frac{h_u - h_q}{h_u} \right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

onde $\%Rt$ é a retração total em porcentagem, h_u é a altura do corpo de prova cru em cm e h_q é a altura do corpo de prova queimado também em cm.

Os valores de absorção de água foram obtidos após ensaio conforme norma da ABNT 13 818, pela equação 11:

$$\%Aa = \left(\frac{M_u - M_q}{M_q} \right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

onde M_u é a massa em gramas do corpo de prova queimado e úmido após ensaio e M_q é a massa também em gramas do corpo de prova queimado.

Para a obtenção dos espectros foi utilizado um Colorímetro MiniScan XE Plus 45/0 SAV (73440) no modo de reflexão. A região de análise utilizada foi do visível, com comprimento de onda de 400 a 700 nm e com resolução de 10 nm.

Foi seguido o procedimento operacional PO_LPL_001_OPERAR COLORÍMETRO e os iluminantes utilizados foram: D65 (luz do dia), Fcw (Luz fluorescente) e A (Luz incandescente) com 10° de ângulo de incidência do feixe de luz.

A figura a seguir apresenta as coordenadas pelo sistema $L^*a^*b^*$ da Hunter Lab.

Figura 24: Sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$

De acordo com esse sistema de coordenadas, as cores podem ser interpretadas da seguinte forma: a coordenada L^* indica a refletância, ou em termos práticos, valores de L^* acima de 50 indicam uma cor clara e, por consequência, valores inferiores indicam que a cor é escura.

A coordenada a^* quando positiva indica que a cor é vermelha, e quando negativa indica que a cor é verde. A coordenada b^* quando positiva indica cor amarela e quando negativa indica cor azul.

Numa mesma leitura, o maior valor das coordenadas a^* ou b^* indica a cor.

Para a análise de microestrutura utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo modelo FEI Quanta 600F com sistema de micro-análise EDS Bruker, detector Quantax 4030 com software Esprite e as imagens que constam neste trabalho foram feitas aumento de 1000 vezes.

5 Resultados e Discussões

A formulação base foi estabelecida de acordo com a composição teórica da Porcelana, ou seja, uma composição típica de 50:25:25, respectivamente caulim:feldspato:quartzo.

Como o trabalho tem a intenção de verificar o efeito do empacotamento de partículas, tendo em vista uma mistura e não moagem dos componentes da massa optou-se pelas matérias-primas em malha #200 como ponto de partida.

Outro fator determinante da seleção foram os teores de ferro e titânio, os quais conferem coloração escura à massa, fator indesejável para porcelânicos.

As matérias-primas selecionadas foram: quartzo na malha #200 e na malha # 325, feldspato FK Marc (feldspato potássico) na malha #200, feldspato MAR 1200 na malha #200 (feldspato sódico) e caulim Rastro na malha #200, destacadas na tabela IV.

No caso dos feldspatos, além desses óxidos, optou-se pela mistura de feldspatos sódico e potássico, visto que a adição de feldspato sódico ao feldspato potássico favorece a formação de fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização para porcelanatos[13-14].

Para melhor formação de eutético, foram preparadas três combinações dos feldspatos sódico (albita) e potássico (ortoclásio), para as quais se obteve as curvas da figura 25.

Figura 25: DTA das diferentes combinações de feldspato sódico: potássico

Para escolha da proporção dos feldspatos também foram avaliados os corpos de prova após ensaio. Assim, embora os corpos de prova das proporções 80:20 e 90:10 tenham apresentado curvas muito semelhantes (inclusive o pico endotérmico a cerca de 1050°C indicando início da fusibilidade), o corpo de prova da composição 90:10 apresentou deformação, o que não ocorreu com o da composição 80:20.

A Figura 26 apresenta os valores de área de superfície específica em função do tempo de moagem e a Tabela V os valores de densidade para cada matéria-prima selecionada.

Observa-se que a partir de 30 minutos de moagem (Figura 26), não houve aumento significativos da área superficial, indicando que a eficiência da moagem foi sendo reduzida ao longo do tempo (figura 27-30). Isso se deve ao fato das partículas antes de tamanhos maiores e irregulares terem sido reduzidas ao mesmo tempo em que se tornaram esféricas em função do desgaste sofrido por elas devido ao atrito durante a moagem[57].

Figura 26: Valores de área de superfície específica das matérias-primas durante a moagem.

A análise de densidade real (Tabela V) apresentou pouquíssima variação de densidade entre as matérias-primas, fator indiferente visto que não se efetuou variações de proporções das mesmas, porém importante para o cálculo de empacotamento que será discutido mais adiante.

Tabela V: Densidade real das matérias-primas utilizadas

	QUARTZO	FELD. SÓDICO	FELD. POTÁSSICO	CAULIM
Densidade Real (g/cm ³)	2,60	2,58	2,53	2,63

As Figuras 27 a 30 apresentam as curvas de distribuição do tamanho de partículas obtidas em diferentes tempos de moagem para cada matéria-prima utilizada neste trabalho.

Figura 27: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato sódico em diferentes tempos de moagem

Figura 28: Curvas de distribuição granulométrica do Quartzo em diferentes tempos de moagem

Figura 29: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato potássico em diferentes tempos de moagem

Figura 30: Curvas de distribuição granulométrica do Caulim

Em função das curvas de moagem e valores de área de superfície específica, utilizaram-se as matérias-primas na malha # 200 (condição inicial) e nos tempos de moagem de 15 e 60 minutos. Para o quartzo, utilizou-se ainda a distribuição na malha #325. O caulim foi utilizado no estágio inicial (malha #200).

Foram feitas várias composições e simulados seus respectivos empacotamentos teóricos, das quais foram selecionadas as abaixo referidas.

Para seleção, utilizou-se os parâmetros IPS e empacotamento teórico calculados via software particular (desenvolvido pelo Profº Rafael Pileggi do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP), onde optou-se por composições com mesmo valor de IPS e diferentes valores de empacotamento (massas M1C e M1D - Tabela VI) e mesmo valores de empacotamento com diferentes valores de IPS (massas M1A e M1 B), conforme tabela VI, a seguir.

A composição M1 é a mesma STD, porém obtida apenas por mistura ao invés do processo convencional de moagem.

Tabela VI: Composições estudadas

MATÉRIAS-PRIMAS			STD	M1	M1A	M1B	M1C	M1D
Caulim			50	50	50	50	50	50
Quartzo	Quarto #200		25	25	25			
	Quartzo #325						25	
	Quartzo 15 min							25
	Quartzo 60 min					25		
Feldspato	Sódico	#200	20	20		20	20	
		60 min			20			20
	Potássico	# 200	5	5		5		5
		60 min			5		5	
Empacotamento teórico (%)			-	9,50	6,67	6,62	9,05	6,77
IPS (µm)			-	0,150	0,143	0,135	0,139	0,139

A Figura 31 apresenta a curva de empacotamento das composições selecionadas. Observa-se no detalhe da Figura que, a distribuição granulométrica resultante da combinação das matérias-primas é descontínua entre 100 e 200 μm o que contribui para o aumento do empacotamento[5], o que fora comprovado pelos valores de densidade aparente a verde, descritos na Tabela VII.

Figura 31: Curvas de distribuição granulométrica das composições estudadas

A tabela a seguir apresenta dados de caracterização física a cru e após queima.

Tabela VII: Dados de caracterização física das composições estudadas

Propriedades	STD	M1	M1A	M1B	M1C	M1D
Densidade aparente a verde (g/cm ³)	1,70	1,95	1,86	1,82	1,95	1,84
Temperatura de máxima densificação (°C)	1350	1400	1350	1325	1325	1400
Densidade aparente após queima (g/cm ³)	2,41	2,35	2,40	2,37	2,42	2,40
Retração total na máxima densificação (%)	15,6	7,1	11,8	11,9	11,1	11,4
Absorção de água (%)	0,03	0,78	0,62	0,09	0,08	0,07

Comparando-se as massas STD e M1, observa-se que o simples fato de apenas misturar os componentes da massa, ao invés de efetuar a moagem da composição, acarretou um grande aumento da densidade aparente a verde nesta composição, o que não se verificou após queima, onde houve inversão dos valores, inclusive de absorção de água. Isto se deve ao fato de que, embora os diferentes tamanhos das partículas tenham proporcionado bom empacotamento a verde, o tamanho inicial das partículas seja um fator limitante para a fusibilidade da composição [7,35,64]. Todas as composições que foram preparadas a partir da mistura e não da moagem da composição apresentaram aumento da densidade aparente a verde[7,29].

A massa M1-C que difere da massa M1 pela granulometria do quartzo e do feldspato potássico (mais finos) apresentou a mesma densidade aparente a verde, porém com maior densidade aparente após queima e absorção de água muito menor e de acordo com parâmetros para porcelanato [12]. Comparando-se os valores de área superficial do quartzo e do feldspato potássico da massa M1-não moída e da massa M1C, verifica-se, que eles quase dobraram no caso do quartzo e praticamente triplicaram para o feldspato potássico (figura 26). Ou seja, o menor tamanho dos grãos do quartzo e feldspato potássico, tornaram a massa

M1C mais reativa[10,31]. Para determinar qual matéria-prima foi mais culminante, efetuou-se a distribuição química granulométrica das massas estudadas (figuras 32 a 35).

Figura 32: Distribuição química granulométrica para o óxido de Silício

Figura 33: Distribuição química granulométrica para o óxido de potássio

Nesta figura, a curva da massa M1-A está sobreposta pela curva da massa M1-C, e a curva da massa M1-B está sobreposta pela curva da massa M1-D.

Figura 34: Distribuição química granulométrica para o óxido de sódio

Em relação às duas massas em questão, ambas tiveram curvas muito similares para os óxidos de silício, porém com diferencial considerável para o óxido de potássio (figuras 32 e 33), que na massa M1 apresentou pico e maior concentração na faixa de 10-100 μ m e na massa M1C, uma concentração na faixa de 1-100 μ m, o que sugere que não tão somente o tamanho menor da partícula, mas o maior intervalo de granulometria do potássio culminou para o aumento da reatividade desta massa.

Na figura 34, a curva da massa M1-A está sobreposta pela curva da massa M1, e a curva da massa M1-B está sobreposta pela curva da massa M1-C.

Comparando-se a massa M1 com a M1A onde a diferença da composição é a alteração do feldspato sódico malha #200 para o moído por 60min, observa-se que a redução do tamanho das partículas do feldspato sódico reduziu a densidade aparente a verde, mas proporcionou um empacotamento após queima muito superior. Comparando-se a distribuição química granulométrica destas duas massas (figura 34), observa-se que a massa M1 apresenta maior concentração e

pico na faixa de 10-100 μ m para o óxido de sódio, enquanto que a massa M1A, uma concentração num intervalo maior, de 1-90 μ m, o que mais uma vez sugere que não somente o menor tamanho de partícula, mas também uma maior faixa de distribuição contribuiu para a reatividade da massa.

Comparando-se as massas M1B com M1C onde a diferença é o quartzo, porém a alteração é respectivamente do quartzo malha #325 para o moído por 60 min, observa-se que a redução da granulometria do quartzo também proporcionou uma redução do empacotamento a verde e após queima na massa M1B. Ao compararmos o gráfico de distribuição química granulométrica do óxido de silício destas duas massas (figura 32), observamos que a massa M1B apresenta intervalo mais amplo que a massa M1-C para este óxido, indicando que um intervalo muito aberto, para o óxido de silício, pode ser prejudicial ao empacotamento.

Ao se comparar as massas M1A e M1D, onde a diferença da composição é a respectiva substituição do quartzo malha #200 para o moído por 15 min, observa-se que uma pequena evolução da densidade aparente a verde e após queima na massa M1A. Ao comparar-se a distribuição química granulométrica do óxido de silício destas duas massas (figura 32), também se observa maior intervalo de distribuição para massa M1A em relação à massa M1D.

Todas as composições apresentaram curvas muito similares para o óxido de alumínio (figura 35), sendo que, as curvas das massas M1-A e M1-B estão sobrepostas pela curva da massa M1-C, e a curva da massa M1 está sobreposta pela curva da massa M1-D.

Figura 35: Distribuição química granulométrica para o óxido de alumínio

Em relação aos valores de absorção de água obtidos, as massas M1 e M1A não podem ser consideradas como porcelanato técnico.

Como até esta etapa do trabalho a massa M1C tem demonstrado melhores resultados, questionou-se o fato da utilização do feldspato potássico com 30 minutos de moagem ao invés do mesmo com 60 min utilizado até agora, visto que os resultados de BET mostraram que não houve grande evolução de área superficial após 30min.

Assim, formulou-se mais uma composição, a M1E, comparada à M1C na tabela VIII, a seguir.

Tabela VIII: Composição percentual e propriedades físicas da massa M1E x M1C

MATÉRIAS-PRIMAS		M1C	M1E
Caulim		50	50
Quartzo #325		25	25
Feldspato	Albita #200	20	20
	Potássico 60min	5	
	Potássico 30 min		5
Empacotamento teórico (%)		9,05	7,82
IPS (μm)		0,139	0,137
Densidade a cru (g/cm^3)		1,95	1,95
Densidade na máxima sinterização (g/cm^3)		2,42	2,36
Retração total (%)		11,1	9,80
Temperatura de máxima sinterização ($^{\circ}\text{C}$)		1325	1350
Absorção de água (%)		0,08	0,10

Observa-se que a troca do feldspato menos moído acarretou aumento na temperatura de máxima densificação, reduziu a retração e a densidade aparente após queima, sendo todas variações negativas pra uma massa de porcelanato, exceto a redução da retração, ou seja, a massa M1-C ainda é a melhor massa obtida.

A Figura 36 apresenta as imagens de micrografia eletrônica por varredura e mapeamento por EDS obtidas na temperatura de máxima densificação para a massa M1 comparada à massa STD.

Analisando-se as imagens da Figura, nota-se logo a diferença dos tamanhos de grãos de quartzo, cujo aumento ocasionou trincas na massa, resultado já esperado de acordo com literatura[11,31-32,59], e dos tamanhos de

poros, o que justifica a redução da densidade após queima e aumento da absorção de água.

Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura por BSE (acima) e mapeamento por EDS (abaixo) das massas STD e M1 não moída

Comparando-se as micrografias da Figura 37, a seguir, é possível observar que partículas de quartzo com cerca de 40μm causaram trincas, devidas à tensão residual gerada pelo rápido resfriamento exigido no rápido processo de sinterização, conforme descrito na literatura[11,31-32,59]. Os cantos

arredondados das partículas do quartzo confirmam a dissolução parcial do mesmo[11].

Figura 37: Microscopia eletrônica de varredura por BSE (abaixo) e mapeamento por EDS (acima) das massas M1A, M1B, M1C, M1D e M1E

Como no início do trabalho tomou-se o cuidado de selecionar apenas matérias-primas com baixo teor de ferro e titânio pra não comprometer a brancura da massa, efetuou-se análise colorimétrica das mesmas.

Como as massas apresentaram a mesma composição química, não houve variação acima de 0,2 (limite da acuidade visual humana) na leitura das coordenadas colorimétricas. Assim sendo os valores da tabela IX apresentam apenas uma média dos valores obtidos e seus respectivos desvios (chamada de massa estudada) comparados a valores das coordenadas de um produto super branco comercial. Todas as medidas foram feitas nas mesmas condições, conforme já descrito.

Tabela IX: Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ das massa estudada x massa super branca comercial:

		Coordenadas Colorimétricas		
Amostra	Iluminante	L^*	a^*	b^*
Produto Comercial	10%D65	92,40±0,13	2,12±0,05	5,38±0,09
	10%F _{cw}	92,84±0,11	1,81±0,06	5,43±0,08
	10%A	92,03±0,15	2,75±0,08	5,97±0,12
Massa estudada	10%D65	95,55±0,12	0,20±0,09	3,68±0,06
	10%F _{cw}	95,42±0,16	0,43±0,08	3,06±0,04
	10%A	95,08±0,10	0,17±0,05	3,97±0,08

Como pode ser observado, a massa estudada apresentou valores da coordenada L^* , até 3 pontos acima do produto comercial, indicando maior índice de brancura, além de apresentar uma redução dos valores das coordenadas a^* e b^* , o que contribui ainda mais para a impressão de brancura. Quanto mais próximo de zero forem os valores das coordenadas a^* e b^* , mais próximo do branco absoluto ou completa refletância.

A Figura 38 apresenta a curva do espectro colorimétrico dentro da região do visível, onde é possível observar a refletância superior da massa estudada.

Figura 38: Curva do espectro colorimétrico dentro da região do visível

A massa deste produto comercial apresenta silicato de zircônio como aditivo branqueador[12,35] em sua composição, aditivo este de custo muito elevado.

Este produto super branco comercial tem custo médio de R\$825,00/t de massa (dado obtido com o fabricante). A massa base estudada apresentou custo em cerca de R\$235,00/t (cálculo feito de acordo com valores das matérias-primas fornecidos pelos respectivos mineradores).

6 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a distribuição granulométrica tem grande influência no empacotamento de partículas a verde e na sinterização do produto queimado. Assim, para uma mesma composição, é possível melhorar o empacotamento a verde e após queima apenas variando-se a distribuição das partículas granulométricas.

Os resultados mostraram que é possível reduzir a temperatura de máxima sinterização utilizando a distribuição granulométrica adequada, sem ser necessário alterar a composição química da massa. Esta distribuição adequada também pode reduzir a retração final da massa, ocasionando redução de custo numa produção.

A moagem da composição ao invés da mistura dos componentes da massa acarreta redução do empacotamento a verde, provavelmente em função da super moagem das matérias-primas e argilosas e de mais fácil fragmentação.

É possível se obter o mesmo empacotamento com a distribuição do tamanho de partículas, porém o tamanho máximo de partículas (D_L) no empacotamento é fator limitante para obtenção de um corpo queimado com propriedades maximizadas. O tamanho máximo de partícula limitante neste trabalho foi a partir de $100\mu\text{m}$, principalmente para óxidos fundentes como óxido de sódio e potássio, sugerindo que a distribuição química granulométrica pode ajudar a explicar alterações na sinterização, como retração total, absorção de água e temperatura em que estas propriedades são maximizadas.

A utilização de matérias-primas com baixo teor de ferro e titânio como as utilizadas neste trabalho, propicia maior brancura da massa e redução de custo,

visto que torna-se desnecessária a utilização de aditivos branqueadores como o silicato de zircônio.

Dentre as massas estudadas, a massa M1-C apresentou os melhores resultados, com redução da temperatura de queima e da retração total, sem comprometer a densidade aparente e absorção de água na temperatura de máxima densificação.

7 Avanços e Novos Estudos

De acordo com os resultados obtidos, as temperaturas de queima alcançadas são muito elevadas para uma massa de revestimento cerâmico tipo porcelanato[12].

Como a composição básica utilizada foi a mesma da literatura[65], elaborou-se uma última composição baseada nos resultados obtidos neste trabalho em questão, utilizando OBC (osso bovino calcinado) como aditivo para reduzir a temperatura de sinterização, que fora denominada M1F.

Esta composição consiste na massa M1C (que apresentou os melhores resultados neste trabalho sobre empacotamento) com adição de 2% de OBC, percentual que acarreta melhor resultado, segundo literatura[65].

O OBC foi obtido conforme procedimento citado em literatura[66-68]. O procedimento de preparação da massa foi o mesmo das demais deste trabalho (mistura dos componentes por agitação em suspensão).

A tabela IX apresenta esta última composição, bem como os resultados físicos obtidos. Para facilitar a comparação das propriedades, foram dispostos os valores da composição M1C.

Tabela X: Composição percentual e propriedades físicas da massa M1F x M1C

MATÉRIAS-PRIMAS		M1C	M1F
Caulim		50	50
Quartzo #325		25	25
Feldspato	Albita #200	20	20
	Feldspato K 60min	5	5
OBC (Osso bovino calcinado)		-	2
Empacotamento teórico (%)		9,05	8,41
IPS (μm)		0,139	0,142
Densidade a cru (g/cm^3)		1,95	1,96
Densidade na máxima sinterização (g/cm^3)		2,42	2,40
Retração total (%)		11,1	10,7
Temperatura de máxima sinterização ($^{\circ}\text{C}$)		1325	1250
Absorção de água (%)		0,09	0,07

Como pode ser observada, a massa M1F não apresentou variações significativas das propriedades físicas, como densidade a cru e após queima, absorção de água e retração total.

Porém, houve uma redução de 75°C da máxima temperatura de sinterização, atingida à 1250°C , temperatura esta que pode ser alcançada na fabricação de revestimentos tipo porcelanato[12]. Essa redução da temperatura se deve ao efeito eutético do cálcio na massa, que é proveniente da hidroxiapatita, principal componente do OBC[65-67].

As micrografias a seguir revelam a melhoria também da microestrutura da massa com adição de OBC.

Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura por BSE (à direita) e mapeamento por EDS (à esquerda)

Como pode ser observada nas micrografias da figura 39, a adição do OBC, ocasionou redução da quantidade de poros em relação à massa STD e redução do tamanho e quantidade dos poros em relação à massa M1C.

8 Trabalhos futuros

Tendo em vista os resultados obtidos, seguem listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Análise de abrasão profunda para comprovar o possível aumento da resistência em virtude do quartzo na superfície.
- Análise do manchamento (já que se trata de uma massa de porcelanato)
- Trabalhar com tamanho máximo de partícula com diâmetro inferior à 100 μ m para reduzir porosidade
- Verificar influências do empacotamento nas propriedades das dispersões.
- Como já fora obtida uma composição com temperatura de queima usual, determinar o melhor processo de conformação (sugestão, extrusão)

9 Referências Bibliográficas

- [1] MENEGAZZO, A.P.M., LEMOS, F.L.N., PASCHOAL, J.O.A., GOUVÊA, D., CARVALHO, J.C., NÓBREGA, R.S.N., 2000. Grês porcelanato parte I: Uma abordagem mercadológica. In: **Cerâmica Industrial**, p.7-10.
- [2] RINCÓN, J.M., ROMERO, M., 2001. A atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. In: **Cerâmica Industrial**, Julho/Agosto, p.22-24.
- [3] SÁNCHEZ, E., ORTS, M. J., TEN, J. G. AND CANTAVELLA, V. Porcelain tile composition: Effect on phase formation and end products. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 80, n. p. 43-49, 2001.
- [4] MARTÍN-MÁRQUEZ, J., RINCÓN AND M. ROMERO, J. M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 34, n. p. 1867-1873, 2008.
- [5] OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C **Dispersão e empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico.** 2000.
- [6] GERMAN, R.M. **Particle packing characteristics.** 1989.
- [7] SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., BARBA, A., BELTRÁN, V. Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture,. **Brazilian Ceramic**, v. 4, n. p. 149-154, 1988.
- [8] TASKIRAN, M.U., DEMIRKOL, N., CAPOGLU, A. Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware. **Ceramics International**, v. 32, n. p. 325-330, 2006.

[9] RIES, H. The importance of mixing technology for the preparation of ceramic bodies. **Interceram**, v. 3, n. p. 224-228, 1971.

[10] CAPPI, A., MASSARA, P.J. Vantagens da micronização no emprego dos feldspatos nas massa de grês porcelanato. **Cerâmica e Informação**, v. 11, n. p. 33-41, 2000.

[11] SÁNCHEZ, E., GARCÍA-TEN, J., SANZ, V., MORENO, A. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, v. 36, n. p. 831-845, 2010.

[12] BIFFI, G. **O grês porcelanato: Manual de fabricação e técnicas de emprego.** 2002.

[13] BARBA, A., BELTRÁN, V., FELIÚ, C., GARELA, J., GINEZ, F., SÁNCHEZ, E., SANZ, V. Matérias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. **Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica**, v. n. p. 112-191, 1997.

[14] DONDI, M., ERCOLANI, G., MELANDRI, C., MINGAZZINI, C., MARSIGLI, M. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microestructural an mechanical properties. **Interceram**, v. 48, n. p. 75-83, 1999.

[15] SÁNCHEZ, E., GINÉZ, F., AGRAMUNT, J.V., MONZÓ, M. Control de calidad de las arcillas empleadas en la fabricación de los soportes de baldosas cerâmicas. **Anais da QUALICER'98, Castellón/Espanha**, v. n. p. 1998.

[16] MARTÍN-MÁRQUEZ, J., RINCÓN, J.M., ROMERO, M. Mulite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 7, n. p. 1599-1607, 2010.

[17] ROSSO, J., CUNHA, E.S., ROJAS-RAMÍREZ, R.A., 2005. Características técnicas e polimento de porcellanatos. In: **Cerâmica Industrial**, p.11-14.

- [18] GARCÍA-TEN, J., SÁNCHEZ,E., MALLOL,G., JARQUE, J.C., ARROYO,A. Influence of operating variables on spray-dried granule and resulting tile characteristics. **H. Mandal, L. O verçoglu (Eds.), Euroceramics VIII, Trans Tech Publications, Uetikon-Zurich**, v. n. p. 1499-1502, 2004.
- [19] NEGRE, F., SÁNCHEZ, E. Advances in spray-dried pressing powder processes in tile manufacture. **Science of Whitewares, American Ceramic Society**, v. n. p. 169-181, 1996.
- [20] ALBERO, J.L.A., PORCAR, V.B., FUENTES, A.B., NAVARRO, J.E.E., BENLLOCH, A.E., MEDALL, F.N. Defectos de fabricación de pavimentos y revestimenos cerámicos. **AIC/ITC**, v. n. p.
- [21] RAIMONDO, M., ZANELLI,C., GUARINI,G., DONDI, M.,FABBRONI,R., CORTESI,T. Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, v. 35, n. p. 1975-1984, 2008.
- [22] BITTNER, H.G., PETERSOHN, B., WALTER,G., MEIR, K. Influences of the fast-firing process on the red colouring of unglazed stoneware tiles. **Tile & Brick Int.**, v. 10, n. p. 438-443, 1994.
- [23] AMORÓS, J.L., ORTS, M.J., GARCÍA-TEN, J., GOZALBO,A. , SÁNCHEZ, E. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. p. 2295-2301, 2007.
- [24] HUTCHINGS, I.M., XUA Y. , S´ANCHEZ E. , IB'AÑEZ, M.J., QUEREDA, M.F. Porcelain tile microstructure: Implications for polishability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. p. 1035-1042, 2006.

[25] DONDI, M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., MELANDRI, C., RAIMONDOA, M., ALMENDRA, E. R., CAVALCANTE, P. M. T. The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. p. 357-365, 2005.

[26] SÁNCHEZ, E., IBÁÑEZ, M.J., GARCÍA-TEN, J., QUEREDA, M.F., HUTCHINGS, I.M., XUB, Y.M. Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. p. 2533-2540, 2006.

[27] CHATTERJEE, A. C., S., KULKARNI, M. E KAVIRAJ, A.K. , 2001. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. In: **Cerâmica Industrial and Tile & Brick International, H&R Johnson (India) Limited**, p.23-26.

[28] SÁNCHEZ, E., ORTIZ, M.J., GARCÍA-TEN, J., CANTAVELLA, V., 2001. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. In: **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p.15-22.

[29] LLORENS, F.G. Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato. **Cerâmica e Informação**, v. 9, n. p. 51-55, 2000.

[30] SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2 São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1992.

[31] BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P., HUBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. p. 3761–3768, 2006.

[32] HAMANO, K., WU, Y. H., NAKAGAWA, Z. AND HASEGAWA, M. Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain bodies. **Journal Ceramic Society of Japan**, v. 99, n. p. 149-153, 1991.

[33] MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C. AND ROMAGNOLI, M. Porcelainized stoneware tile. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 74, n. p. 76-79, 1995.

[34] ROMERO, M., MARQUEZ, J. M. AND RINCÓN, J. M. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. **European Ceramic Society**, v. 26, n. p. 1647-1652, 2006.

[35] CAVALCANTE, P.M.T., DONDI, M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., MELANDRI, C., RAIMONDO, M., ALMENDRA, E.R. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. **Ceramics International**, v. 30, n. p. 953-963, 2004.

[36] DE NONI, J., A. , HOTZA, D., SOLER, V. C. , VILCHES, E. S. Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. p. 2463–2469, 2008.

[37] CHIANG, Y.B., KINGERY, DUNBAR, P.K.W.D **Physical ceramics**. New York, 1997.

[38] IQBAL, Y. On the glassy phase in tri-axial porcelain bodies. **Journal of Pakistan Materials Society**, v. 2, n. 2, p. 62-71, 2008.

[39] DINGER, D.R.; FUNK, J.E. Particle-packing phenomena and their application in materials processing. **Mrs Bulletin**, v. 22, n. 12, p. 19-23, 1997.

[40] WESTMAN, A.E.R.; HUGILL, H.R. The packing of particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767-779, 1930.

[41] DINGER, D.R. **Particle calculations for ceramists**. Dinger Ceramic consulting Services, 2001.

[42] MCGEARY, R.K. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 10, p. 513-522, 1961.

[43] ROY, D.M.; SCHEETZ, B.E.; SILSBEE, M.R. Processing of optimized cements and concretes via particle packing. **Mrs Bulletin**, v. 18, n. 3, p. 45-49, 1993.

[44] FUNK, J.E., DINGER, D.R.. 1992. Particle packing, part II: Review of packing of polydisperse particle systems. In: **Interceram**, p.95-97.

[45] SMITH, P.A., HAERLE, A.G. Particle crowding analysis of slip castings. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, n. p. 809-881, 1995.

[46] FUNK, J.E., DINGER, D.R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. London: Kluwer Academic Publishers, 1994.

[47] BROWN, R.L.; HAWKSLEY, P.G.W. Packing of regular (spherical) and irregular particles. **Nature**, v. 156, n. 3962, p. 421-422, 1945.

[48] GUPTA, S., THOMA, D.P., 2005. Particle packing. In: **Encyclopedia of Soil Science**, p.1245-1248.

[49] FUNK, J.E., DINGER, D.R., 1992. Particle packing, part III: Discrete versus continuous particles sizes. In: **Interceram**, p.332-334.

[50] YANG, R.Y.; ZOU, R.P.; YU, A.B. Effect of material properties on the packing of fine particles. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3025-3034, 2003.

[51] FU, G.; DEKELBAB, W. 3-d random packing of polydisperse particles and concrete aggregate grading. **Powder Technology**, v. 133, n. 1-3, p. 147-155, 2003.

[52] SHI, Y.; ZHANG, Y.W. Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 92, n. 3, p. 621-626, 2008.

[53] WESTMAN, A.E.R. The packing of particles empirical equations for intermediate diameter ratios. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 19, n. p. 127-129, 1936.

[54] WHITE, H.E., WALTON, S.F. Particle packing and particle shape. **Journal of American Ceramic Society**, v. 20, n. p. 155-166, 1937.

[55] GERMAN, R.M. The role of particle packing density in powder injection molding. **Reviews on powder metallurgy and physical ceramics**, v. 5, n. p. 81-110, 1992.

[56] SOBARZO, P.M., RESENDE, W.S., KAZIMOTO, T., 1985. Efeito das distribuições granulométricas de máxima densidade nas características de concretos refratários. In: **Cerâmica**, p.89-98.

[57] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. p. 1-184, 2001.

[58] YAMADA, K., KOCH, C.C. Nanomaterial: Syntheses, properties and applications. **Journal of Materials** v. n. p. 1317-1326, 1993.

[59] DE NONI, J.A., H.D., SOLER, V. C., VILCHES, E. S. Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. p. 2629-2637, 2008.

[60] VOGEL, A.I., MENDAHM, J., DENNEY, R.C., BARNES, J.D., THOMAS, M.J.K. **Análise química quantitativa**. 2000.

[61] SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 1996.

[62] TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. **Química nova**. 2001.

[63] WESTMAN, A.E.R., HUGILL, H. R. The packing of particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767-779, 1930.

[64] LEE, W.E., IQBAL,Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal American Ceramic society**, v. 21, n. p. 2583-2586, 2001.

[65] GOUVÊA, D., KANEKO,T. T., KAHN, H. , 2009. Uso de ossos bovinos calcinados como aditivo de sinterização na fabricação de porcelanas. In: **Cerâmica**, p.252-256.

[66] MIYAHARA, R.Y., GOUVÊA, D., TOFFOLLI, S.M. , 2006. Propriedades cerâmicas de porcelanas de osso. In: **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p.452-463.

[67] GOUVÊA, D., BERNARD, S. , ALATRISTA,G. A. V. , TOFOLLI, S. M. , 2007. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. In: **Cerâmica**, p. 423-428.

[68] MIYAHARA, R.Y.G., D. ; TOFFOLI, S. M. , 2007. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos - bone china. In: **Cerâmica**, p.234-239.