

9/

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE QUEIMA DE
REVESTIMENTOS CERÂMICOS POR MEIO DO
CONTROLE DA ATMOSFERA DO FORNO**

Sergio da Silva Cava

24

USP/IFSC/SBI



8-2-001377

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da EESC, do IFSC e do IQSC, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

**São Carlos
2000**

Cava, Sergio da Silva

Otimização do processo de queima de revestimentos cerâmicos por meio do controle da atmosfera do forno, 131p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

1.Revestimentos.2.Cerâmica.3.Atmosfera.4.Forno.

I-Título



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

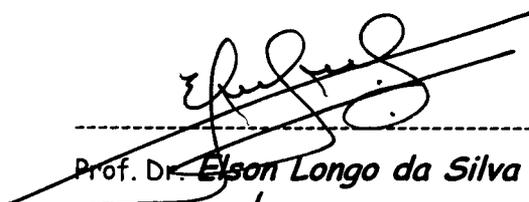
Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

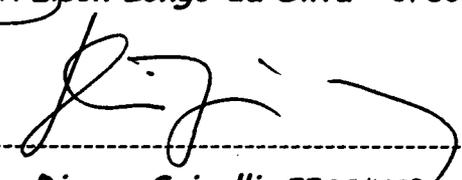
Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE *SÉRGIO DA SILVA CAVA*, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM *21/08/2000*.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. *Elson Longo da Silva* - UFSCar (Orientador)



Prof. Dr. *Dirceu Spinelli* - EESC/USP



Prof. Dr. *José Carlos Bressiani* - IPEN

*Dedico este trabalho à memória de meu pai,
à minha mãe e meus irmãos,
ao meu sobrinho e à Regina.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Elson Longo, pela sua orientação, e acima de tudo a grande amizade e consideração que tenho por esta pessoa, que trata seus alunos como filhos.

Ao meu grande colega e amigo Dr. Carlos A. Paskocimas. Sem sua participação com sugestões e sua experiência prévia, não seria possível a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos M.Sc. Ricardo Magnani Andrade, M.Sc. Sérgio Murilo Justus, M.Sc. Luiz Edmundo Bastos Soledade, Dr. Emílio Azevedo e M.Sc. José Wilson Gomes, pela amizade e companheirismos demonstrados ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Ao pessoal da White Martins Gases Industriais S.A. (Eng. Abílio Tasca, Túlio Mendonça e Clóvis Herter) pela grande colaboração nos trabalhos dentro da indústria cerâmica.

Aos técnicos: M.Sc. Maria Inês B. Bernardi, Francisco Rangel, M.Sc. Sonia Zanetti pelos serviços de análises prestados.

Aos demais colegas do LIEC/DQ-UFSCar.

Ao Programa Interunidades da USP-São Carlos.

RESUMO

No processo de monoqueima para produção de revestimentos cerâmicos, o aparecimento de defeitos (como "coração negro" e "turfa") ocorre sob determinadas condições de matérias-primas utilizadas e parâmetros do processo industrial. Neste sentido, decidiu-se pesquisar os efeitos de uma atmosfera enriquecida com oxigênio para minimizar estes defeitos, com o objetivo de reduzir o ciclo de queima. Foram realizadas uma completa caracterização física e química das matérias-primas utilizadas. Os corpos de prova foram queimados em um forno de laboratório tipo câmara, eletricamente aquecido, com controle de atmosfera, e simulação do processo de queima rápida. Fluxos de uma mistura de oxigênio e/ou misturas de oxigênio foram continuamente adicionados no forno por dois diferentes métodos. A tendência da eliminação dos defeitos em função da atmosfera do forno foi avaliada por medidas de relações geométricas entre os defeitos e o total da amostra. Os resultados, conforme o modelo proposto, mostram que o efeito da atmosfera enriquecida com oxigênio segue as equações determinadas pelos modelos cinéticos de reação de oxi-redução, que neste caso, determina a evolução da eliminação dos defeitos em função da atmosfera modificada com oxigênio introduzida no forno. Isto indica que além de melhorar a qualidade do produto final, pode-se aumentar a produtividade, reduzindo o ciclo de queima.

ABSTRACT

In the single firing process for the production of ceramic tiles, the appearance of the "black core" and "black bubble" defects occurs under determined conditions of raw materials and parameters of the industrial process. So, it was decided to investigate the effects of an oxygen enriched atmosphere on the minimizing of defects, with the goal of reducing the firing cycle. A complete physical and chemical characterization of the used raw materials was carried out. Raw material samples were fired in an electrically heated laboratory kiln of the chamber type. It presents controlled atmosphere and is able to simulate the fast firing process. Flows of pure oxygen and/or flows of oxygen blends were continuously introduced into the kiln, using two different methods. The tendency of eliminating the defects was assessed by measuring the ratio between the defect and the overall sample. The results, obtained upon the use of the proposed method of oxygen addition, show that the effect of the oxygen enriched atmosphere follows the equations determined by the kinetic models of the oxidation reactions, which in this case determines the pattern of elimination of the defects as a function of the atmosphere modified by the oxygen introduced into the kiln. This indicates that besides improving the quality of the final product, it is possible to increase the productivity, reducing the firing cycle.

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1.Introdução.....	1
1.1.Panorama do setor cerâmico mundial e nacional.....	4
1.2.Pólos cerâmicos brasileiros - atuais e futuros.....	5
1.3.Definições de revestimentos cerâmicos.....	7
1.4.Características básicas dos revestimentos cerâmicos.....	8
1.5.Matérias-primas cerâmicas.....	9
1.5.1.Matérias-primas argilosas.....	9
1.5.2.Matérias-primas não argilosas.....	10
1.5.3.Matérias-primas para esmaltes cerâmicos.....	10
1.6.Formulação de massas cerâmicas para revestimentos.....	11
1.7.Estruturas de silicatos.....	12
2.Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos.....	21
2.1.Preparação das matérias-primas.....	22
2.2.Conformação das peças.....	23
2.3.Secagem de peças conformadas.....	24
2.4.Esmaltação.....	25
2.5.Queima.....	26
2.6.Características tecnológicas do produto acabado.....	30
2.6.1.Esmaltados e não-esmaltados.....	31
2.6.2.Com suporte poroso ou compacto.....	31

2.6.3.Prensado ou extrudado.....	32
2.6.4.Massa vermelha ou massa branca.....	32
2.6.5.Formatos.....	33
2.6.6.Denominações técnico-comerciais.....	33
2.6.7.Classes de absorção de água.....	34
3.Revisão da Literatura.....	37
3.1.Processos de formação dos defeitos de não-oxidação.....	37
3.1.1.Processos oxidantes da matéria orgânica e influência sobre as reações de óxido-redução de metais de transição.....	41
3.1.2. Possíveis reações químicas.....	45
4.Materiais e Métodos.....	51
4.1.Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
4.2.Espectrometria por Dispersão de Energia.....	53
4.2.1.Preparação de amostras.....	54
4.3.Difração de Raios-X.....	55
4.3.1.Preparação de amostras.....	57
4.4.Análises Térmicas.....	58
4.4.1.Preparação de amostras.....	60
4.5.Fluorescência de Raios-X (FRX).....	60
4.5.1.Análise racional.....	61
4.5.2.Preparação de amostras.....	62
4.6.Considerações a respeito de ensaios.....	63
4.7.Metodologia para a implantação da queima em atmosfera controlada para revestimentos cerâmicos.....	65
4.7.1.Estudo do defeito “coração negro”.....	65

	x
4.7.2. Estudo do defeito "turfa".....	69
4.7.3. Implantação em escala industrial.....	71
5. Resultados e Discussões.....	74
5.1. Resultados obtidos para o defeito "coração negro".....	74
5.1.1. Caracterização da composição estudada.....	74
5.1.2. Queima em atmosfera controlada.....	79
5.2. Resultados obtidos para o defeito "turfa".....	82
5.2.1. Caracterização da composição estudada.....	83
5.2.2. Queima em atmosfera controlada.....	88
5.3. Modelamento matemático e esquemático dos defeitos pesquisados	90
5.3.1. Modelo para o "coração negro".....	90
5.3.2. Modelo para a "turfa".....	92
5.4. Resultados industriais.....	95
5.4.1. Para revestimentos com esmaltes refratários.....	100
5.4.2. Para revestimentos com esmaltes fundentes	100
5.4.3. Impacto econômico.....	102
APÊNDICES.....	104
CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os maiores produtores mundiais de revestimentos cerâmicos (1998). Fonte: Anfacer - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento.....	5
Figura 2 - Composição aproximada dos custos de produção de 1m ² de revestimento cerâmico. Fonte: White Martins Gases Industriais S.A.....	6
Figura 3 - Estrutura dos ortossilicatos.....	13
Figura 4 - Estrutura dos pirossilicatos.....	14
Figura 5 - Estrutura dos piroxênios.....	15
Figura 6 - Estrutura dos anfibólios.....	16
Figura 7 - Estrutura do tipo 1:1, representando a caulinita, em perpesctiva explodida na direção c.....	18
Figura 8 - Diagrama dos processos de fabricação dos revestimentos cerâmicos considerados. 1)Monoqueima: Matérias-primas → Preparação de massa → Conformação → Secagem → Esmaltação → Queima. 2)Biqueima: Matérias- primas → Preparação de massa → Conformação → Queima → Esmaltação → Queima. 3)Revestimento não-esmaltado (grés porcelanato): Matérias-primas → Preparação de massa → Conformação → Secagem → Esmaltação → Queima. 4)Terceira queima: após a monoqueima ou a biqueima, faz-se uma decoração e uma nova queima.....	22
Figura 9 - Representação esquemática de um ciclo de queima típico para revestimentos cerâmicos.....	27
Figura 10 - Forno a rolos utilizado para queima de revestimentos cerâmicos. (a) Entrada do forno, com módulo de alimentação e vista do pré-forno e sistema de	

aspiração de gases; (b) Detalhe do sistema de movimentação de rolos por engrenagem; (c) Zona de queima com alto rendimento térmico e recuperação de ar quente; (d) Zona padrão de queima: altamente isolante e rolos perfeitamente alinhados em ambas as extremidades; (e) Zona de resfriamento lento e de resfriamento direto: projetado para otimização da curva de resfriamento; (f) Seção final do forno com zona de resfriamento final e saída do revestimento cerâmico [12].....	28
Figura 11 - Fornos a rolos. Cortesia: Cerâmica Gerbi.....	29
Figura 12 - Representação esquemática do modelo cinético do “núcleo sem reagir” [14].....	43
Figura 13 - Representação da espessura de uma peça de revestimento cerâmico ilustrando a camada central não oxidada (“coração negro”) e as variáveis λ e L	44
Figura 14 - Diagrama de equilíbrio do óxido de ferro em função da temperatura e da razão molar CH_4/O_2	48
Figura 15 - Difração de Raios-X por um cristal.....	56
Figura 16 - Vista geral do forno de simulação de queima rápida utilizado.....	65
Figura 17 - Curva de queima utilizada industrialmente e sua simulação a nível de laboratório para a composição estudada. Tempo de queima: 34 minutos (utilizado forno a rolos de 100m). Temperatura máxima: 1145oC.....	66
Figura 18 - Esquema do procedimento de queima em atmosfera controlada. (a) Método 1, em que o fluxo de gases é adicionado por um tubo que possui um único orifício; (b) Método 2, em que o fluxo de gases é adicionado por um tubo perfurado em toda a sua extensão e próximo às amostras.....	67
Figura 19 - Esquema de medida do volume do “coração negro”. (a) Corte de	

- seção transversal de uma amostra, sendo destacada a espessura " λ ". (b) Vista frontal da amostra, sendo visível a área "x.y" do "coração negro".....68
- Figura 20 - Passos na obtenção do defeito "turfa". (a) Preenchimento de 50% do volume do molde. (b) Inclusão de uma quantidade definida e controlada de óleo lubrificante. (c) Término do preenchimento do molde e prensagem. (d) Desmoldagem. (e) Esmaltação. (d) Queima e obtenção das peças defeituosas..69
- Figura 21 - Curvas de queima utilizada industrialmente e sua simulação a nível de laboratório. Tempo de queima: 46 minutos. Temperatura máxima: 1123°C....70
- Figura 22 - Esquema do procedimento de queima em atmosfera controlada, em que o fluxo de oxigênio é adicionado por um tubo perfurado em toda a sua extensão e próximo às amostras, que são prensadas em laboratório, com inclusão de óleo para provocar a "turfa".....71
- Figura 23 - Esquema em corte de seção transversal do sistema adotado para adição de oxigênio em fornos a rolos, indicando os pontos de medida de concentração de oxigênio.....72
- Figura 24 - Difração de Raios-X das Matérias-Primas utilizadas na composição estudada. Q = quartzo, M = muscovita, C = caulinita, Mi = microclina, I = illita, O = ortoclásio, A = albita, N = natrolita, T = talco.....76
- Figura 25 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) para a composição estudada.....77
- Figura 26 - MEV de amostra da composição estudada. a) Região externa sem aparecimento de "coração negro" (200x); b) Região interna com aparecimento de "coração negro" (200x) c) Interface das duas regiões (com e sem "coração negro") (30x).....78
- Figura 27 - Eliminação do "coração negro" em função do fluxo de oxigênio

adicionado e de seu método de aplicação. (Método 1 e Método 2, ver Figura 18).	
.....	80
Figura 28 - Evolução do “coração negro” em função do fluxo de oxigênio adicionado e de seu método de aplicação. (Método 1 e Método 2, ver Figura 18). O grau de conversão “X” corresponde à eliminação do “coração negro”, de acordo com a Equação 1.....	81
Figura 29 - Secção de peça cerâmica com aparecimento de “turfa”.....	82
Figura 30 - Difração de Raios-X da massa de base vermelha típica da região de Santa Gertrudes. Q = quartzo, M = muscovita, A = Albita.....	83
Figura 31 - MEV de amostra esmaltada com defeito. (a) A região do defeito, tal qual mostrado na foto da Figura 29, com aumento de 20 vezes. (b) Região sem defeito, com ampliação de 500 vezes. (c) Região do defeito, com ampliação de 500 vezes.....	84
Figura 32 - Principais elementos químicos presentes na interface cerâmica-defeito. Nota-se que a região defeituosa é rica em ferro, carbono, enxofre e cálcio; e pobre em silício e alumínio, que são a base dos argilominerais.....	85
Figura 33 - Espectros de análise química da massa cerâmica e da “turfa”. Nota-se que a região defeituosa é rica em ferro, carbono, enxofre e cálcio; e pobre em silício e alumínio, que são a base dos argilominerais.....	85
Figura 34 - Mapeamento sob um aumento maior, onde observou-se a presença de enxofre, que se sobrepõe ao ouro utilizado como recobrimento (preparação da amostra).....	86
Figura 35 - Espectros com a presença de enxofre.....	87
Figura 36 - Análise térmica simultânea (TGA-DTA) da massa cerâmica em estudo.....	87

Figura 37 - Representação esquemática de uma "turfa", com diferenças de espessuras (E_p e E_v) e áreas (A_1 e A_2).....	88
Figura 38 - Eliminação da "turfa" em função do fluxo de oxigênio adicionado e de sua condição de aplicação.....	90
Figura 39 - Modelo esquemático da formação do "coração negro" e sua eliminação com a presença de atmosfera altamente oxidante. Obs: Esta Figura foi escolhida para capa da revista Cerâmica, ano XLVI - Vol.46, 298 - ABR/MAI/JUN 2000 (ver Apêndices).....	91
Figura 40 - Geometria do defeito "turfa"	92
Figura 41 - Seção transversal do defeito.....	93
Figura 42 - Relação entre a razão espessura da peça / espessura da "turfa" (E_p / E_v) e a área da "turfa" (A_1).....	94
Figura 43 - Análise da atmosfera do forno, com e sem adição de oxigênio, nas posições definidas na Figura 23.....	97
Figura 44 - Variação de porcentagens de gases em função da posição transversal do forno e da temperatura. (a) Temperatura = 511oC; (b) 600oC; (c) 700oC; (d) 800oC.....	98
Figura 45 - Variação de porcentagens de gases em função da posição transversal do forno e da temperatura. (a) Concentração de oxigênio; (b) Concentração de gás carbônico, para as temperaturas de 500 a 800oC. Obs: o forno possui uma largura de aproximadamente 2,5m.....	99
Figura 46 - Foto de produto acabado com esmalte refratário. (a) Com aplicação de oxigênio; (b) Sem aplicação de oxigênio, com aparecimento do "coração negro".....	100
Figura 47 - Foto de produto acabado com esmalte brilhante. (a) Com aplicação	

de oxigênio; (b) Sem aplicação de oxigênio com aparecimento do “coração negro”101

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Principais tipos de problemas identificados pela indústria brasileira de revestimentos cerâmicos.....	3
Tabela II - Classificação dos revestimentos cerâmicos.....	34
Tabela III - Correlação entre qualidade do produto e custo de produção.....	35
Tabela IV - Fases cristalinas normalmente detectadas por DRX em revestimentos cerâmicos.....	55
Tabela V - Reações de transformações térmicas em revestimentos cerâmicos detectáveis por Análises Térmicas.....	58
Tabela VI- Análise química das matérias-primas.....	75
Tabela VII - Formulação em óxidos da composição empregada.....	75
Tabela VIII - Resultados da adição de N ₂ -O ₂ (Método 1).....	79
Tabela IX - Resultados da adição de oxigênio (Método 2).....	79
Tabela X - Análise química da massa cerâmica.....	83
Tabela XI - Fluxos de oxigênio em função da área da "turfa" (A1) e relação de espessuras (Ep/Ev)*.....	89

1. Introdução

Levando-se em conta que há empresas que encontram problemas operacionais com os defeitos de oxidação, tais como o "coração negro", o objetivo deste trabalho foi estudar a influência de uma atmosfera enriquecida com oxigênio versus o defeito "coração negro", e como consequência, elevar a qualidade e a capacidade produtiva.

A idéia deste trabalho foi estudar a composição da atmosfera do forno, e injetar oxigênio no forno, de modo a tornar a atmosfera mais oxidante, nas temperaturas onde podem ocorrer a formação do "coração negro". Deste modo, deve-se caracterizar o material, para determinar estas temperaturas.

O setor de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos) é um dos mais fortes segmentos da indústria cerâmica brasileira. No entanto, no país existem poucos grupos de pesquisa da área que desenvolvem trabalhos relacionados a este tema.

Além disso, existem poucos trabalhos na literatura técnico-científica à respeito do "coração negro" e outros defeitos de produção a ele relacionados, no que diz respeito à sua eliminação por meio de estudos de atmosfera do forno e seu processo de formação por meio de óxidos de metais de transição, principalmente o ferro, que está contido nas argilas.

Os defeitos de produção podem ser ocasionados em quaisquer das

etapas do processo. Por exemplo, se ocorrem variações nas características químicas e mineralógicas das matérias-primas da massa cerâmica, poderão ocorrer problemas na prensagem, podendo levar à obtenção de um produto com propriedades mecânicas inferiores, ocasionando perdas de produção, ou não homogeneidade do produto queimado.

A atividade industrial de cerâmica, hoje fortemente globalizada, tem sido orientada pela necessidade de atingir o melhor ponto de equilíbrio possível na relação custo versus qualidade.

Aumentar a produtividade com redução de custos, promover a melhoria contínua da qualidade sem agressão ao meio ambiente e atuar com competitividade no mercado globalizado são os elementos que integram a forma para obtenção de bons resultados no setor.

Portanto, as pesquisas na área de revestimentos cerâmicos devem estar direcionadas à melhoria do processo e da qualidade do produto, entre elas a eliminação de defeitos em produtos acabados. Entre estes defeitos destacam-se o "coração negro", a "turfa", e a variação de tonalidade, que são provocados por oxidação deficiente do produto cerâmico ou pela presença de impurezas. Estes, estão entre os mais frequentes defeitos existentes na indústria de revestimentos cerâmicos.

A Tabela I apresenta um levantamento estatístico dos principais tipos de problemas enfrentados pela indústria brasileira de revestimentos cerâmicos, entre eles, os principais defeitos de produção.

TABELA I - PRINCIPAIS TIPOS DE PROBLEMAS IDENTIFICADOS PELA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS.

Problemas	F(%)
Varição de tonalidade	20%
Varição de tamanho	10%
Variações na matéria-prima	5%
Grande concorrência no mercado	5%
Dificuldades no relacionamento com os varejistas	5%
Dificuldades para realizar planejamento e controle devido a número de produtos	5%
Problemas no controle de estoque devido a informações insuficientes	5%
Problemas de Lay-out e logística interna	5%
Deficiência em controle de processo	5%
Baixa escolaridade da mão-de-obra	3%
Diferentes tonalidades gerando reclamações dos clientes finais	3%
Diferentes tonalidades gerando dificuldades de controle de estoque	3%
Controle de recebimento de materiais deficiente	3%
Condições de trabalho inadequada	3%
Varejista vende produtos com ≠ tonalidades	3%
Defeito superficial	3%
Falta de controle de variáveis que afetam tonalidades	2%
Falta de programa de treinamento	2%
Controle da qualidade do produto acabado inadequado (visual)	2%
Cientes cada vez mais exigentes	2%
Correta identificação do nicho de mercado	2%
Dificuldades de planejamento e programação devido frequência de lançamento novos produtos	2%
Dificuldades para programar produção quanto o mercado está retraído	2%
Necessidade aumento frequência de lançamentos de novos produtos;	2%

Fonte: Projeto Plataforma para a indústria brasileira de revestimentos cerâmicos - Centro Cerâmico Brasileiro - 1999.

Verifica-se portanto, que o problema de variação de tonalidade é o defeito mais crítico apontado pelas indústrias. Isto deve-se ao fato de que a variação de tonalidade é devida à diversos fatores, como sensíveis variações nas matérias-primas e nas distintas etapas do processamento.

Os defeitos de oxidação deficiente ("coração negro" e "turfa") não aparecem nas estatísticas, porque as indústrias relataram não terem este tipo de problema, contudo, encontram-se impedidas de elevar a produtividade de seus fornos devido ao aparecimento deste(s) tipo(s) de defeito(s).

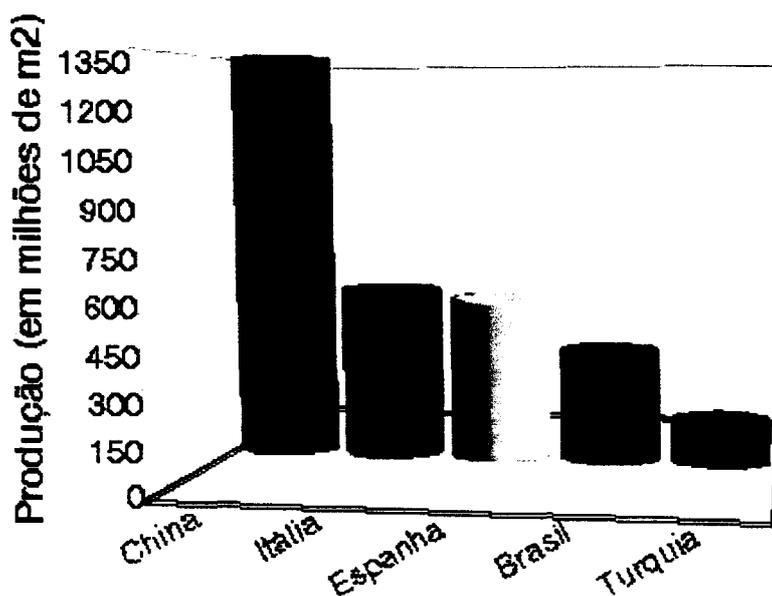
Outro motivo pelo qual não existem dados estatísticos exatos da ocorrência do "coração negro" nas indústrias é devido ao fato de que o defeito não se manifesta de forma permanente dentro de uma linha de produção. Pode ocorrer dentro de uma porcentagem relativamente grande da produção, caso algum(s) parâmetro(s) do processo produtivo esteja(m) inadequado(s) ou fora de controle. Caso contrário, a ocorrência do defeito deverá ser mínima.

Sob estas diferentes condições de pureza de matérias-primas, pressão de compactação e queima, o produto final poderá apresentar o aparecimento dos defeitos de não-oxidação ("coração negro" e "turfa").

1.1.Panorama do setor cerâmico mundial e nacional

Dentre a gama de produtos disponíveis no mercado para aplicação em revestimentos de paredes e pisos de ambientes externos e internos, tanto em residências como em edifícios e instalações comerciais e industriais, os materiais cerâmicos figuram como a melhor alternativa deste final de século, além de serem apontados também para manter e ampliar esta condição de liderança no próximo século.

Esta afirmativa é feita com base em dados estatísticos dos setores industriais cerâmicos dos principais centros produtores mundiais (ver Figura 1), líderes em qualidade e exportação.



*Figura 1 - Os maiores produtores mundiais de revestimentos cerâmicos (1998).
Fonte: Anfacer - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento.*

1.2. Pólos cerâmicos brasileiros - atuais e futuros

Conforme a Figura 1, o Brasil produziu 390 milhões de metros quadrados durante o ano de 1998, ocupando a quarta posição mundial em volume de produção, com cerca de 120 fabricantes no país. Esta produção origina-se, fundamentalmente, de dois pólos cerâmicos situados nos Estados de São Paulo e de Santa Catarina.

A região de Santa Gertrudes, SP responde por mais de 40% da produção brasileira. Por outro lado, a região de Criciúma-SC, reconhecidamente, produz o revestimento de melhor qualidade.

Desta forma, a relação brasileira de exportação e consumo interno supera o chinês, voltado fundamentalmente ao mercado interno, mas é

superado pela Espanha e Itália, com respeito ao volume de exportações.

Um outro aspecto interessante é que, embora os produtos brasileiros não ocupem no mercado internacional a posição de destaque dos fabricados na Espanha e Itália, considerados centros mundiais de excelência em qualidade de revestimento cerâmico, estes, por sua vez, não conseguem penetrar no mercado interno brasileiro, visto que não apresentam uma correlação qualidade/preço suficientemente forte para derrotar internamente o produto brasileiro.

Resulta que o setor de revestimento cerâmico brasileiro reúne a condição básica e fundamental para conquistar um espaço de grande destaque no mercado internacional, que é a competitividade no mercado interno. Esta condição é mantida graças à tradição deste seguimento industrial no Brasil, ancorada na disponibilidade de recursos minerais, energéticos e, principalmente, por apresentar o domínio tecnológico do processo industrial.

A composição aproximada dos custos de produção de revestimentos cerâmicos por m² de revestimento cerâmico é ilustrada na Figura 2.

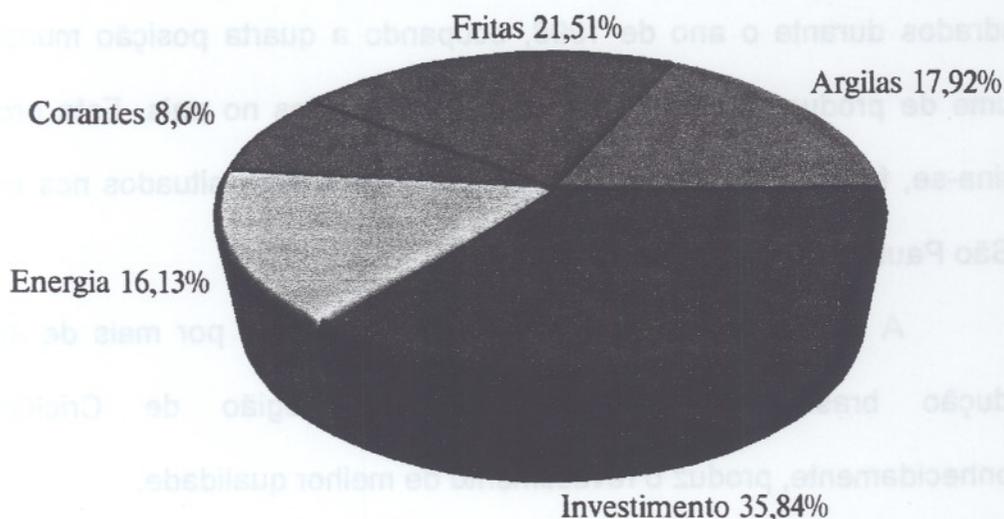


Figura 2 - Composição aproximada dos custos de produção de 1m² de revestimento cerâmico. Fonte: White Martins Gases Industriais S.A.

1.3. Definições de revestimentos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos são considerados cerâmica tradicional. Apesar disso, importantes desenvolvimentos continuam ocorrendo: melhores características estéticas e maior desempenho técnico do produto tem sido conseguidos com menor consumo de energia e menor impacto ambiental com um custo de operação mais baixo [1].

Nas últimas décadas, o setor de revestimentos cerâmicos tem crescido lentamente, e com 19% do total produzido, é o segundo maior mercado em cerâmica do mundo, ultrapassado somente por produtos de argila vermelha como tijolos e tubos, e à frente das chamadas cerâmicas técnicas. Deve ser enfatizado que é o setor cerâmico que apresenta a maior perspectiva de crescimento [2].

Os revestimentos cerâmicos são placas cerâmicas que podem ter de vários formatos e espessuras, normalmente esmaltados, produzidos a partir de uma massa cerâmica composta por matérias-primas à base de argila, quartzo e outras substâncias naturais [3]; por isso são considerados cerâmica tradicional.

Como será detalhado no Capítulo 2, tais massas, após conveniente preparação, são conformadas na forma desejada e queimadas em temperaturas elevadas (da ordem de 1000 a 1250°C, dependendo de sua classificação).

Estes materiais apresentam uma estrutura porosa, dependendo do tipo do produto e da técnica de fabricação. Devido a esta estrutura, a maioria

dos produtos cerâmicos é recoberta por uma camada impermeável, para que possa atender às características técnicas e estéticas que o mercado determina.

Como todos os materiais cerâmicos, os revestimentos são duros, resistentes, higiênicos, facilmente limpáveis, não inflamáveis e resistentes ao fogo. Características gerais: são “rígidos” (não deformam) e “frágeis” (fratura catastrófica). Todas estas características são associadas à natureza dos materiais cerâmicos.

1.4. Características básicas dos revestimentos cerâmicos

Os revestimentos cerâmicos são considerados materiais de construção de acabamento e devem atender a duas funções básicas: [3]

- uma função estética, de beleza;
- uma função técnica, de material de construção, sob o aspecto de resistir, sem romper-se ou deteriorar-se, sob as diversas solicitações do ambiente em que estão inseridos.

Estas duas funções são fundamentais e essenciais, já que uma depende da outra. Elas orientam na escolha do revestimento: [3]

- pelo critério estético, em função do gosto (cor e desenho) e das diferentes soluções propostas para cada ambiente;
- pelo critério técnico, baseado no conhecimento dos materiais e de suas características técnicas relacionadas com o ambiente de destino.

1.5. Matérias-primas cerâmicas

Atualmente, um dos maiores problemas da indústria, sem dúvida é a disponibilidade de matérias-primas em condições de qualidade e preços convenientes.

Nas indústrias cerâmicas e vidreiras este problema é agravado pelo fato das matérias-primas, produtos naturais como caulins, argilas, feldspatos, areias etc., apresentarem grandes oscilações em sua composição e em seu comportamento tecnológico, provocando grandes variações nas propriedades dos produtos acabados.

Além das matérias-primas citadas acima, outros minerais e compostos são adicionados para dar aos produtos cerâmicos propriedades específicas ou para modificar propriedades não desejáveis, tais como retração excessiva durante a secagem ou a queima, baixa resistência ao choque térmico etc.

As composições para revestimentos cerâmicos, utilizam matérias-primas naturais e constituem-se por dois tipos principais: os materiais argilosos e os não argilosos [4].

1.5.1. Matérias-primas argilosas

A matéria-prima principal utilizada em uma indústria cerâmica para formulações de massa são as argilas. A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido em água, certa plasticidade [5].

Os componentes mineralógicos principais das argilas são: caulinita, illita, clorita e montmorilonita.

As argilas apresentam uma grande variedade de tipos e composições. Dependendo do tipo de produto a ser obtido, utilizam-se as rochas naturais puras, quando as mesmas apresentam as propriedades necessárias, ou misturas de diversos tipos, de características distintas, que resultem na composição desejada.

Argilas puras, isentas de ferro, e argilas cauliníticas, com adições de materiais não argilosos, são utilizadas na produção de monoqueima gresificada branca, grés porcelanato e faiança (ver Cap. 2).

1.5.2. Matérias-primas não argilosas

As matérias-primas não-argilosas são utilizadas em mistura com as argilas, quando estas não as contêm naturalmente. Servem para formar o esqueleto do corpo cerâmico ou atuam como formadores de fase líquida.

Os compostos mineralógicos mais usados são principalmente constituídos por: quartzo, feldspato e dolomita.

1.5.3. Matérias-primas para esmaltes cerâmicos

Para a formulação dos esmaltes cerâmicos, são utilizadas as matérias-primas classificadas como fundentes, opacificantes e matérias-primas para pigmentos cerâmicos. Muitas vezes, estas matérias-primas são sintéticas.

- **Fundentes:** Ácido Bórico, Bórax, Carbonato de Sódio, Carbonato de

Potássio, Compostos de Lítio, Carbonato de Bário, Carbonato de Chumbo, Carbonato de Cálcio, Óxidos de Chumbo, Silicatos de Chumbo, Nitrato Potássico, Fluoretos, Óxido de Zinco;

- **Opacificantes:** Óxido de Estanho, Óxido de Zircônio, Óxido de Cério;
- **Matérias-primas para pigmentos cerâmicos:** Compostos de Cobalto, Cobre, Manganês, Níquel, Cromo, Ferro, Titânio, Ouro.

1.6. Formulação de massas cerâmicas para revestimentos

Uma massa é ideal para a fabricação de um produto de revestimento cerâmico quando cumprir uma série de condições:

- A relação de materiais plásticos (materiais argilosos) e materiais não-plásticos (quartzo, feldspato, chamote, etc.) deve ser tal que confira à massa cerâmica, uma plasticidade suficiente para facilitar uma boa prensagem, com aceitável resistência mecânica a verde e a seco. É importante lembrar que os materiais não-plásticos diminuem a resistência mecânica a verde e a seco.
- Deve ser facilmente defloculável, se a moagem é feita por via úmida, que é o caso mais freqüente na fabricação de produtos gresificados.
- Por último, a massa cerâmica deve possuir uma composição químico-mineralógica equilibrada tal que no processo de queima as transformações físico-químicas que ocorrem produzam as quantidades necessárias de fase vítrea com uma viscosidade adequada. Isso evita a deformação das peças e confere ao produto acabado as características tecnológicas desejadas (coeficiente de dilatação, resistência mecânica, porosidade, etc.). Além

disso, a massa em questão deve ser não deve sofrer grandes alterações com as variações de temperatura de queima dentro de certos limites. Em outras palavras, deve possuir uma faixa de queima a mais ampla possível.

Assim, é fácil compreender que uma caracterização químico-mineralógica das argilas e o estudo dos componentes que conferem as características às massas cerâmicas permitirão:

- Compreender as alterações das massas cerâmicas utilizadas habitualmente;
- Estudar as modificações que devem ser realizadas em uma massa cerâmica para alterar alguma(s) propriedade(s) do suporte;
- A utilização de novas matérias-primas.

1.7. Estruturas de silicatos

O estudo das características estruturais dos materiais permite um melhor entendimento das propriedades físicas e físico-químicas dos minerais, em geral permitindo explicar adequadamente o seu comportamento.

Em relação aos silicatos, observa-se que, uma vez que as ligações nos silicatos é predominantemente iônica, estes minerais tendem a apresentar propriedades associadas à alta força desta ligação, que é quantitativamente indicada pela dureza, ponto de fusão relativamente alto e baixo coeficiente de expansão. Mais diretamente, a configuração estrutural revela o hábito cristalino de um determinado mineral [6].

De um modo geral, os silicatos são constituídos por unidades tetraédricas nas quais um átomo de silício no centro do tetraedro é circundado por quatro átomos de oxigênio, nas posições intersticiais. O compartilhamento

do átomo de oxigênio por dois átomos de silício dá origem às estruturas básicas dos silicatos, sendo que as estruturas são construídas pelo compartilhamento de um a quatro átomos de oxigênio [7].

Os ortossilicatos são compostos por uma unidade tetraédrica na qual nenhum dos átomos de oxigênio é compartilhado com outro silício, como pode ser observado na Figura 3. A fórmula geral destes minerais é $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Uma vez que estes minerais se apresentam como unidades discretas, não possuem planos de clivagem marcantes e os cristais são granulares, sem forma preferencial [6].

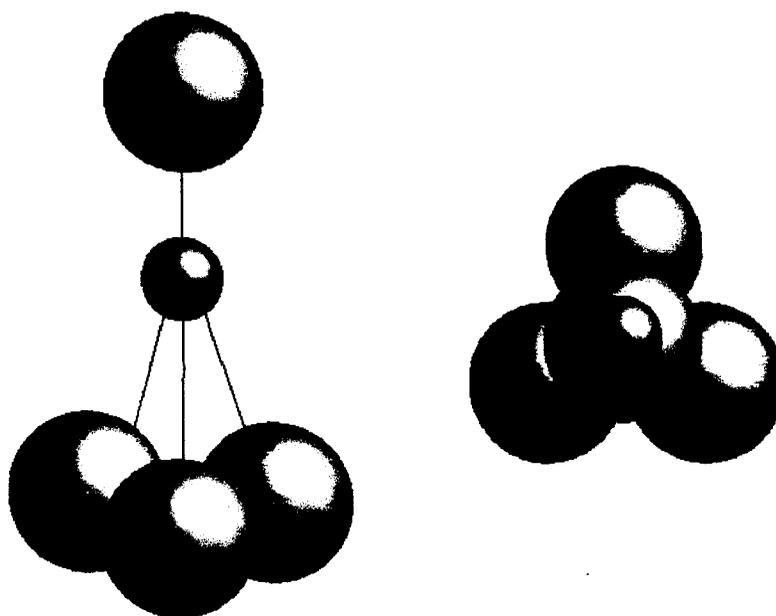


Figura 3 - Estrutura dos ortossilicatos.

Os pirossilicatos são compostos de dois tetraedros que compartilham um único oxigênio, como pode ser visto na Figura 4. De um modo geral, pouco se conhece a respeito dos pirossilicatos, uma vez que eles não ocorrem em quantidade suficiente para ter importância industrial. Suas

propriedades são semelhantes às dos ortossilicatos, sendo sua estrutura composta por unidades discretas de $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ unidas por outros cátions. Esta estrutura dá origem a partículas de moderada dureza e densidade [6].

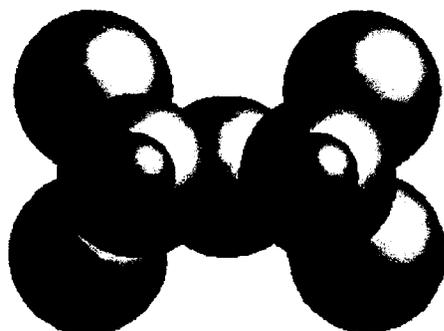


Figura 4 - Estrutura dos piroossilicatos.

Os piroxênios, ou metassilicatos, são compostos de tetraedros que compartilham dois átomos de oxigênio formando cadeias simples, conforme a Figura 5. A fórmula geral destes minerais é $(\text{SiO}_3)^{2-}$. As unidades estruturais são ligadas, nas outras duas direções através de outros poliedros, além da sílica, ou podem formar estruturas em anel de qualquer magnitude pela união dos tetraedros das pontas [7]. No caso da estrutura em cadeia, são formados cristais alongados com um ou dois planos de clivagem [6].

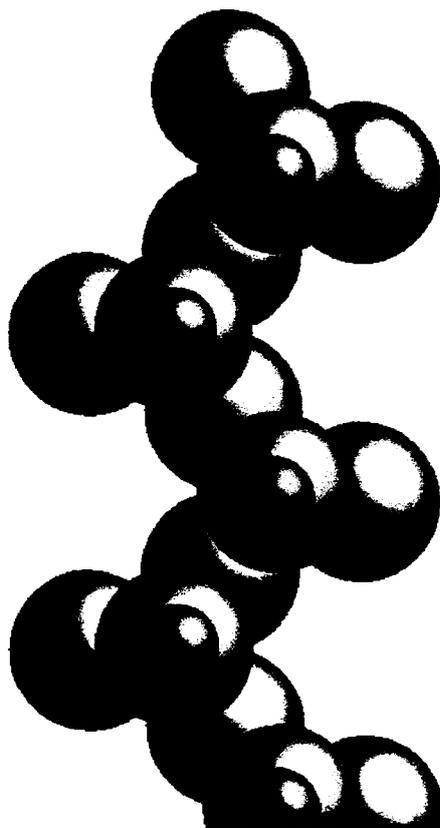


Figura 5 - Estrutura dos piroxênios.

Os anfibólios são compostos de tetraedros de sílica que podem compartilhar dois ou três oxigênios para formar uma cadeia dupla (Figura 6). Esta estrutura pode ser vista como a união de duas cadeias de piroxênio com tetraedros alternados unindo as cadeias. Assim como no caso anterior, as duas cadeias são ligadas através de outros cátions. Também é comum observar-se a presença de grupos hidroxila. A fórmula geral destes minerais é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^6$ [7]. A diferença característica entre os anfibólios e os piroxênios está no ângulo de clivagem, que é de 55° e 93° , respectivamente. Esta diferença faz com que os anfibólios formem estruturas em placas, enquanto que os piroxênios possuem uma secção transversal retangular [6].

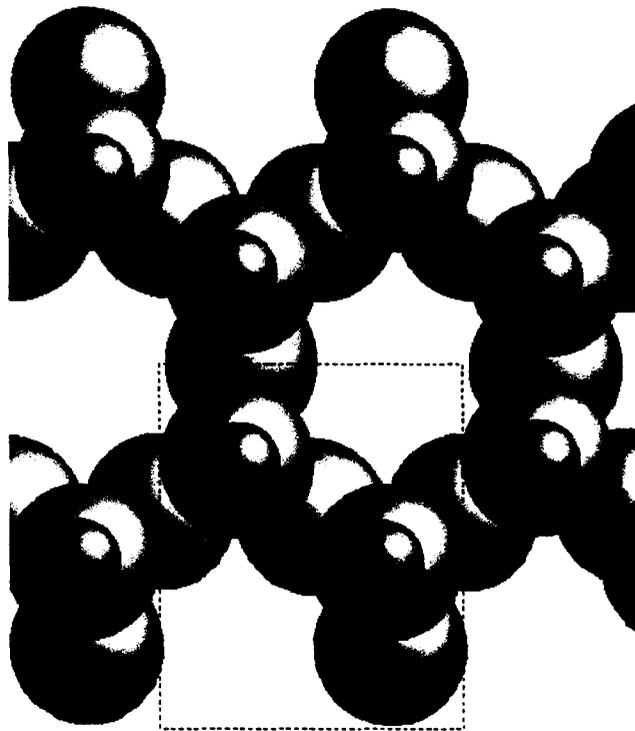


Figura 6 - Estrutura dos anfibólios.

Os silicatos em folha são compostos de tetraedros de sílica que compartilham três átomos de oxigênio para formar uma rede contínua bidimensional. A fórmula geral destes minerais é $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ e estes podem estar associadas com uma rede de cátions octaedricamente coordenados [7].

A simetria análoga e as dimensões quase idênticas das camadas tetraédricas e octaédricas permitem que estas se combinem pelo compartilhamento do oxigênio superior da camada de sílica com a camada octaédrica. As sub-unidades de sílica são distorcidas de sua simetria idealmente hexagonal para uma simetria ditrigonal, através da rotação oposta de tetraedros alternados. Esta distorção da estrutura ocorre devido à diferença de tamanho das duas camadas, sendo a estrutura tetraédrica ligeiramente maior. A tensão gerada é aliviada por uma pequena expansão da camada octaédrica e contração da camada tetraédrica. Os sítios de coordenação

restantes da estrutura octaédrica são preenchidos pela ligação com grupos hidroxila [8].

Existem dois meios principais de se combinar esses dois tipos de camadas. O primeiro constitui camadas tetraédricas e octaédricas alternadas, sendo este arranjo descrito como 1:1 ou T:O, de acordo com a Figura 7. Este grupo inclui a caulinita, principal componente das argilas, e a cristolita. A principal ligação entre as camadas são pontes de hidrogênio entre grupos -OH de uma camada e -O- ponteantes na camada seguinte [8]. É formada uma ligação fraca, que dá origem à excelente clivagem observada nas caulinitas. A predominância de pequenos cristais é atribuída à falta de simetria na camada, já que um lado é formado por tetraedros e o outro por octaedros [9].

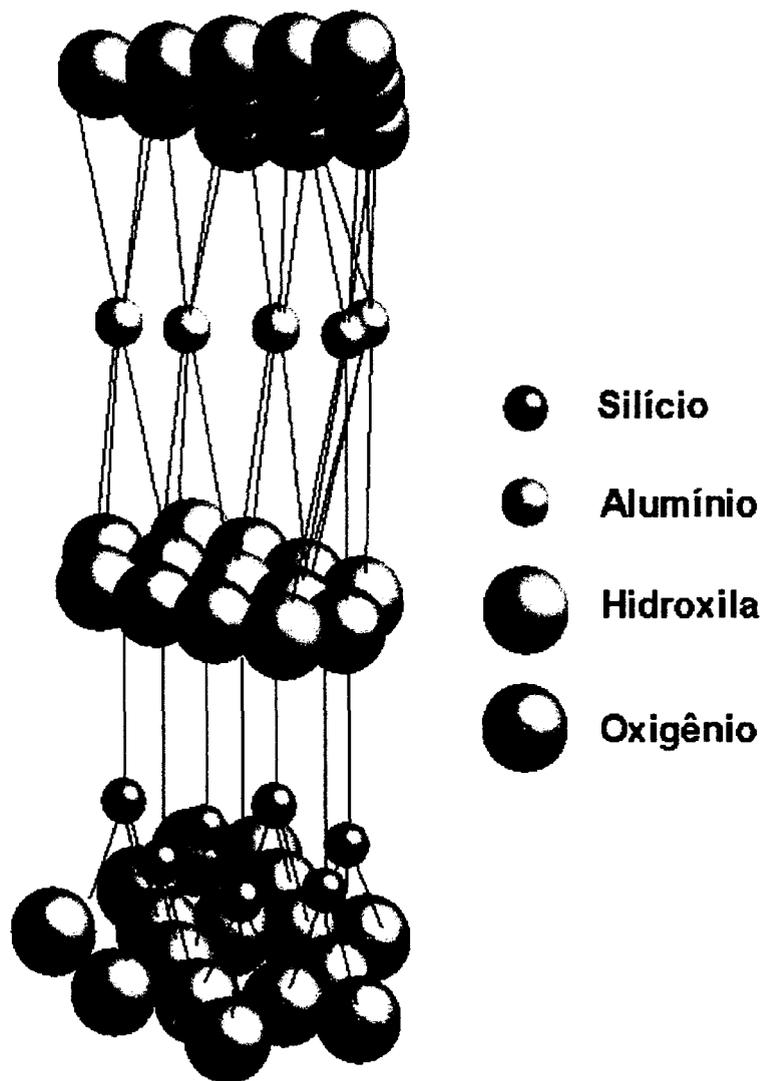


Figura 7 - Estrutura do tipo 1:1, representando a caulinita, em perspectiva explodida na direção c.

O segundo tipo tem unidades repetidas de camadas tetraédricas : octaédricas : tetraédricas, sendo descritas como T:O:T ou arranjo 2:1. Se a camada octaédrica consistir de cátions M^{2+} , então todos os sítios octaédricos são ocupados para manter a neutralidade. Se cátions M^{3+} são usados, então apenas $\frac{2}{3}$ dos sítios octaédricos são ocupados [8]. Os minerais de três camadas incluem o talco, as pirofilitas, as montmorilonitas, as ilitas e as micas.

O talco é formado por duas camadas tetraédricas, sendo a camada

octaédrica constituída de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Este mineral ocorre como placas de tamanho relativamente alto devido à não existência de elevadas tensões dentro da rede e de substituição isomórfica. As fracas ligações entre as camadas dá origem a uma acentuada clivagem no plano perpendicular ao eixo cristalográfico c [10].

A pirofilita é composta por duas camadas tetraédricas ligadas por íons alumínio em coordenação octaédrica. Não ocorre substituição isomórfica e, assim como no talco, a clivagem ocorre entre as camadas devido à ruptura entre as fracas ligações oxigênio-oxigênio. A pirofilita é encontrada sob a forma de grandes placas devido ao arranjo simétrico das camadas na folha [9].

A estrutura básica das montmorilonitas, das illitas e das micas é basicamente a mesma das pirofilitas, sendo que a diferença está no grau de substituição de cada tipo de mineral. Desta forma, estes minerais podem apresentar um diferente número de íons nos sítios octaédricos e a substituição tetraédrica pode ser representada pela fórmula $(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})$, sendo que nas montmorilonitas, $x < 0,25$, nas illitas x varia de 0,25 a 0,75 e nas micas $x > 0,75$. Desta forma, as montmorilonitas apresentam partículas extremamente finas, alta capacidade de troca de cátions e elevado inchamento por adsorção de água entre as camadas, o que não ocorre nos dois outros minerais [9].

As redes tridimensionais são compostas de tetraedros de sílica que compartilham os quatro átomos de oxigênio para formar uma estrutura contínua, como a observada no quartzo. A fórmula geral é SiO_2 . O grupo dos feldspatos também possui esta estrutura; entretanto, certas modificações presentes influenciam grandemente as propriedades [7].

As estruturas dos feldspatos são baseadas em redes com tetraedros

de SiO_4 e AlO_4 , possuindo cátions dos tipos alcalinos e alcalino-terrosos situados nos interstícios da rede. Os cátions grandes são ligados à rede devido à deficiência de carga positiva causada pela presença de tetraedros de AlO_4 . A estrutura, uma rede tridimensional, é composta de tetraedros de SiO_4 compartilhados com íons alumínio substituindo átomos de silício. A carga negativa resultante é balanceada pela inclusão de cátions nas aberturas da rede. O tipo de feldspato formado depende do cátion adicionado [10].

Outra estrutura formada por uma matriz constituída de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 são as zeólitas, que possuem uma rede rígida aberta. Existem 34 zeólitas naturais e quase 100 zeólitas sintéticas, preparadas sob condições hidrotérmicas a partir de géis de aluminossilicatos [8].

2. Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos

O processo de fabricação de revestimentos cerâmicos desenvolve-se em uma série de etapas sucessivas, que podem ser resumidas da seguinte maneira [11]:

- Preparação das matérias-primas;
- Conformação e secagem à verde das peças;
- Queima ou queimas, com ou sem esmaltação;
- Tratamentos adicionais;
- Classificação e embalagem.

Os revestimentos cerâmicos podem ser esmaltados ou não-esmaltados e podem ser produzidos por procedimentos de monoqueima, biqueima ou terceira queima. Portanto, dependendo do tipo de produto e de processo, será realizada ou não a etapa de esmaltação; ou se modificará a seqüência das etapas de forma adequada (Figura 8).

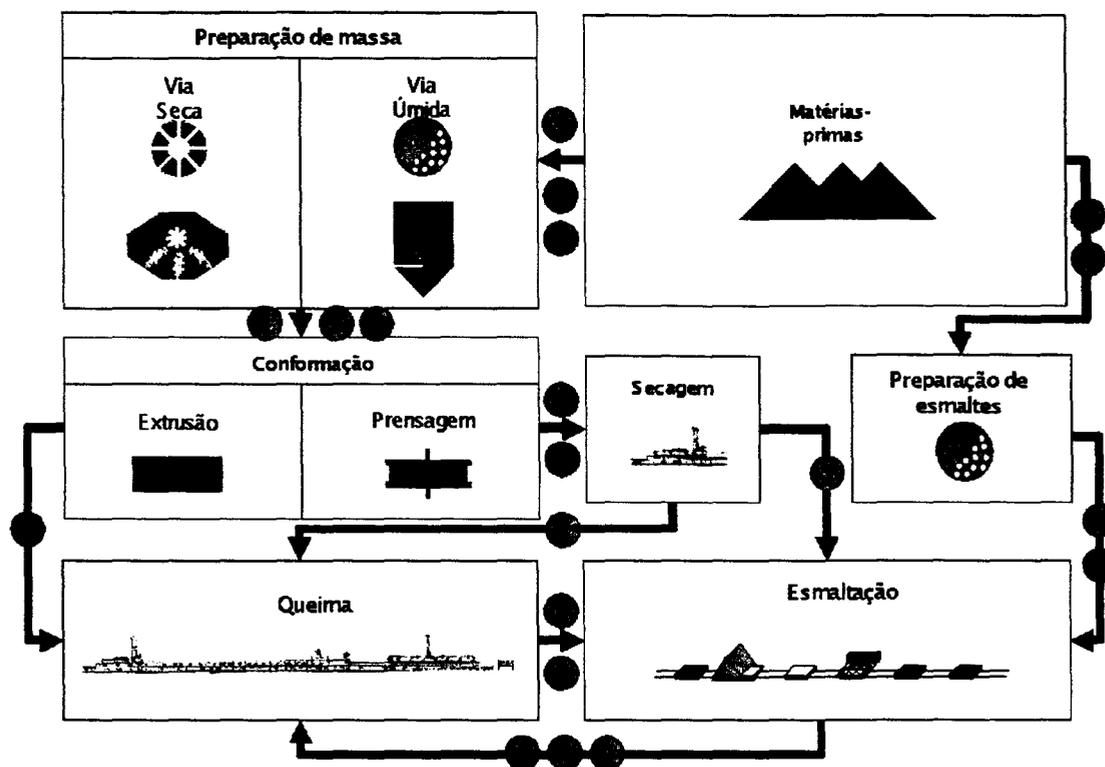


Figura 8 - Diagrama dos processos de fabricação dos revestimentos cerâmicos considerados. 1) Monoqueima: Matérias-primas → Preparação de massa → Conformação → Secagem → Esmaltação → Queima. 2) Biqueima: Matérias-primas → Preparação de massa → Conformação → Queima → Esmaltação → Queima. 3) Revestimento não-esmaltado (grés porcelanato): Matérias-primas → Preparação de massa → Conformação → Secagem → Esmaltação → Queima. 4) Terceira queima: após a monoqueima ou a biqueima, faz-se uma decoração e uma nova queima.

2.1. Preparação das matérias-primas

O processo cerâmico começa com a seleção das matérias-primas que devem formar parte da composição da massa, as quais são fundamentalmente argilas, feldspatos, areias, carbonatos e caulins.

Na indústria cerâmica tradicional, as matérias-primas podem ser geralmente utilizadas tal como são extraídas da mina ou jazida, ou depois de submetidas a um tratamento mínimo. Sua procedência natural exige, na maioria dos casos, uma homogeneização prévia que assegure a continuidade

de suas características, a curto e a médio prazo.

2.2. Conformação das peças

A formação de peças cerâmicas por prensagem pode ser dividida nas seguintes etapas:

- Preparação da massa;
- Adição do ligante;
- Transporte da massa;
- Carregamento do molde;
- Prensagem;
- Descarga da peça;
- Manuseio do produto a verde.

Esta seqüência de etapas continua com a secagem e a queima.

Os modelos de prensagem devem ter em conta as variações das propriedades do pó e prever as propriedades do produto final; o modelo se complica, pois há interações entre as diversas etapas, por exemplo:

- A distribuição de densidade no produto prensado depende da preparação do pó, manuseio e preenchimento do molde;
- A distribuição de densidade, junto com os aditivos influenciam as propriedades do produto sinterizado.

Estas considerações dividem o estudo da compactação em: preparação do pó e mecânica da prensagem.

A preparação do pó envolve todas as variáveis em escala microscópica como: distribuição granulométrica, atividade da superfície das

partículas, ligante a utilizar, proporção ótima e como distribuí-lo. Ainda que algumas considerações, como a geometria dos grânulos, tenham uma influência marcante no carregamento dos moldes e nas etapas posteriores.

A mecânica da prensagem inclui variáveis como quantidade e velocidade de carga e possibilidades de distribuição, altura dos punções, velocidade de aplicação da pressão, número de golpes, temperatura dos punções, materiais a utilizar em moldes e punções e dimensões dos mesmos.

2.3.Secagem de peças conformadas

A peça cerâmica uma vez conformada é submetida a uma etapa de secagem, com o fim de reduzir o conteúdo de umidade até níveis suficientemente baixos (0,2-0,5%), para que as fases de queima e, se necessário, esmaltação se desenvolvam adequadamente.

Nos secadores normalmente utilizados na indústria cerâmica, o calor é transmitido principalmente por convecção dos gases quentes até a superfície da peça. Portanto, durante a secagem de peças cerâmicas, ocorre simultânea e consecutivamente um deslocamento de água através do sólido úmido e através do gás. O ar utilizado deve ser suficientemente seco e quente, pois é utilizado não só para eliminar a água procedente do sólido como também para fornecer a energia, em forma de calor, de que necessita essa água para ser evaporada.

2.4.Esmaltação

A esmaltação consiste na aplicação, por distintos métodos de uma ou várias camadas de vidro com uma espessura compreendida entre 75-500 micras no total, que cobre a superfície da peça. Este tratamento é realizado para conferir ao produto queimado uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como: impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura superficial e resistência química e mecânica.

A natureza da camada resultante é essencialmente vítrea, ainda que sejam incluídos, em muitas ocasiões, elementos cristalinos em sua estrutura.

O vidro, assim como a massa cerâmica, está composto por uma série de matérias-primas inorgânicas. Contém sílica como componente fundamental (formador de vidro), assim como outros elementos que atuam como fundentes (alcalinos, alcalino-terrosos, boro, zinco, etc.), como opacificantes (zircônio, titânio, etc.), como corantes (ferro, cromo, cobalto, manganês, etc.).

Dependendo do tipo de produto, de sua temperatura de queima, e dos efeitos e propriedades a serem obtidos no produto acabado, uma ampla variedade de esmaltes é formulada.

Em outros processos cerâmicos (porcelana artística, sanitários) são utilizadas na formulação de vidros única e exclusivamente matérias-primas cristalinas, naturais ou sintéticas, que fornecem os óxidos necessários. Por outro lado, no processo de fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos, são utilizadas matérias-primas de natureza vítrea (fritas), preparadas a partir dos mesmos materiais cristalinos submetidos previamente a um tratamento térmico

de alta temperatura.

2.5. Queima

A queima dos produtos cerâmicos é uma das etapas mais importantes do processo da fabricação, sendo responsável por grande parte das características finais do produto cerâmico: resistência mecânica, estabilidade dimensional, resistência aos agentes químicos, facilidade de limpeza, resistência ao fogo, etc.

As variáveis fundamentais que devem ser consideradas na etapa de queima são: o ciclo térmico (temperatura-tempo, Figura 9), e a atmosfera do forno, que devem ser adaptados a cada composição e tecnologia de fabricação, dependendo do produto cerâmico que se deseja obter.

A operação de queima consiste em submeter as peças a um ciclo de tratamento térmico, durante o qual ocorre uma série de reações na peça, as quais provocam alterações em sua microestrutura e lhe conferem as propriedades finais desejadas.

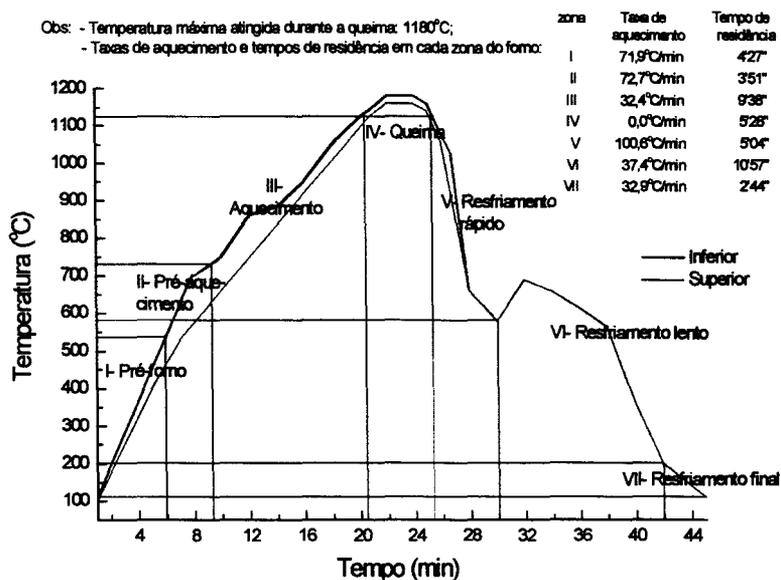


Figura 9 - Representação esquemática de um ciclo de queima típico para revestimentos cerâmicos.

Os materiais cerâmicos podem ser submetidos a uma, duas ou mais queimas. Os revestimentos não esmaltados recebem uma única queima; no caso de revestimentos esmaltados, podem ser submetidos a uma queima após a aplicação do esmalte sobre as peças cruas (processo de monoqueima), ou sofrer uma primeira queima para obtenção do biscoito, sobre o qual se aplicará o esmalte, para submetê-lo em seguida a uma segunda queima (processo de biqueima). Em alguns materiais decorados se aplica uma terceira queima a uma temperatura de tratamento térmico mais baixa.

A queima rápida dos revestimentos cerâmicos, atualmente predominante, é realizada em fornos a rolos (ver Figura 10), permitindo reduzir extraordinariamente a duração dos ciclos de queima, até tempos inferiores a 40 minutos, devido à melhora dos coeficientes de transmissão de calor das peças, e à uniformidade e flexibilidade dos mesmos.

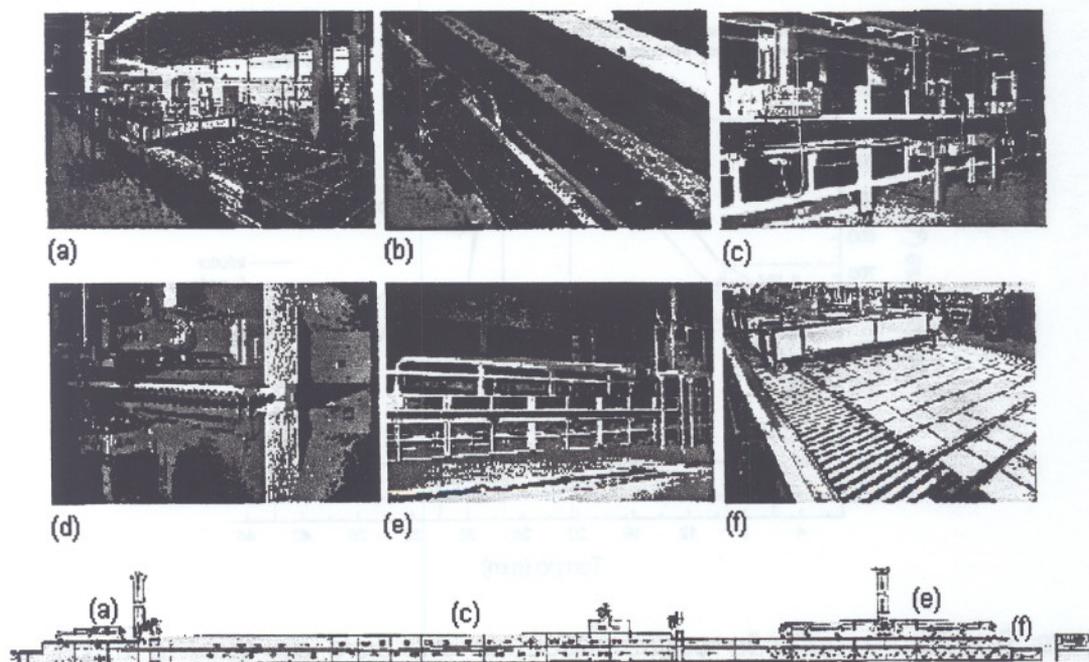


Figura 10 - Forno a rolos utilizado para queima de revestimentos cerâmicos. (a) Entrada do forno, com módulo de alimentação e vista do pré-forno e sistema de aspiração de gases; (b) Detalhe do sistema de movimentação de rolos por engrenagem; (c) Zona de queima com alto rendimento térmico e recuperação de ar quente; (d) Zona padrão de queima: altamente isolante e rolos perfeitamente alinhados em ambas as extremidades; (e) Zona de resfriamento lento e de resfriamento direto: projetado para otimização da curva de resfriamento; (f) Seção final do forno com zona de resfriamento final e saída do revestimento cerâmico [12].

O forno a rolos consiste de uma estrutura de aço que suporta uma estrutura (soleira-paredes-teto) fabricada de refratários, isolantes e fibras cerâmicas. O conjunto caracteriza-se pelas dimensões limitadas, alto poder isolante e resistência aos choques térmicos. Isto reduz ao mínimo a inércia térmica do forno favorecendo tanto a resposta rápida na modificação da curva de queima quanto a rapidez do aquecimento e resfriamento do forno.

Nos fornos a rolos, as peças se movem por cima dos rolos e o calor necessário para sua queima é fornecido por uma seqüência de queimadores de gás natural/GLP-ar, situados ao longo das paredes do forno (Figura 11). Os

mecanismos principais de transmissão de calor presentes durante este processo são a convecção e a radiação).

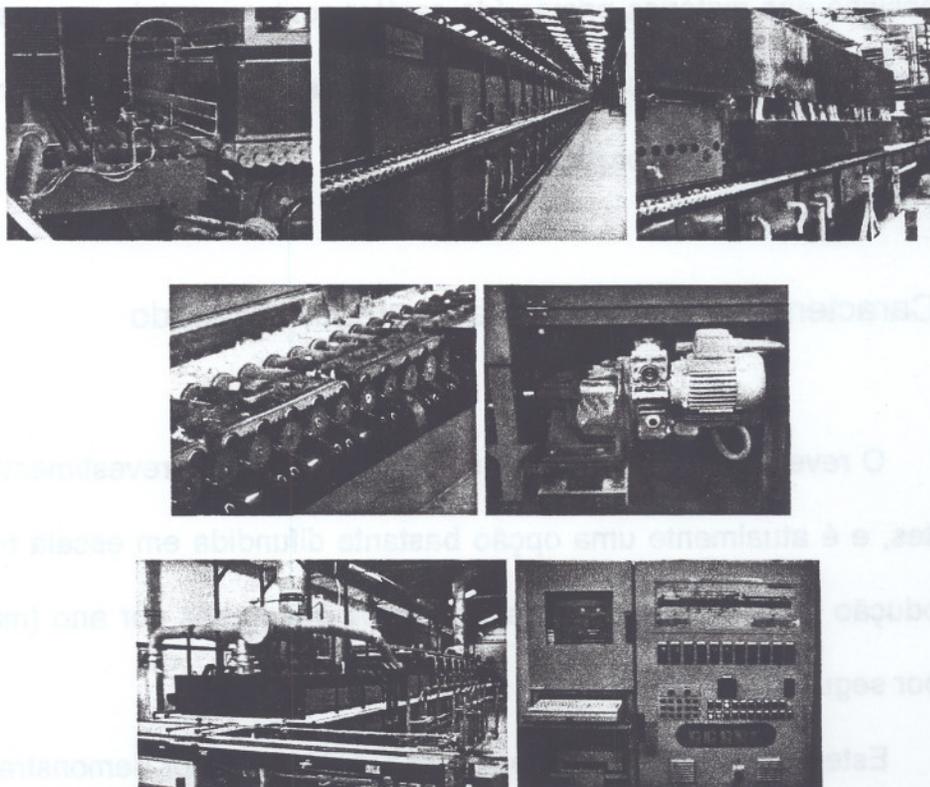


Figura 11 - Fornos a rolos. Cortesia: Cerâmica Gerbi.

Ao tratar-se de fornos não muflados, o contato dos gases de combustão com o produto é direto, o qual melhora os coeficientes de transporte de calor, diminuindo a duração do ciclo de queima, reduzindo o consumo energético e aumentando a flexibilidade destes fornos em relação aos anteriormente empregados para este processo.

Os gases quentes resultantes da operação de queima são lançados na atmosfera por dois pontos emissores. De um lado, os gases procedentes da zona de pré-aquecimento e queima são emitidos por uma chaminé que se encontra na entrada do forno, e os gases da zona de resfriamento por uma

chaminé na saída do mesmo.

Os gases procedentes do processo de pré-aquecimento e queima se compõem principalmente de substâncias procedentes da combustão, da decomposição das matérias-primas (de carácter contaminante) e por partículas de pó em suspensão. Já os gases da etapa de resfriamento constituem-se de ar quente, podendo conter partículas de pó.

2.6. Características tecnológicas do produto acabado

O revestimento cerâmico é um dos mais antigos revestimentos para ambientes, e é atualmente uma opção bastante difundida em escala mundial, cuja produção atingiu os 3,7 bilhões de metros quadrados por ano (mais que 100m² por segundo).

Este volume de produção é sem dúvida a melhor demonstração da validade do uso do material cerâmico na construção civil, bem como, da confiabilidade da sua tecnologia de produção.

A difusão do produto revestimento cerâmico nas aplicações mais diversificadas do ponto de vista geográfico, cultural e econômico implica numa diferenciação de materiais, que pode resultar em produtos muito diferentes uns dos outros nas características técnicas, custos e, como consequência, na configuração da instalação produtiva.

O mercado internacional é bastante complexo e, portanto, uma classificação de tipologia de produtos deve levar em conta os aspectos técnicos, como estabelecidos pelas normas EN, ASTM, ISO ou outras, e aliar conceitos estéticos e valor comercial do revestimento.

Dependendo do tipo de matérias-primas utilizadas e da tecnologia de produção, existem diversos tipos de revestimentos cerâmicos com características distintas e cor de suporte diferenciada.

Podem ser classificados conforme sua superfície em esmaltados ou não esmaltados, e dentro destas duas famílias principais, de acordo com o processo utilizado em extrudados e prensados. Podem ainda ser classificados em função do tipo de tratamento térmico em biqueima ou monoqueima.

2.6.1.Esmaltados e não-esmaltados

Os revestimentos esmaltados possuem a superfície recoberta de uma camada de vidro colorido, que é responsável por importantes características estéticas (cor, brilho, decoração, etc.) e técnicas (dureza, impermeabilidade, etc.). Todas estas características, seja técnica ou estética, dependendo do tipo de esmalte, podem variar muito. Os revestimentos não esmaltados são praticamente uniformes em toda a espessura, sem nenhuma descontinuidade, e normalmente sem decoração nem desenho.

2.6.2.Com suporte poroso ou compacto

Os suportes (corpo do revestimento cerâmico) podem ser compactos (ou, para usar um termo da tecnologia cerâmica, "gresificado") - quase como um vidro, ou desprovido da presença de poros. Para "ver" este aspecto do suporte deve-se utilizar um potentíssimo microscópio; mas consegue-se medir esta porosidade, por meio da quantidade de água

absorvida em condições particulares. Esta medida é denominada absorção de água. É evidente que, quanto mais alto é a absorção de água, mais poroso é o suporte.

2.6.3.Prensado ou extrudado

Prensagem e extrusão são os dois métodos que podem ser utilizados para a conformação de revestimentos cerâmicos. Os revestimentos prensados são obtidos a partir de uma massa em pó, que será compactada e conformada em uma prensa de alta pressão. Os revestimentos extrudados são obtidos a partir de matéria-prima na forma de uma pasta, e a forma é conferida fazendo-se passar esta pasta através de um orifício especial.

2.6.4.Massa vermelha ou massa branca

Em função da matéria-prima utilizada, o suporte de revestimento pode ser colorido (do marrom ao vermelho, com toda uma série de tonalidade intermediária). A cor do suporte é, no produto esmaltado, de importância relativa. Em alguns produtos não esmaltados são obtidas diversas colorações mediante adições de pigmentos corantes. Os produtos considerados como cerâmica branca, na verdade apresentam tonalidades que variam do marrom-claro ao cinza-claro.

2.6.5.Formatos

As formas mais difundidas são o quadrado e o retângulo, mas algumas vezes podem ser variados (por exemplo, hexágono, octógono, etc.). Quanto à dimensão, vai-se do "mosaico" (revestimento com superfície de área inferior a 90 cm²) até os formatos grandes de até 60 cm de lado ou superior. A espessura varia de poucos milímetros até cerca de 2cm.

2.6.6.Denominações técnico-comerciais

Os revestimentos cerâmicos são classificados em diversas classes, com denominações técnico-comercial específicas. Cada classe distingue-se uma da outra e são classificadas quanto ao seu aspecto e pela tecnologia de produção.

As principais denominações utilizadas são detalhadas a seguir.

- **Azulejo:** Revestimento esmaltado em biqueima (uma tecnologia que prevê duas queimas distintas, a primeira para o suporte e a segunda para o esmalte), com suporte poroso e colorido, conformado por prensagem.
- **Piso:** Revestimento esmaltado em monoqueima (uma tecnologia que prevê somente uma queima, simultaneamente do esmalte e do suporte), com suporte escuro ou claro, compacto ou poroso (monoporosa), conformado por prensagem.
- **Lajota:** Revestimento não esmaltado, com suporte colorido, em geral compacto, obtido por extrusão.
- **Grés porcelanato:** Revestimento não esmaltado, com suporte claro ou

colorido com adição de pigmento, para obtenção de efeitos especiais (tipo granito), extremamente denso, obtido por prensagem. Normalmente, após a prensagem, a superfície é polida.

As descrições acima correspondem, para cada classe, à maioria dos produtos disponíveis no mercado brasileiro.

2.6.7. Classes de absorção de água

Além desta subdivisão, estritamente ligada ao processo de produção utilizado, os revestimentos cerâmicos são classificados de acordo com suas características de absorção de água, mediante uma denominação tipológica de uso comercial, conforme apresentado na Tabela II. É utilizada a denominação oficial estabelecida pela normativa brasileira ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

TABELA II - CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Superfície	Tipo	Abs.Água (%)	Peso (kg/m²)	Espessura (mm)	Classe*
Esmaltada	Monoqueima branca	0-3	18-20	8-10	BI
		3-6	"	"	BIIa
	Monoqueima Vermelha	0-3	16-23	8-10	BI
		3-6	"	"	BIIa
		6-9	"	"	BIIb
	Faiança Branca	9-12	"	"	BIII
		6-9	7-8	3-4	BIIb
9-25	"	"	BII		
Não esmaltada	Grés Vermelho	0-3	18-20	8-10	BI
		3-4	"	"	BIIa
	Grés Porcelanato	0-1	18-22	8-10	BI

* A classificação é feita da seguinte forma: B=prensado (A para extrudado) ; I, IIa, IIb, III = classes de absorção de água.

3. Revisão da Literatura

3.1. Processos de formação dos defeitos de não-oxidação

Os minerais argilosos usados nas formulações de composições para revestimentos cerâmicos, frequentemente, contém apreciáveis quantidades de substâncias capazes de reagir com o oxigênio, quando a temperatura é suficientemente elevada [13-16]. Estas substâncias são principalmente: carbono e matéria orgânica, enxofre e seus compostos, e alguns óxidos de metais de transição (principalmente ferro) quando em estados inferiores de valência [13], que podem gerar defeitos no produto cerâmico sinterizado. Por isto é necessário utilizar uma atmosfera rica em oxigênio para oxidá-los, em etapas não muito avançadas do processo de queima [13-15].

Quando a oxidação é incompleta [17], o produto cerâmico queimado apresenta alterações de cor e de textura em seu interior. Um núcleo escuro, conhecido como “coração negro”, desenvolve-se durante a queima. Sua origem é devido à resíduos de carbono formados por decomposição térmica da matéria orgânica contida nas argilas, mas a cor escura do centro é devido ao ferro que está presente em um estado reduzido. A principal fonte de redução

do óxido férrico (Fe_2O_3) para óxido ferroso (FeO) é a presença de um resíduo carbonáceo resultante da carbonização de impurezas orgânicas [18]. E isto depende da velocidade de oxi-redução destes metais de transição, que as argilas contém [16], e esta velocidade depende por sua vez dos seguintes fatores:

- Natureza e quantidade das substâncias oxidáveis;
- Tamanho de partícula destas substâncias;
- Taxa de aquecimento;
- Concentração de oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de enxofre (SO_2) na atmosfera que rodeia as substâncias oxidáveis;
- Variações de composição e de textura que experimenta a peça nas distintas etapas de queima [13].

O “coração negro” ocorre com muita frequência no caso da queima rápida. Para se obter um produto de melhor qualidade, é melhor uma queima mais lenta, embora isto nem sempre seja possível, devido ao custo. O conhecimento dos fatores que influenciam sua formação é necessário para sua eliminação [18].

A presença do “coração negro” é considerada um defeito de produção que precisa ser eliminado [14,15].

Em geral, as pesquisas realizadas envolvem o estudo de métodos para evitar o “coração negro”, ou eliminá-lo, quando aparece [18].

Pode aparecer:

- Quando utiliza-se ciclos de queima excessivamente curtos;

- Na produção de peças de grandes dimensões, onde faz-se necessário aumentar a espessura da peça e sua compactação para lhes conferir a resistência mecânica adequada;
- Na produção de peças cujos efeitos decorativos são feitos por serigrafia, já que os poliálcoois utilizados podem ser absorvidos pelo suporte, aumentando sensivelmente o conteúdo de matéria orgânica do suporte cerâmico.

Se o “coração negro” é intenso, pode levar a deformações dimensionais e ao comprometimento da planaridade do produto sinterizado, ao surgimento de bolhas no esmalte e regiões com variação de tonalidade, chegando mesmo a provocar o inchamento com o aparecimento de cavidades lenticulares (na forma de pequenas lentes) na espessura da peça [19].

Para realizar queima rápida se faz necessário otimizar as matérias-primas, desprezando as que contém elevadas quantidades de sulfetos ou de matéria orgânica não oxidada. No entanto, existindo estas substâncias indesejáveis, é necessário atuar sobre a atmosfera do forno e também sobre a formulação das peças, incorporando quantidades adequadas de substâncias não plásticas [16].

O “coração negro” desenvolve-se durante o processo de queima e sua origem está relacionada às matérias-primas, bem como às diversas fases do processo de fabricação.

Cada fabricante trabalha com distribuição granulométrica e de tamanho de partículas diferentes, mais adequado ao produto desejado. Assumindo que as composições das massas sejam as mesmas, quanto mais compacta a estrutura, menor será a intensidade das reações durante a queima

devido a dificuldade da difusão de oxigênio para a região de oxidação; e quanto menor o tamanho de partícula da sílica mais fase vítrea será formada, e isto resulta em menor porosidade. Oxidação intensa é obtida com uma distribuição granulométrica que leve a uma alta permeabilidade [16], no entanto, existe perda das propriedades mecânicas. O processo de obtenção do pó também influencia a porosidade do material [20].

Na prensagem, existe uma clara correlação entre a pressão aplicada, a curva de gresificação e a ocorrência do “coração negro”. Quanto maior a pressão, maior a gresificação (menor retração de queima) e maior a incidência de “coração negro” [21]. Uma vez que com maior compactação, fecham-se os poros, dificultando a saída dos gases e vapores provenientes da peça e a penetração de oxigênio e, por sua vez, a saída dos gases provenientes da oxidação da matéria orgânica.

Há também uma relação entre a ocorrência do “coração negro” e a umidade contida na peça. É preferível que a peça esteja bastante seca ao entrar no forno, uma vez que a umidade formará vapor, aumentando a quantidade de material a ser eliminado [18].

Por outro lado, a vaporização da água abre canais capilares, facilitando a difusão do oxigênio [22-24].

Não há dúvida de que a queima é a mais importante etapa do processamento ligada à formação do “coração negro”. Em uma atmosfera oxidante, que é o caso da maioria dos fornos, as possibilidades de ocorrência da formação de “coração negro” é mínima. A afinidade do oxigênio pelo carbono é muito maior do que pelo ferro, e é, portanto, necessário empregar uma atmosfera altamente oxidante na primeira etapa da queima, ou seja, no

início do aquecimento [21]. Em atmosferas redutoras, geradas pela combustão da matéria orgânica a temperatura de sinterização é menor e a incidência de “coração negro” é maior. Isso ocorre porque em atmosfera redutora, os elementos deletérios da massa cerâmica fundem com maior facilidade.

É fundamental, que durante a queima, as peças permaneçam por um período suficiente entre 600-650°C, em que ocorre a maior taxa de oxidação do material orgânico. Por outro lado, entre 800-850°C, o esmalte está em um estado avançado de fusão e a massa já está parcialmente gresificada, o que dificulta a saída dos gases provenientes das reações com a matéria orgânica do compacto a verde [19].

Da mesma forma, a taxa de aquecimento deve ser compatível com a quantidade e natureza da matéria orgânica presente [25].

Outros fatores que podem influenciar no aparecimento do “coração negro” são: espessura da peça [26], e a maneira como a peça é colocada no forno.

Ciclos de queima mais rápidos levam a alterações na cor do produto final devido às diferentes taxas de oxidação, o que produz mudanças de valência dos metais de transição. Portanto, quando pretende-se otimizar um ciclo de queima, deve-se levar em consideração os processos oxidantes e reações que ocorrem no corpo cerâmico [27-29].

3.1.1. Processos oxidantes da matéria orgânica e influência sobre as reações de óxido-redução de metais de transição

Existem poucos estudos em que a cinética de oxidação do “coração negro” foi sistematicamente pesquisada. Um deles afirma que a taxa de

oxidação das matérias orgânicas à altas temperaturas é controlada exclusivamente por processos de difusão [14,15,30]. Porém, mais recentemente, em estudos sobre a cinética de oxidação em materiais a base de alumina/grafite concluiu-se que a taxa de oxidação pode ser controlada por difusão de oxigênio, através dos poros do sólido, ou também por reação química e difusão de oxigênio simultaneamente, dependendo da temperatura da reação [31,32].

Observando a formação do “coração negro”, durante sua oxidação, estudou-se as mudanças que ocorrem no material de acordo com o modelo cinético designado como modelo do “núcleo sem reagir”, (ver Figura 12) que é aplicável à maioria das reações gás-sólido não-catalíticas.

Este modelo cinético prediz que o sólido reage com os gases da atmosfera do forno para formar uma camada mais externa que é suficientemente porosa para permitir o movimento do gás reagente por difusão molecular, e que a qualquer momento a reação ocorre em uma interface claramente definida contornando o centro da peça (“coração”) que permanece sem reagir.

Conforme a reação avança, sua interface move-se para o centro a partir da superfície da peça ao mesmo tempo em que ocorre a (início da densificação) retração de sinterização e que aumenta a espessura da camada porosa mais externa [14,16].

O “coração negro” resultante da oxidação depende da porosidade das peças cerâmicas [20], ao contrário do que é proposto no modelo descrito. Isto pode ser justificado pelo fato de que o diâmetro médio de poro das duas zonas, é suficientemente pequeno para que a difusão do oxigênio na camada

oxidada seja feita lentamente, porque a reação só ocorre quando os reagentes entram em contato [33].

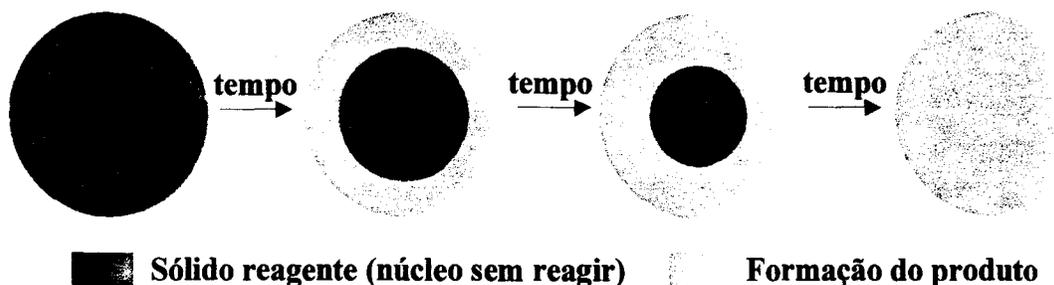


Figura 12 - Representação esquemática do modelo cinético do “núcleo sem reagir” [14].

De acordo com este modelo cinético, admitindo-se que o sólido é uma lâmina de faces paralelas de espessura muito pequena frentes às outras duas dimensões e que, dada a baixa porosidade da crosta exterior do produto oxidado, o processo global é controlado pela difusão de O_2 através da estrutura porosa desta crosta, obtendo a seguinte expressão matemática:

$$X^2 = A + \frac{8 \cdot [O_2] \cdot D_{ef}}{\rho_c \cdot L^2} \quad (1)$$

no caso que a cinética da etapa de reação química é considerada de primeira ordem quanto ao oxigênio, o que é bastante frequente. Na Equação 1, X é o grau de conversão, definido na Equação 2.

$$X = 1 - \frac{\lambda}{L} \quad (2)$$

sendo:

λ = espessura do “coração negro” em um dado instante (m);

L = espessura da amostra ou peça (m);

$[O_2]$ = concentração de oxigênio na atmosfera do forno (Kmol/m³);

D_{ef} = Difusividade efetiva do O₂ através do sólido poroso em presença de CO₂ (m²/min);

ρ_c = at-Kg de carbono presente no “coração negro” por m³ de sólido;

A = constante cujo valor depende do tempo de oxidação (t) necessário para que a etapa de difusão do oxigênio através da crosta de produto comece a controlar o processo.

O grau de conversão X , e as variáveis λ e L podem ser melhor compreendidas por meio da Figura 13.

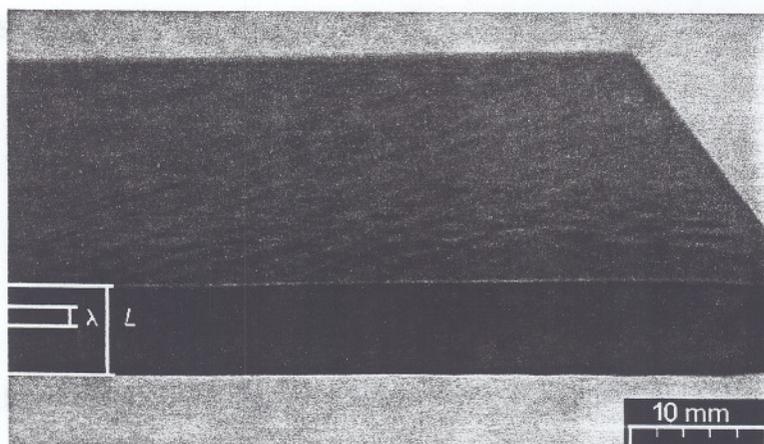


Figura 13 - Representação da espessura de uma peça de revestimento cerâmico ilustrando a camada central não oxidada (“coração negro”) e as variáveis λ e L .

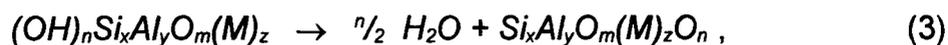
Caso o modelo proposto seja adequado para representar a cinética do processo, poderá ser adaptado aos resultados experimentais obtidos.

3.1.2. Possíveis reações químicas

Na queima rápida, as reações de oxidação e dissociação são retardadas devido às elevadas taxas de aquecimento, fazendo coincidir a difusão externa de gases com a gresificação parcial do corpo cerâmico [34]. Deve-se, portanto, levar em consideração que a decomposição por oxidação das moléculas orgânicas é um pouco superior à temperatura teórica devido aos ciclos de queima rápida, havendo superposição de reações [35].

As matérias-primas utilizadas na produção de revestimentos são à base de argilas ilíticas-cauliníticas e às vezes contém pequenas porcentagens de cloritas.

Estas argilas possuem grupos hidroxilas (OH), em diferentes proporções, que são progressivamente eliminados na forma de água no aquecimento, entre 400-525°C nas caulinitas, entre 500-600°C nas cloritas, e entre 350-600°C nas ilitas. Entre 600°C e 850-900°C, todas elas perdem água das hidroxilas residuais. Em geral, a reação de desidroxilação pode ser representada da seguinte maneira [18]:



em que M representa um ou mais elementos metálicos (K, Mg, Fe, ...).

Deve-se ressaltar que a perda de grupos OH, acontece dentro de

um intervalo de tempo maior do que a água proveniente da umidade contida na peça, pois a ligação da água é física, e a do grupo OH é uma ligação química. Exemplo: em uma peça de massa 250g com umidade inicial de 1% (eliminada entre 100-200°C) gera 4 litros de vapor d'água. Supondo que exista 50% de material argiloso (caulinita), existirá 12% de água, que produzirá cerca de 45 litros de vapor [35].

A matéria orgânica presente em argilas é, principalmente, composta de ácidos húmicos e carbono. As moléculas destes ácidos húmicos consistem em sistemas aromáticos condensados com grupos funcionais ligados a eles, principalmente, na forma de carboxilas (COOH) e grupos fenólicos (OH). Durante o aquecimento dos óxidos até 500°C, há algum desprendimento devido a decomposição dessa matéria orgânica formando CO₂ e H₂O. Continuando o aquecimento, o resíduo sólido resultante continua reagindo: entre 500-700°C, há uma reação de decomposição dos resíduos orgânicos mais estáveis, principalmente o carbono [18]. Estas reações ocorrem em atmosfera pobre em oxigênio, porque a matéria orgânica normalmente decompõe-se a temperaturas inferiores a 500°C.

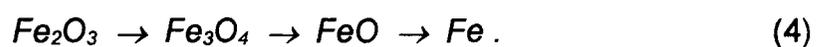
A ação de ozônio em substâncias orgânicas, tais como ácidos húmicos, conduz a alterações significativas em suas estruturas. Estas alterações incluem diminuição do peso molecular aparente e degradação da cor.

Os efeitos da ozonação sobre os ácidos húmicos e em seu comportamento durante outros passos do tratamento é numeroso. Os efeitos mais significantes da ozonação são: diminuição no potencial de reatividade do cloro, particularmente na presença de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, e aumento da biodegradabilidade.

Existe a liberação de hidrogênio na ausência de oxigênio, daí o vapor d'água deve reagir com os hidrocarbonetos presentes não decompostos ou com qualquer carbono livre também liberando hidrogênio, CO e CO_2 .

O ferro contido nas argilas é normalmente encontrado como hematita (Fe_2O_3), e às vezes em forma de hidróxidos e óxidos de menor valência. Por volta de 500°C , o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) torna-se óxido férrico (Fe_2O_3) que é estável em uma atmosfera oxidante (quando a pressão parcial de oxigênio é maior do que sua pressão de decomposição). Quando o oxigênio está ausente, o que acontece em alguns casos, a decomposição da hematita de modo gradual para óxido de valência mais baixa (FeO), ocasiona o aparecimento do defeito na peça [18].

Quando a temperatura de queima aumenta, ou diminui a concentração de oxigênio (O_2), ou na presença de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), ou seja em atmosfera redutora, a hematita pode também ser gradualmente reduzida, em estágios sucessivos à temperaturas acima de 560°C como segue de modo esquemático:



Na Figura 14, o estado de equilíbrio dos diferentes óxidos de ferro

são plotados em função da razão CH_4 para O_2 na atmosfera e temperatura do processo [27]. Em um processo real, as relações são mais complicadas devido aos componentes adicionais que se encontram na reação.

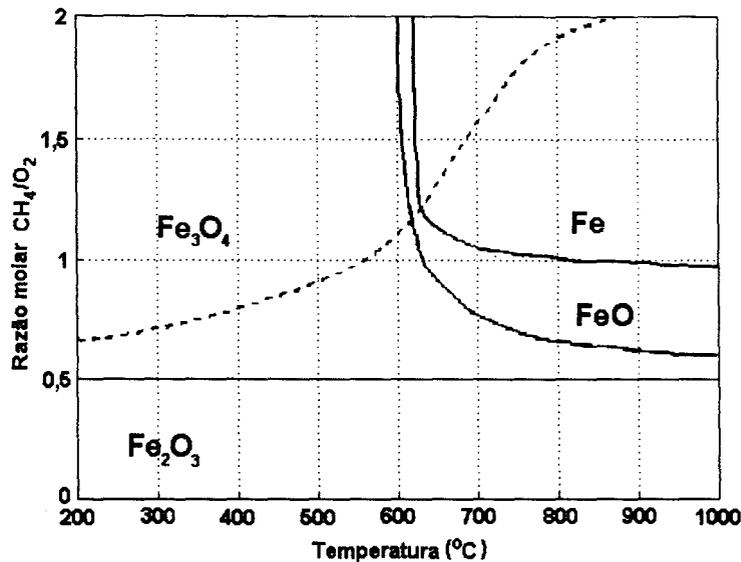
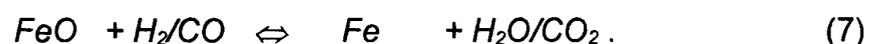
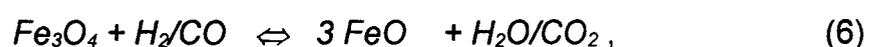


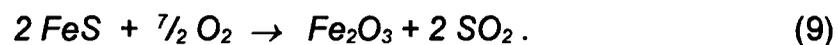
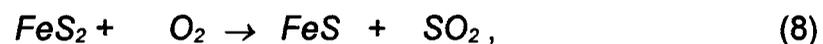
Figura 14 - Diagrama de equilíbrio do óxido de ferro em função da temperatura e da razão molar CH_4/O_2 .

Abaixo de 560°C algumas reações ocorrem, mas passam diretamente de Fe_3O_4 para Fe . Tanto a magnetita Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$), como a wuestita (FeO) apresentam cores escuras (origem do “coração negro”). A redução dos óxidos de ferro, com hidrogênio ou monóxido de carbono é produzido em reações reversíveis:



A formação de magnetita (Fe_3O_4) a partir da hematita (Fe_2O_3) é termodinamicamente possível à temperaturas relativamente mais baixas na presença de traços de CO e/ou H_2 . À altas temperaturas, a cinética desta reação é facilitada. Por outro lado, como foi dito anteriormente, a formação de FeO deve ocorrer à temperaturas maiores que 560°C , e requer não menos que 10-15% H_2 ou 15-20 %CO, presentes à $800\text{-}1000^\circ\text{C}$.

Uma das principais impurezas em corpos coloridos são as piritas [16] (fórmula geral FeS_2). Em uma atmosfera oxidante, a reação é completada acima de 700°C :



Mas, se o ferro contido na piritita não é oxidado para Fe_2O_3 (muito frequente no centro das peças) o Fe residual funde na superfície dos grãos formando furos na peça e também na superfície esmaltada. Quando o ferro é reduzido, o “coração negro” é formado; e os dois defeitos só podem ser distinguidos mais tarde por suas aparências. O fenômeno pode ser acelerado se a massa contém carbonatos.

Se o ferro está na forma de sulfato de ferro, as reações capazes de ocorrer são as seguintes [35]:



Em um ambiente oxidante, o íon ferroso se oxida a férrico antes de que se dissocie com o sulfato. Por isso, a região de início de aquecimento de um forno exige um ambiente oxidante; caso contrário, a cor do produto final será influenciada pelas condições da atmosfera; inclusive, se o ambiente é neutro aparecerão defeitos, como o “coração negro” [35]. Os óxidos de ferro, devido ao seus baixos pontos de fusão, são utilizados como fundentes na sinterização de dolomitas [36].

A presença de manganês, também escurece a massa. Entretanto, não se sabe ainda em quais temperaturas e ciclos de queima isto ocorre [37]. Existem trabalhos em que o óxido de manganês (MnO_2) é utilizado como aditivo para a eliminação do “coração negro” [38].

Outros tipos de aditivos utilizados:

- Escória de alto forno: promove melhora das propriedades mecânicas e ausência do “coração negro” [39].
- Cinza vulcânica - um aditivo natural para prevenir o “coração negro” (estudos realizados na Itália) [40].

4. Materiais e Métodos

Muitas das propriedades das argilas e de outras matérias-primas dependem da natureza e quantidade dos minerais presentes, e por isso sua identificação e avaliação é de grande importância.

Na maior parte dos casos, a identificação dos componentes majoritários é comparativamente fácil, mas torna-se complexa quando o número de componentes cristalinos é grande e sua proporção no conjunto é pequena.

A identificação dos minerais argilosos é extremamente difícil, já que apresentam tamanhos de partículas muito pequenos e só podem ser observados por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Esta identificação depende de algumas características fundamentais que são sempre as mesmas, seja qual for a localização ou tipo de jazida.

Os métodos de identificação se baseiam em propriedades particulares e podem ser resumidos da seguinte maneira:

- Os que dependem da natureza química do mineral,
- Os que dependem das características cristalográficas do mineral (propriedades microscópicas),
- Os que dependem da distribuição iônica dentro da rede cristalina (Difração de Raios-X),

- Os que dependem de alterações físicas ou químicas que podem ser medidas em condições controladas (Análises Térmicas).

Dentre as técnicas disponíveis para controle de qualidade dos produtos, destacam-se a Porosimetria de Mercúrio, Picnometria Convencional, Análise Superficial de Partícula (BET), Análise Termo Gravimétrica e Termo Diferencial (ATG/TD) e Dilatometria.

As técnicas acima juntamente a Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Microsonda Eletrônica (EDS) permitem que além do controle de qualidade sejam realizados estudos de pesquisa e desenvolvimento de materiais.

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) juntamente com o uso de Microsonda Eletrônica (EDS) permite avaliar a morfologia, textura, distribuição dos compostos que compõem as matérias-primas bem como determinar possíveis transformações da microestrutura durante o processamento do produto final.

Esta técnica também possibilita mapear a difusão de novos elementos estranhos à microestrutura que possam vir a ser responsáveis pela formação de defeitos dos revestimentos cerâmicos, quando em uso, tornando-se possível que sejam identificados os sítios de defeitos dentro da microestrutura, sinalizando elementos que possam assumir um comportamento deletério sobre o material.

Esta técnica foi de fundamental importância na observação dos

defeitos de “coração negro” e “turfa”, que são o ponto chave deste trabalho de dissertação, assim como a detecção da origem destes defeitos.

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico (MO), resultando em imagens com aparência tri-dimensional [41]. Enquanto em microscópio ótico a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes, com MEV, qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor [42].

Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50eV, e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia. Pode-se ainda obter informações sobre domínios em amostras magnéticas. Além disso, o MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns.

4.2. Espectrometria por Dispersão de Energia

O Espectrômetro EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um foton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética n , pela relação $E = hn$, onde h é a constante de Planck. Portanto, a medida da

energia de um fóton identifica o elemento considerado [41].

Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias, utilizando-se o contador Si (Li) (cristal de silício dopado com lítio), mantido em nitrogênio líquido para evitar deterioração do cristal, e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Este contador produz pulsos com alturas proporcionais à energia do feixe incidente. Os pulsos são classificados pelo MCA, segundo suas alturas, determinando-se, então, o elemento presente na amostra [42].

4.2.1.Preparação de amostras

As amostras a serem caracterizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, normalmente apresentam dimensões de 10x10x10mm.

As amostras foram submetidas a secagem em estufa a 110°C por 12 horas.

Após secas, as amostras foram fixadas ao porta-amostra, com posterior contato eletrônico da superfície com o porta-amostra, mediante aplicação de um filamento de tinta de prata. A amostra é então submetida a metalização em uma câmara de vácuo com grafite ou liga Au/Pd.

A obtenção de imagens de composição bem como a utilização de Microanálises são efetuadas de acordo com avaliações preliminares da microestrutura sob crescentes ampliações.

4.3. Difração de Raios-X

A técnica de Difração de Raios-X permite determinar a composição mineralógica dos materiais que compõem as matérias-primas bem como determinar possíveis alterações na composição do produto tais como: a incidência de fases deletérias oriundas do processo de sinterização, reações de oxidação e redução, cristalização, vitrificação, dentre outras.

A Tabela IV apresenta algumas das fases cristalinas normalmente encontradas e utilizadas em revestimentos cerâmicos.

TABELA IV - FASES CRISTALINAS NORMALMENTE DETECTADAS POR DRX EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS.

<i>Fase</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Fórmula</i>
Quartzo	Q	SiO ₂
Muscovita	M	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
Caulinita	C	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Talco	T	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Vermiculita	V	(Mg,Fe) ₃ (Al,Si,Fe) ₄ O ₁₀ (OH) ₂₄ .5H ₂ O
Dolomita	D	(Ca,Mg)CO ₃
Nacrita	N	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Ortoclásio	O	KAlSi ₃ O ₈
Microclina	Mi	KAlSi ₃ O ₈
Ilita	I	KAl ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Albita	A	NaAlSi ₃ O ₈
Natrolita	Nt	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2H ₂ O
Anortita	An	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Diopsita	Di	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆

A difração ocorre devido a existência de relações de fases entre duas ou mais ondas. Dois raios estão completamente em fase quando a diferença de caminho entre um e outro é zero ou um número inteiro de

comprimento de onda [43].

Se um feixe de Raios-X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão Raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de Raios-X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras. A Figura 41 mostra um feixe monocromático de Raios-X com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

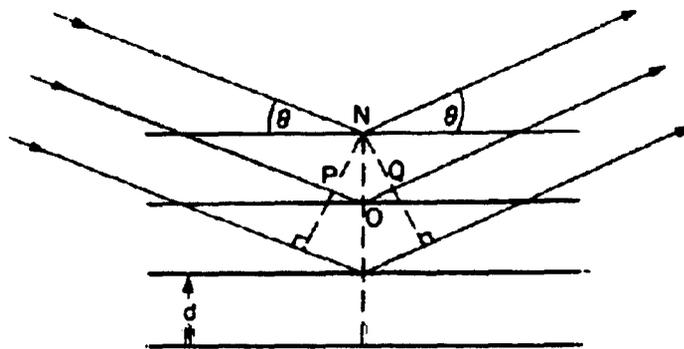


Figura 15 - Difração de Raios-X por um cristal.

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Por exemplo, o feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância PO + OQ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

A Equação é conhecida como lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Fica claro, a partir da Equação (13), que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

4.3.1. Preparação de amostras

A amostra normalmente pode ser em pó fino com granulação de $10\mu\text{m}$ ou menos, ou mesmo uma pastilha polida. Estas devem ser acondicionadas em um suporte de material amorfo como um vidro ou polímero. Deve-se também evitar a orientação preferencial das partículas na amostra, o que pode vir a ocorrer devido ao uso excessivo de pressão ao se compactar o pó no molde, ou mesmo através do uso de ligante. As superfícies rugosas também têm um efeito sobre a difração e sobre as linhas de intensidade consequentemente. As intensidades de reflexão de ângulos pequenos serão

anormalmente baixas, devido a absorção dos raios difratados em pontos projetados na superfície.

A principal razão da amostra ser plana é para que se consiga boas propriedades de foco e que aumente a intensidade de raios difratados fracos para um ponto onde elas podem ser acuradamente medidos pelo contador. Cada um dos tipos de contador possui características próprias para a contagem, e pode-se conseguir vantagens sobre esta propriedade, o comprimento de onda de Raios-X pode ser mais ou menos absorvido pelo contador.

4.4. Análises Térmicas

As técnicas de análises térmicas permitem determinar fenômenos físico-químicos tais como transições de fase, reações de oxidação e redução, desidratação e sinterização entre outras, sob atmosfera e taxas de aquecimento e resfriamento controladas.

A Tabela V apresenta algumas das principais reações que ocorrem nas matérias-primas para revestimentos cerâmicos, e que são possíveis de serem detectadas por Análises Térmicas.

TABELA V - REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS DETECTÁVEIS POR ANÁLISES TÉRMICAS

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Reação</i>
200-300	Perda de umidade residual
300-400	Perda de hidroxilas (OH) nas Ilitas
400-470	Perda de hidroxilas (OH) nas caulinitas
470-520	Início de combustão de matéria orgânica

Temperatura (°C)	Reação
520-600	Combustão de matéria orgânica
600-750	Perda de hidroxilas (OH) residuais
900-1150	Retração de sinterização

Análises térmicas são definidas como um grupo de técnicas nas quais as propriedades da amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra em uma determinada atmosfera é programada [44].

O programa pode envolver aquecimento ou resfriamento numa determinada taxa de mudança de temperatura, ou manter esta temperatura constante, ou qualquer combinação destes parâmetros.

Quando uma substância é aquecida, suas propriedades físicas, e algumas vezes, sua natureza química é alterada, e isto pode ser representada por equações químicas e por funções termodinâmicas.

Atualmente, existe um grande número de técnicas termoanalíticas disponíveis, sendo as principais: Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Dilatação Térmica e análise Termomecânica (TMA). Entre outras não muito difundidas estão: Detecção de Gás Desprendido (EGD), Análise de Gás Desprendido (EGA), Termomecanometria (DMA), etc.

No ensaio de Dilatação Térmica é determinada a dilatação e retração das matérias-primas durante o processo de queima, sendo os resultados deste ensaio de grande importância, pois com isto consegue-se obter uma relação apropriada de dilatação entre o corpo cerâmico e o vidrado.

4.4.1.Preparação de amostras

As amostras caracterizadas pelas técnicas de Análises Térmicas apresentam granulometria inferior a 200 mesh, sendo posteriormente submetidas a secagem em estufa a 110°C por 12 horas.

As caracterizações de Análises Térmicas foram realizadas de acordo com as condições de ensaio exigidas, desde que sejam possíveis de serem reproduzidas pelo equipamento sem que o mesmo sofra degradação nenhuma. Foi utilizada a taxa de 10°C/min tanto para o aquecimento como para o resfriamento, sendo a temperatura máxima de 1200°C. Os gases disponíveis para controle de atmosfera durante ATG/TD são: ar sintético, oxigênio, nitrogênio, hélio e argônio.

4.5.Fluorescência de Raios-X (FRX)

A determinação da análise elementar dos materiais cerâmicos por meio de Fluorescência de Raios-X é uma técnica experimental simples, rápida, e precisa. Como consequência, esta técnica apresenta-se como a mais adequada para o controle de rotina da composição química dos materiais cerâmicos [45].

A Fluorescência de Raios-X se baseia na determinação da intensidade e do comprimento de onda das radiações eletromagnéticas (radiações secundárias ou fluorescentes) emitidas pelos elementos químicos quando estes elementos são submetidos a um feixe de Raios-X de alta energia (Raios-X primários). Os comprimentos de onda das radiações secundárias ou

fluorescentes são característicos dos elementos que as emitem e são devidos às mudanças sofridas pelos elétrons situados nas camadas mais internas desses elementos quando eles são irradiados por uma radiação eletromagnética de alta energia (Raios-X primários) [46].

A técnica se aplica à análise de sólidos e de líquidos, em concentrações do elemento que variem desde 100% até partes por milhão. A Fluorescência de Raios-X permite detectar a presença de todos os elementos, à exceção dos mais leves; os limites de detecção precisos dependem do tipo de equipamento e das condições de operação.

4.5.1. Análise racional

A composição mineralógica das matérias primas cerâmicas, muito comumente é mais importante que a sua composição química. Dada a complexidade dos materiais, o problema é a realização de uma determinação mineralógica quantitativa, que em alguns casos é difícil e em outros chega a ser impossível.

Apesar de que os diversos métodos de análise indiquem o tipo e a quantidade dos elementos presentes em uma amostra, em alguns casos é conveniente reportar esses resultados sob a forma de composição mineralógica. Na melhor das hipóteses somente se pode realizar um balanço mineralógico aproximado. Quando o material é complexo, contendo vários componentes, devem ser feitas muitas suposições, de tal modo que os valores finais apresentam baixa confiabilidade.

Quando os principais componentes mineralógicos são conhecidos

através, por exemplo, de Difração de Raios-X ou de análises microscópicas tais como Microscopia Ótica ou Microscopia Eletrônica de Varredura, os cálculos feitos a partir de análises químicas podem fornecer informações importantes. Este é o caso de alguns caulins naturais que contém predominantemente três componentes: quartzo, mica e caulinita. Neste caso, todo o potássio está contido na mica e dessa forma se poderá determinar a quantidade de mica. A alumina está presente tanto na mica quanto na caulinita. Tendo em vista que já é conhecido o teor de mica, se poderá calcular o conteúdo de caulinita. A sílica está presente na mica, na caulinita e no quartzo. Uma vez que foi determinada a quantidade de mica e de caulinita se poderá determinar a concentração de quartzo.

4.5.2.Preparação de amostras

Para a análise qualitativa, as amostras são prensadas com ácido bórico em pastilhas de 25mm de diâmetro, e para análise quantitativa, as amostras são fundidas à temperatura de 1000°C junto com tetraborato de lítio e resfriadas com choque térmico à temperatura ambiente em cadinho de platina.

A identificação dos elementos químicos na forma de óxidos é feita por meio de cristais analisadores e comparação com padrões pré-estabelecidos.

Tendo em vista a facilidade da automatização da preparação da amostra e também da rapidez da realização da análise, essa tecnologia pode ser utilizada no controle contínuo da composição das matérias-primas cerâmicas.

4.6.Considerações a respeito de ensaios

Os diferentes procedimentos e ensaios mencionados são uma referência, que pode dar ao fornecedor de matérias-primas para a indústria cerâmica, uma idéia da importância que a mesma tem de chegar ao consumidor dentro dos padrões especificados.

É interessante aqui fazer uma ressalva quando se fala de padrões, pois existe uma certa confusão entre material que se encontra dentro das especificações, e material que apresenta qualidade superior ao das especificações. Em cerâmica, na maior parte das vezes um material com qualidade superior a especificada é tão negativo (a não ser que passe a ser o novo padrão) quanto um material abaixo das especificações. Porque tanto em um quanto em outro caso, será necessário fazer modificações na composição, o que na maior parte das vezes não interessa. Portanto, bom material é aquele que apresenta sempre as mesmas características, sem variações.

Independente de qualquer caso, o mais importante para o consumidor é receber matéria-prima com qualidade assegurada. Isso pode implicar em custos de matéria-prima mais elevados, mas seriam sem dúvida compensados pelos ganhos de qualidade e de menor necessidade de controle.

4.7. Metodologia para a implantação da queima em atmosfera controlada para revestimentos cerâmicos

4.7.1. Estudo do defeito “coração negro”

Para a queima, foi utilizado um forno de laboratório, fechado tipo câmara (350 x 330 x 150) mm, eletricamente aquecido com atmosfera e temperatura controladas (ver Figura 16), em que os corpos de prova são tratados, em várias condições de queima. Fluxos de oxigênio, e de uma mistura de oxigênio com nitrogênio, de composição constante e perfeitamente controlada são continuamente adicionados no forno para cada série de experiências.

Os corpos de provas são introduzidos no forno, e durante o tratamento térmico, a atmosfera é adicionada por meio de um tubo de alumina, de acordo com a curva de queima da Figura 17.

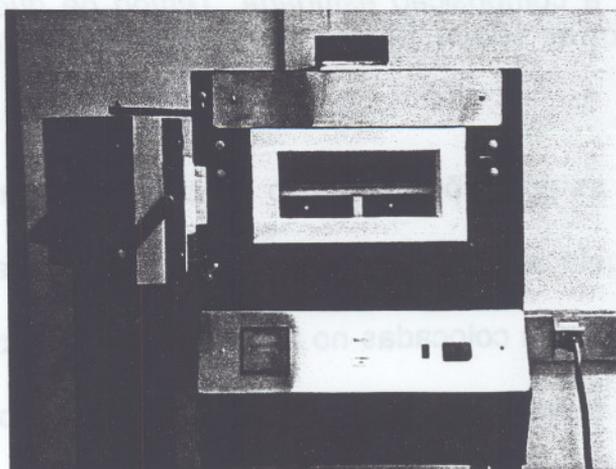


Figura 16 - Vista geral do forno de simulação de queima rápida utilizado.

São utilizados corpos de prova no formato 5x10cm, obtidos a partir

de peças prensadas e esmaltadas e não esmaltadas industrialmente.

Experimentalmente é difícil reproduzir as condições industriais e normalmente, o ciclo de queima adotado é um pouco mais longo durante o aquecimento (taxa de aquecimento máximo de 60°/min, contra 80°/min em algumas regiões da queima do forno industrial). Os principais fatores limitantes são: volume do forno, número de peças queimadas e principalmente o ciclo de queima menores que 34 minutos.

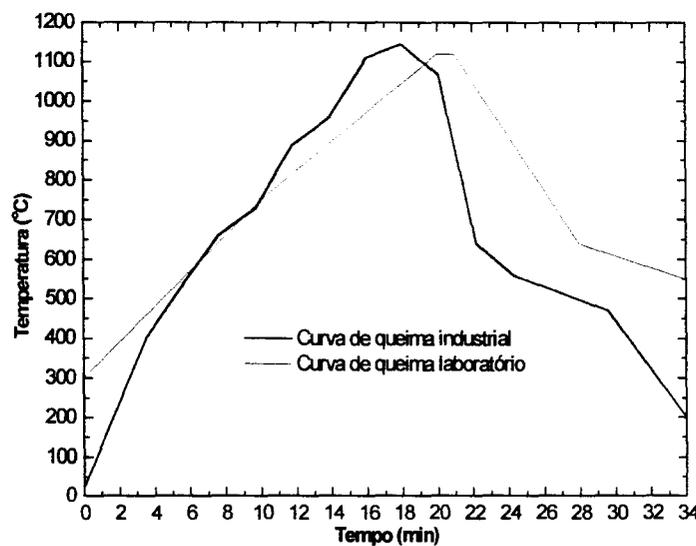


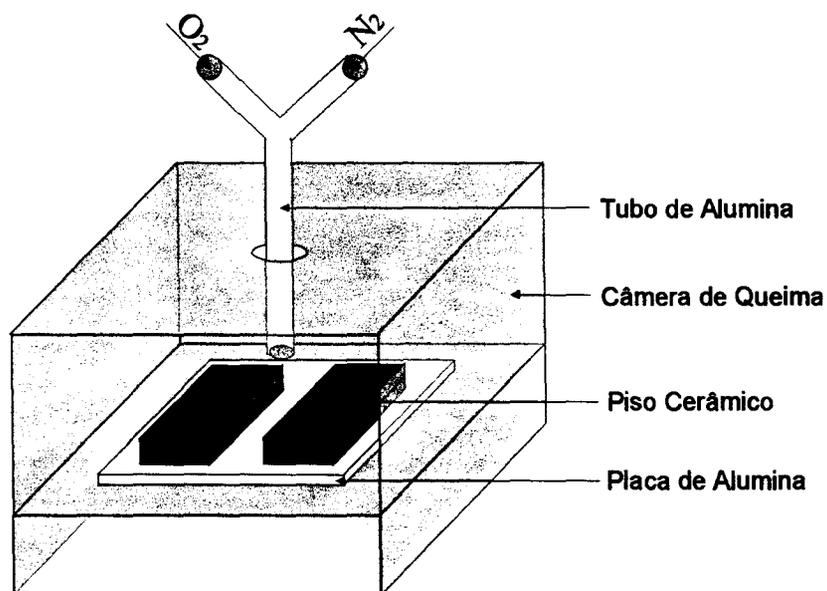
Figura 17 - Curva de queima utilizada industrialmente e sua simulação a nível de laboratório para a composição estudada. Tempo de queima: 34 minutos (utilizado forno a rolos de 100m). Temperatura máxima: 1145°C.

Contudo, as condições no início do ciclo, foram mais rigorosas do que as praticadas pela indústria, submetendo-se as amostras subitamente a 300°C. As amostras foram colocadas no forno em pilhas de duas peças (para acentuar o efeito de formação do “coração negro”), de acordo com o esquema da Figura 18.

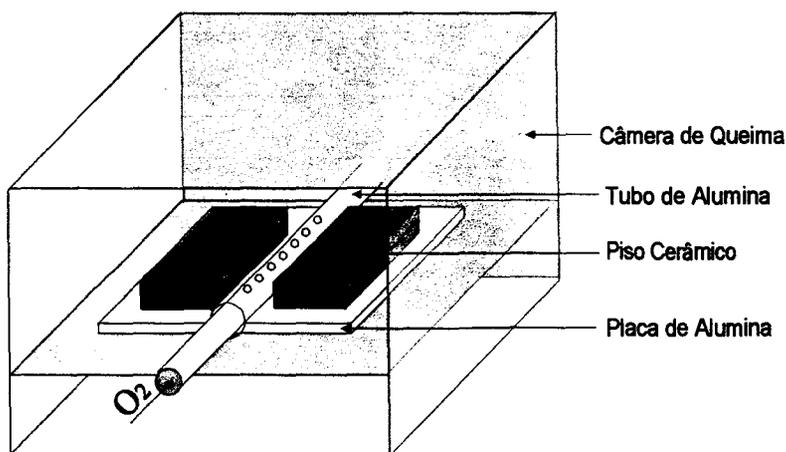
Inicialmente foram realizadas queimas, em condições normais (sem adicionar oxigênio).

Posteriormente, diferentes vazões de gases foram utilizadas para determinar a atmosfera oxidante necessária para a eliminação do defeito.

Determinou-se também o efeito do método de adição de oxigênio (denominados Método 1 e Método 2).



(a)



(b)

Figura 18 - Esquema do procedimento de queima em atmosfera controlada. (a) Método 1, em que o fluxo de gases é adicionado por um tubo que possui um único orifício; (b) Método 2, em que o fluxo de gases é adicionado por um tubo perfurado em toda a sua extensão e próximo às amostras.

O Método 1 consiste em adicionar o fluxo de gases por um tubo que

possui um único orifício. Ciclos de queima foram realizados enriquecendo-se a atmosfera do forno com uma mistura de 50% oxigênio e 50% nitrogênio (vazões de 10 e 5 l/min) e com oxigênio puro (vazões de 1 e 0,5 l/min). A Figura 18a ilustra este método (Método 1).

No Método 2, o tubo é perfurado em toda a sua extensão e é colocado próximo às amostras, com o intuito de uniformizar a distribuição do oxigênio. Ciclos de queima foram realizados adicionando-se oxigênio diretamente nas amostras utilizando-se um tubo de alumina perfurado em sua secção longitudinal, com orifícios de 1mm, com espaçamento entre orifícios de 5mm, de forma a distribuir o fluxo ao longo do comprimento das amostras. As vazões utilizadas foram de 2,5 , 1 e 0,5 l/min de oxigênio puro. A Figura 18b ilustra este método (método 2).

A evolução da eliminação do “coração negro” em função da atmosfera do forno é avaliada pela medida do volume relativo ocupado pelo “coração negro” nas amostras, de acordo com o esquema da Figura 19, sendo as medidas feitas com o auxílio de um paquímetro.

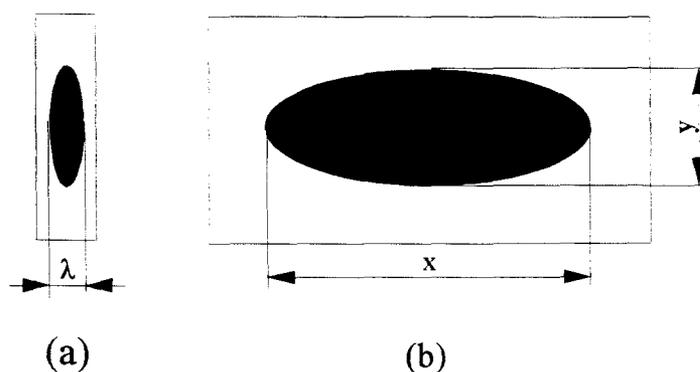


Figura 19 - Esquema de medida do volume do “coração negro”. (a) Corte de seção transversal de uma amostra, sendo destacada a espessura “ λ ”. (b) Vista frontal da amostra, sendo visível a área “x.y” do “coração negro”.

4.7.2. Estudo do defeito “turfa”

Para o estudo de influência da atmosfera do forno, o defeito “turfa” foi simulado, a partir de processamento cerâmico em escala laboratorial.

Sabe-se que um dos motivos da ocorrência do defeito no produto acabado é a inclusão de óleo na massa. Por isso, para se ter certeza da ocorrência do defeito nas peças queimadas, resolveu-se induzir o defeito por meio da inclusão de uma quantidade definida e controlada de óleo lubrificante no preenchimento do molde (formato 50x80x10mm) durante a prensagem. As peças obtidas foram engobadas e esmaltadas manualmente.

Após a queima, as peças saíram do forno com o defeito, como previsto. Esta simulação do defeito é ilustrada na Figura 20.

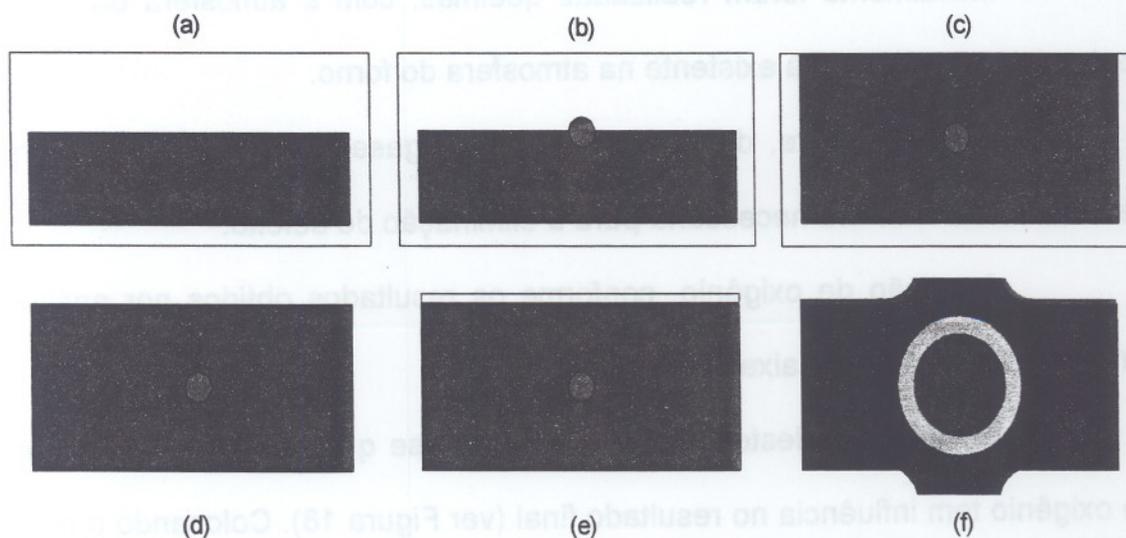


Figura 20 - Passos na obtenção do defeito “turfa”. (a) Preenchimento de 50% do volume do molde. (b) Inclusão de uma quantidade definida e controlada de óleo lubrificante. (c) Término do preenchimento do molde e prensagem. (d) Desmoldagem. (e) Esmaltação. (f) Queima e obtenção das peças defeituosas.

Estas peças foram queimadas em diferentes atmosferas oxidantes,

no forno de simulação de queima rápida (ver Figura 17), com o intuito de evitar a formação do defeito somente com o controle da atmosfera do forno.

São queimados de acordo com a curva de queima da Figura 21.

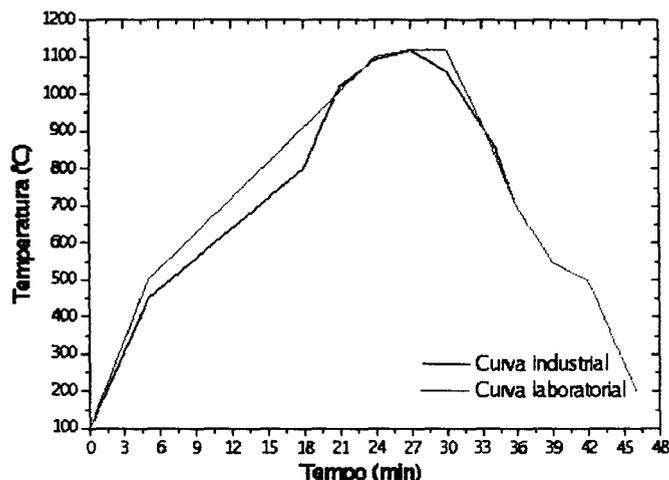


Figura 21 - Curvas de queima utilizada industrialmente e sua simulação a nível de laboratório. Tempo de queima: 46 minutos. Temperatura máxima: 1123°C.

Inicialmente foram realizadas queimas, com a atmosfera do forno contendo somente o ar já existente na atmosfera do forno.

Posteriormente, diferentes vazões de gases foram utilizadas para determinar a atmosfera necessária para a eliminação do defeito.

A adição de oxigênio, conforme os resultados obtidos por análise térmica foi realizada na faixa de 400-900°C.

No decorrer deste trabalho, constatou-se que o método de adição de oxigênio tem influência no resultado final (ver Figura 18). Colocando o fluxo de oxigênio distribuído homogeneamente no interior do forno e próximo às peças, será obtido o melhor resultado, isto é, maior eficiência do fluxo de oxigênio, permitindo que uma menor quantidade de oxigênio seja suficiente para a eliminação do defeito.

Para isto, o tubo utilizado para adicionar oxigênio, foi perfurado em sua secção longitudinal, de forma a distribuir o fluxo ao longo do comprimento das amostras. Este tubo é colocado próximo às amostras, com o intuito de uniformizar a distribuição do oxigênio (ver Figura 22). Ciclos de queima são realizados adicionando-se oxigênio diretamente nas amostras.

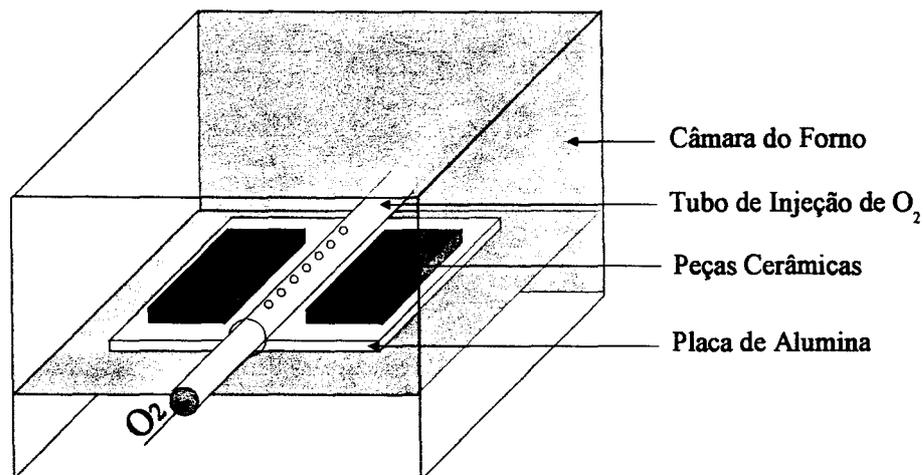


Figura 22 - Esquema do procedimento de queima em atmosfera controlada, em que o fluxo de oxigênio é adicionado por um tubo perfurado em toda a sua extensão e próximo às amostras, que são prensadas em laboratório, com inclusão de óleo para provocar a "turfa".

4.7.3. Implantação em escala industrial

Todos os testes realizados em laboratório foram suficientes para comprovar a eficiência de atmosferas oxidantes quanto a evitar a formação do defeito "coração negro", contudo não foi possível quantificar o consumo de oxigênio. Para tanto, foram realizados testes em escala industrial em um forno a rolos para produção de revestimentos cerâmicos de monoqueima.

Para realização de testes em um forno industrial, foram substituídos

alguns rolos rotativos por alguns rolos fixos, por onde o oxigênio seria alimentado. Esta alternativa foi exaustivamente discutida, pois havia o receio que isto poderia prejudicar o transporte das peças dentro do forno. Alguns testes foram realizados, intercalando-se um rolo fixo a cada dois rolos com rotação. Como isto não comprometeu a operação do forno, esta solução foi aprovada e adotada. É importante ressaltar que esta configuração mencionada foi factível em função dos produtos produzidos serem grandes o suficiente para serem apoiados e transportados apenas nos rolos com rotação.

Na Figura 23 é apresentado o esquema do forno com as instalações para alimentação do oxigênio. Como pode ser observado, o oxigênio é alimentado por uma das extremidades do rolo estático, sendo a outra extremidade fechada com massa refratária. Determinado número de furos (abrangendo a largura útil do forno de 1900 mm) foram executados em tais tubos para distribuir o fluxo de oxigênio nas peças.

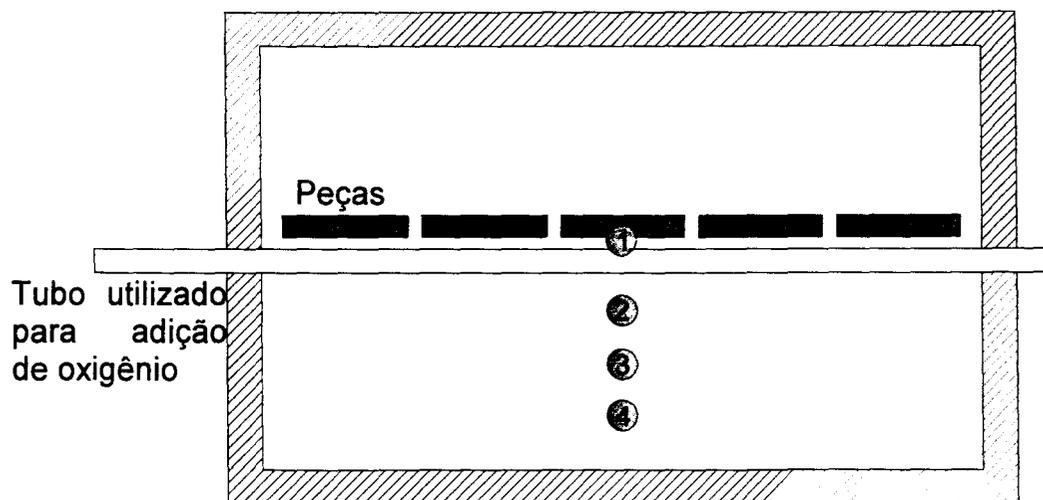


Figura 23 - Esquema em corte de seção transversal do sistema adotado para adição de oxigênio em fornos a rolos, indicando os pontos de medida de concentração de oxigênio.

O material utilizado para a fabricação de tais rolos é o mesmo

utilizado nos rolos existentes, ou seja, silimanita, que é um material com elevada resistência ao choque térmico.

As análises de TG e DTA (Figura 25) da composição cerâmica apresentaram perda de massa e picos de reação endotérmica na faixa de 400 a 900°C, valores muito próximos daqueles encontrados na literatura. Uma instalação de oxigênio para equipar o forno foi concebida e realizada, possibilitando o emprego do oxigênio na zona de pré-aquecimento, na faixa de temperatura acima mencionada.

O forno a rolos é dividido em módulos, portanto, nesta faixa de temperaturas encontram-se determinados módulos. O forno industrial em questão tem 42 módulos, que dão um total de aproximadamente 100m de comprimento.

Foram substituídos rolos rotativos entre os módulos em questão, por rolos perfurados fixos. Para controle do fluxo de oxigênio, foram utilizados distribuidores de oxigênio para alimentar 4 rolos fixos cada. Cada distribuidor foi equipado com sistema de orifício crítico para medição de fluxo de oxigênio. Portanto 30 distribuidores foram instalados no forno. Adicionalmente, um rotâmetro foi instalado para medição do fluxo total de oxigênio.

5. Resultados e Discussões

Para a realização do trabalho, foram selecionadas composições cerâmicas de uso industrial pertencentes a classes específicas de revestimentos cerâmicos, de acordo com o item 2.6.

5.1. Resultados obtidos para o defeito “coração negro”

O “coração negro”, típico de produtos cerâmicos de base clara, produzidos por via úmida, aparece na forma de uma faixa escura cobrindo toda a extensão do corpo cerâmico em sua espessura, conforme ilustra a Figura 13.

Em composições cerâmicas para monoqueima, o aparecimento do “coração negro” só ocorre sob certas condições: matérias-primas que contém algum teor de impurezas, alta pressão de compactação, ciclo de queima muito rápido e quando se utiliza esmaltes muito fundentes.

5.1.1. Caracterização da composição estudada

A composição química das matérias-primas, referentes às composições estudadas é verificada por meio de Fluorescência de Raios-X (FRX), conforme a Tabela VI.

TABELA VI- ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

	SiO₂	Al₂O₃	TiO₂	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	%PF
A	68,45	18,70	0,73	1,75	0,06	0,28	0,12	2,87	7,04
B	70,54	14,24	0,67	2,93	0,21	0,57	0,46	3,26	7,12
C	72,39	12,98	0,57	2,82	0,30	0,28	1,93	4,75	3,97
D	70,28	15,92	0,70	2,77	0,05	0,38	0,10	3,26	6,54
E	65,99	19,56	0,43	2,92	0,07	0,43	0,06	3,22	7,32
F	53,63	21,62	0,37	-	1,94	-	12,23	4,27	5,94
G	78,34	2,26	0,18	1,11	0,64	11,89	0,02	0,34	5,22

Para esta composição de monoqueima, o aparecimento do “coração negro” é devido portanto, às altas taxas de aquecimento, não permitindo a oxidação das substâncias orgânicas presentes, e também de ferro.

Com a contribuição de cada matéria-prima na composição, determinou-se a formulação em óxidos (Tabela VII).

TABELA VII - FORMULAÇÃO EM ÓXIDOS DA COMPOSIÇÃO EMPREGADA

SiO₂	Al₂O₃	TiO₂	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	%PF
68,40	16,22	0,63	2,23	0,33	0,92	1,60	3,41	6,25

Para uma identificação mais detalhada das matérias-primas, foram realizados ensaios de Difração de Raios-X, conforme a Figura 24, determinando-se as fases presentes.

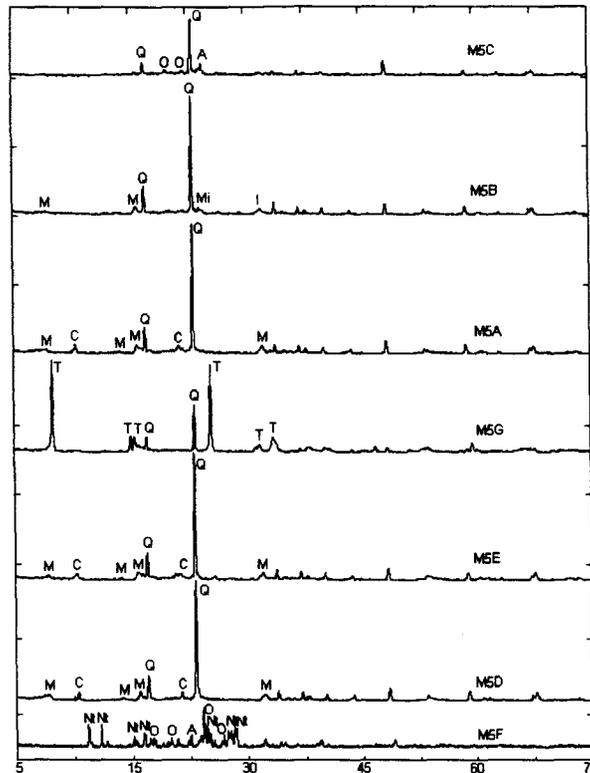


Figura 24 - Difração de Raios-X das Matérias-Primas utilizadas na composição estudada. Q = quartzo, M = muscovita, C = caulinita, Mi = microclina, I = lilita, O = ortoclásio, A = albita, N = natrolita, T = talco.

Estas fases cristalinas são normalmente encontradas em formulações para revestimentos cerâmicos, e estão detalhadas na Tabela IV.

Por análise térmica (ver Figura 25), nota-se que toda a perda de massa correspondente ao material que pode provocar o aparecimento do “coração negro” (material orgânico) ocorre entre 400°C e 900°C, de acordo com o gráfico de TG, devendo ser esta a faixa de temperatura na qual deve ser controlada a atmosfera de modo a eliminar o “coração negro”. Além disso, pode-se observar facilmente por DTA, todos os picos correspondentes às reações que ocorrem durante a queima.

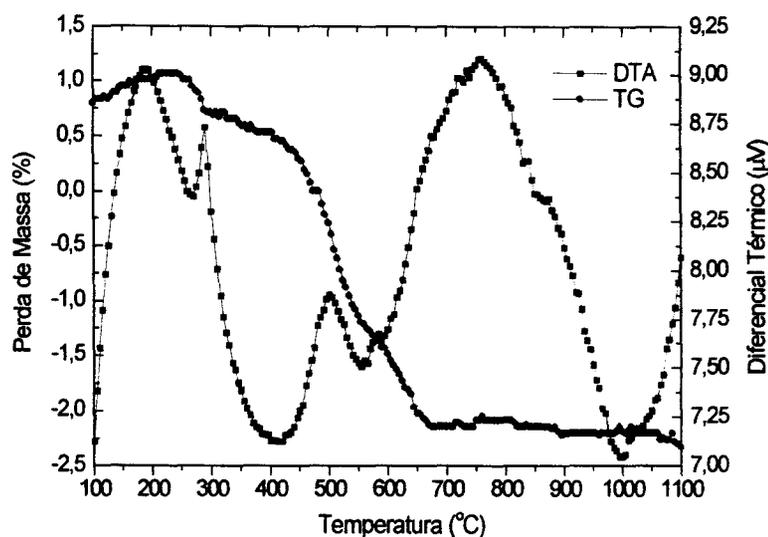


Figura 25 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) para a composição estudada.

Estas reações, são as que normalmente ocorrem em formulações para revestimentos cerâmicos, e estão detalhadas na Tabela V.

A textura das amostras, nas respectivas regiões com e sem aparecimento do “coração negro” foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Preparou-se uma amostra para MEV, que permitiu analisar, sob aumento de 200x, as estruturas das regiões com e sem “coração negro”. Observou-se que a região mais externa do corpo de prova (sem “coração negro”) apresenta menor porosidade do que a região mais interna (com “coração negro”), conforme ilustram as Figuras 26a e 26b. Pode-se observar nesta mesma amostra, sob aumento de 30x, a interface das duas regiões em questão, ilustrada na Figura 26c.

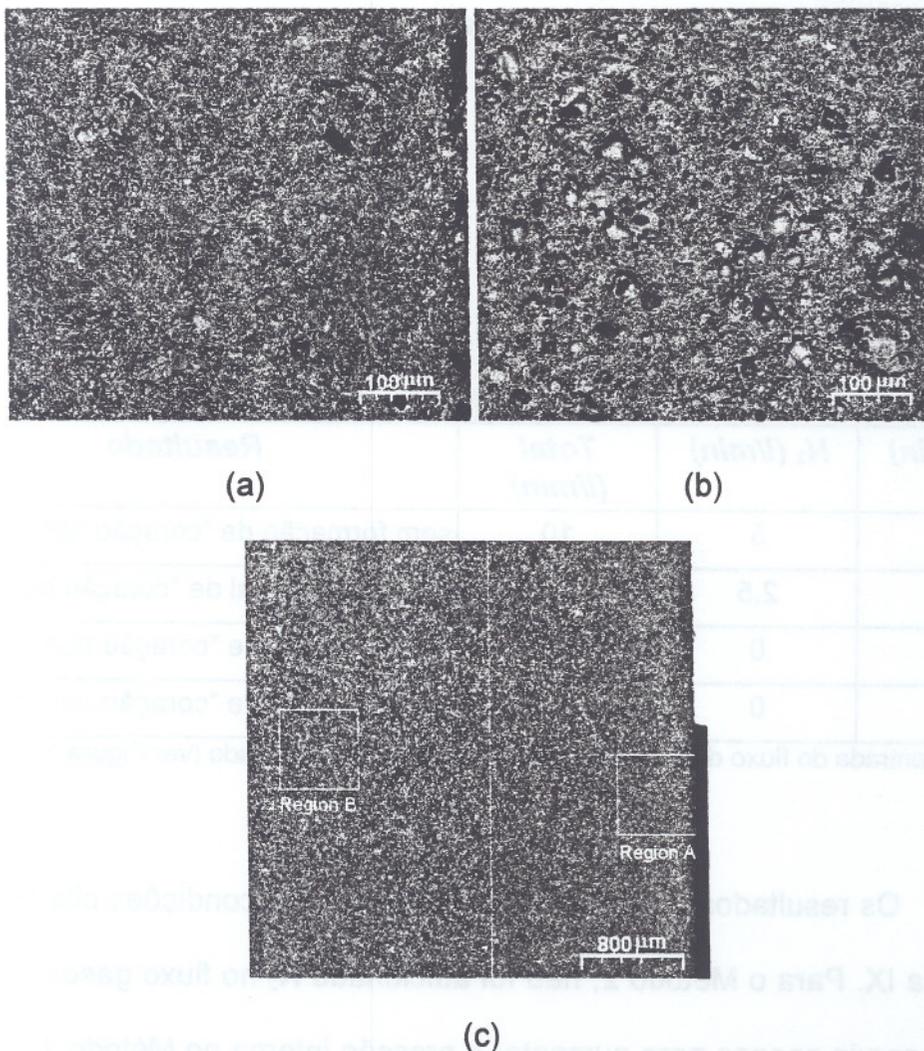


Figura 26 - MEV de amostra da composição estudada. a) Região externa sem aparecimento de “coração negro” (200x); b) Região interna com aparecimento de “coração negro” (200x) c) Interface das duas regiões (com e sem “coração negro”) (30x).

Nota-se que a interface do “coração negro” (destacada com uma linha branca na Figura 26c) é irregular.

De acordo com espectros EDS obtidos, não foi observada variação de composição química entre as regiões com e sem “coração negro”.

5.1.2. Queima em atmosfera controlada

Os resultados obtidos, para o Método 1 nas condições citadas estão na Tabela VIII.

TABELA VIII - RESULTADOS DA ADIÇÃO DE N₂-O₂ (MÉTODO 1)

<i>O₂ (l/min)</i>	<i>N₂ (l/min)</i>	<i>Total (l/min)</i>	<i>Resultado</i>
5	5	10	sem formação de “coração negro”
2,5	2,5	5	formação parcial de “coração negro”
1	0	1	alta formação de “coração negro”
0,5	0	0,5	alta formação de “coração negro”

Método 1: entrada do fluxo de oxigênio/mistura por um tubo perfurado (ver Figura 18a).

Os resultados obtidos com o método 2, nas condições citadas estão na Tabela IX. Para o Método 2, não foi adicionado N₂ no fluxo gasoso, porque este gás servia apenas para aumentar a pressão interna no Método 1. Isto não é necessário no Método 2 devido ao fato da atmosfera ser controlada apenas localmente.

TABELA IX - RESULTADOS DA ADIÇÃO DE OXIGÊNIO (MÉTODO 2)

<i>O₂ (l/min)</i>	<i>Resultado</i>
2,5	sem formação de “coração negro”
1	formação parcial de “coração negro”
0,5	alta formação de “coração negro”

Método 2: entrada do fluxo de oxigênio/mistura por um tubo perfurado (ver Figura 18b).

Por meio dos dados das Tabelas VIII e IX, foram obtidos os resultados de eliminação do “coração negro” em função da adição de oxigênio,

de acordo com a Figura 27.

Em ambos os métodos, a adição dos gases foi realizada na faixa de 400 a 900°C, de acordo com os resultados de análise térmica (ver Figura 25). Ficou comprovado em ambos os métodos, que a formação do “coração negro” pode ser completamente evitada. O método 2 mostrou maior eficiência, pois com volumes menores de oxigênio obteve-se o mesmo resultado, pelo fato do fluxo gasoso adicionado estar mais próximo das peças.

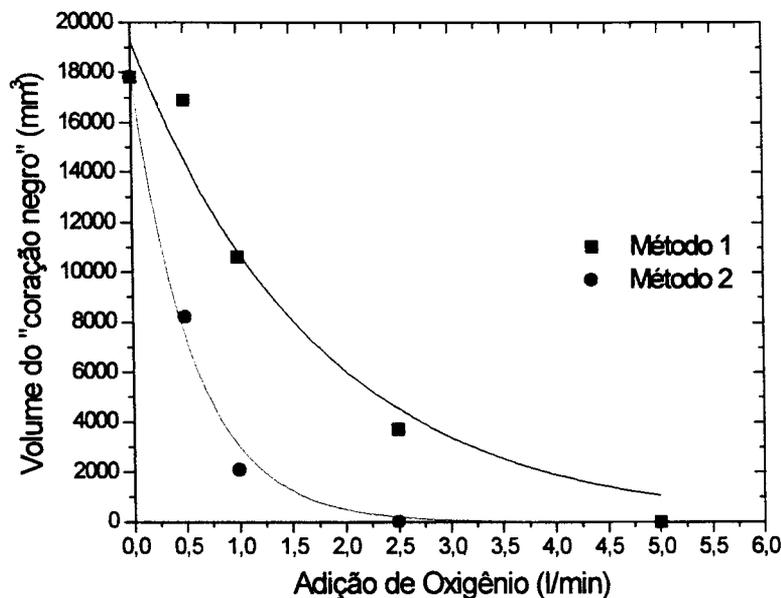


Figura 27 - Eliminação do “coração negro” em função do fluxo de oxigênio adicionado e de seu método de aplicação. (Método 1 e Método 2, ver Figura 18).

No gráfico da Figura 27 foi plotado volume do “coração negro” em função do fluxo de oxigênio, ilustrando os resultados obtidos a partir da adição controlada de oxigênio e da mistura de oxigênio e nitrogênio, sob os dois métodos de adição adotados.

Aplicando-se a Equação 1 aos resultados da Figura 27, obtém-se o gráfico da Figura 28 (Grau de conversão X Fluxo de oxigênio).

A comparação dos gráficos das Figuras 27 e 28 permite determinar os fluxos otimizados de oxigênio, que estão entre 1 e 2,5 l/min.

De acordo com a Figura 28, há o indicativo de que o processo é controlado por difusão de oxigênio, conforme a Equação 1, não importando o método de adição de oxigênio considerado.

Desta forma, extrapolando-se o gráfico, obtém-se os valores otimizados de fluxo de oxigênio, sendo de aproximadamente 3 l/min para o método 1 e 1,25 l/min para o método 2. Nota-se novamente que o método 2, em que o fluxo de oxigênio é distribuído uniformemente e próximo às peças, apresenta maior eficiência.

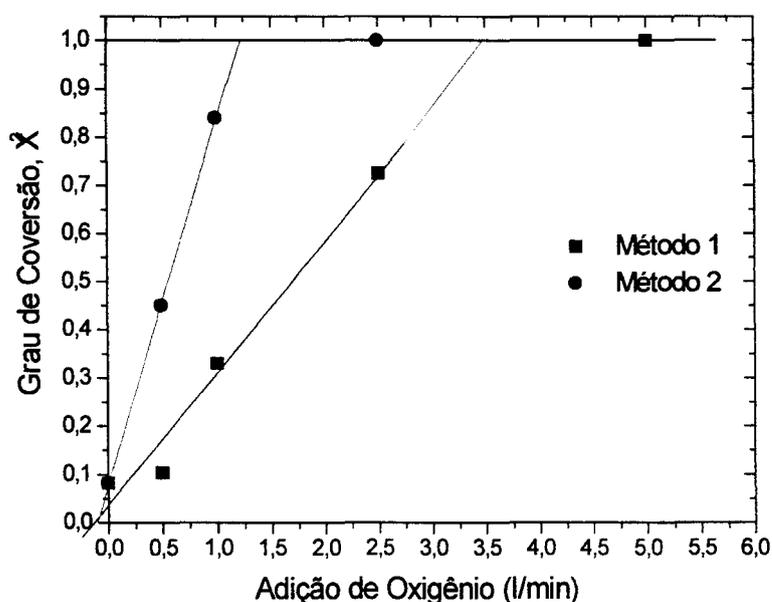


Figura 28 - Evolução do “coração negro” em função do fluxo de oxigênio adicionado e de seu método de aplicação. (Método 1 e Método 2, ver Figura 18). O grau de conversão “X” corresponde à eliminação do “coração negro”, de acordo com a Equação 1.

Para um fluxo de 1 l/min, o volume total de oxigênio injetado, correspondente ao tempo de exposição à atmosfera de 10 min (400-900°C), de

acordo com a curva de queima da Figura 17, é de 10 litros, para 320g de amostras (peso médio das 4 amostras, de acordo com os esquemas da Figura 18).

Convém ressaltar as condições severas pelas quais foram conduzidas as experiências: peças com esmalte de baixo ponto de escoamento, empilhadas sobre uma placa, colocadas diretamente no forno à 300°C. Nos fornos à rolos da indústria, as condições são mais favoráveis.

5.2. Resultados obtidos para o defeito “turfa”

A “turfa”, também conhecida por “verruga” é uma protuberância que aflora na superfície esmaltada, danificando-a. É típica do processo de moagem via seca, em que regiões do produto prensado apresenta heterogeneidade da mistura. Por isto, é muito comum o aparecimento de “turfas” no interior do produto queimado, como ilustrado na foto da Figura 29.

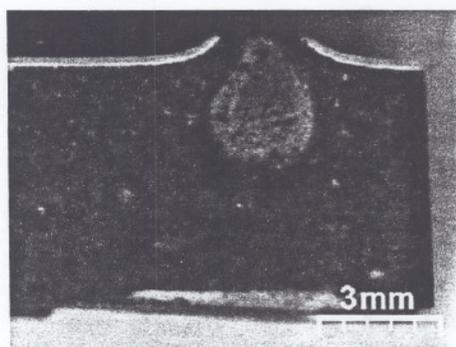


Figura 29 - Seção de peça cerâmica com aparecimento de “turfa”.

Uma outra causa do aparecimento deste defeito é a inclusão de resíduos (óleo, graxa, borracha) durante o processo.

5.2.1. Caracterização da composição estudada

De acordo com resultados obtidos por Absorção atômica, a análise química da massa cerâmica é apresentada na Tabela X.

TABELA X - ANÁLISE QUÍMICA DA MASSA CERÂMICA

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	%PF
68.61	10.86	1.24	5.26	0.56	1.74	2.06	3.05	6.34

Obs: % PF = percentagem de perda ao fogo.

O aparecimento da "turfa" é devido às altas taxas de aquecimento, o que não oxida as substâncias orgânicas e óxidos de ferro presentes na monoqueima vermelha.

Para uma identificação mais detalhada da massa, foram identificadas as fases cristalinas por Difração de Raios-X (DRX), como ilustra a Figura 30.

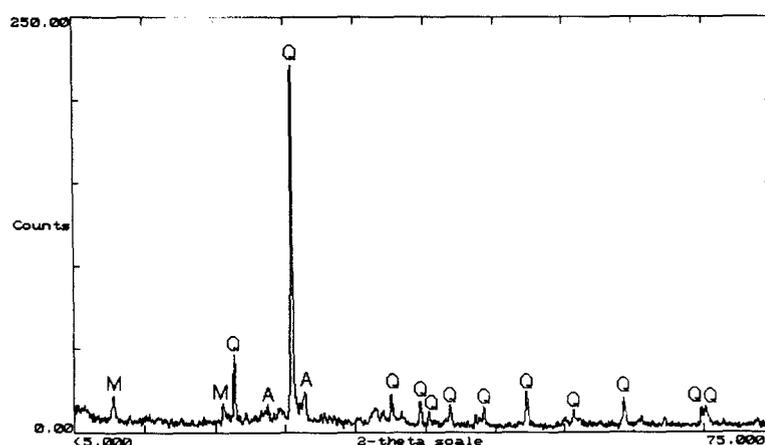


Figura 30 - Difração de Raios-X da massa de base vermelha típica da região de Santa Gertrudes. Q = quartzo, M = muscovita, A = Albita.

A imagem obtida por MEV de um produto acabado com presença de "turfa" é ilustrado na Figura 31.

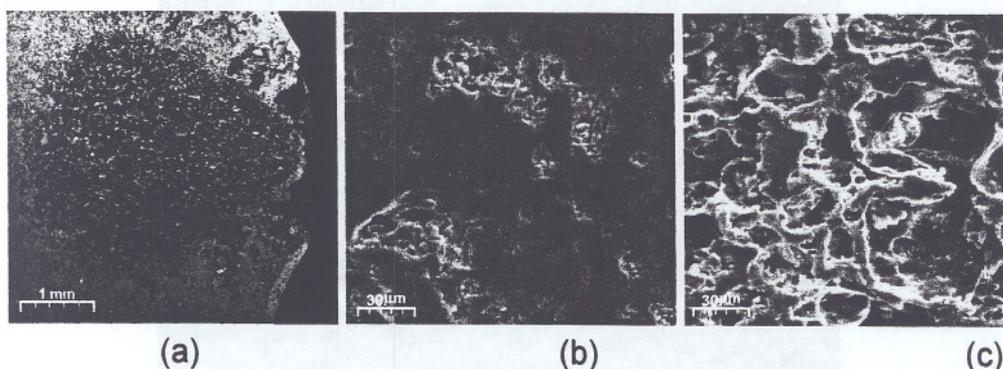


Figura 31 - MEV de amostra esmaltada com defeito. (a) A região do defeito, tal qual mostrado na foto da Figura 29, com aumento de 20 vezes. (b) Região sem defeito, com ampliação de 500 vezes. (c) Região do defeito, com ampliação de 500 vezes.

Nota-se que a interface do defeito é irregular e apresenta grande porosidade, fato que pode ser observado mesmo à olho nu.

Para saber se as duas regiões em questão apresentam diferenças de composição química, fez-se a análise química de microrregiões por Espectrometria de Raios-X (EDX).

O mapa dos elementos químicos presentes na interface das regiões com e sem defeito é apresentada na Figura 32.

Nestas análises, observou-se que a região do defeito apresenta grandes concentrações de ferro e carbono, e em menor escala de enxofre e cálcio.

Esta diferença na composição química observada na Figura 32 foi determinada por espectros de análise química, como está ilustrado nos espectros da Figura 33. Nota-se que a região defeituosa é rica em ferro e cálcio; e pobre em silício e alumínio, que são a base dos argilominerais.

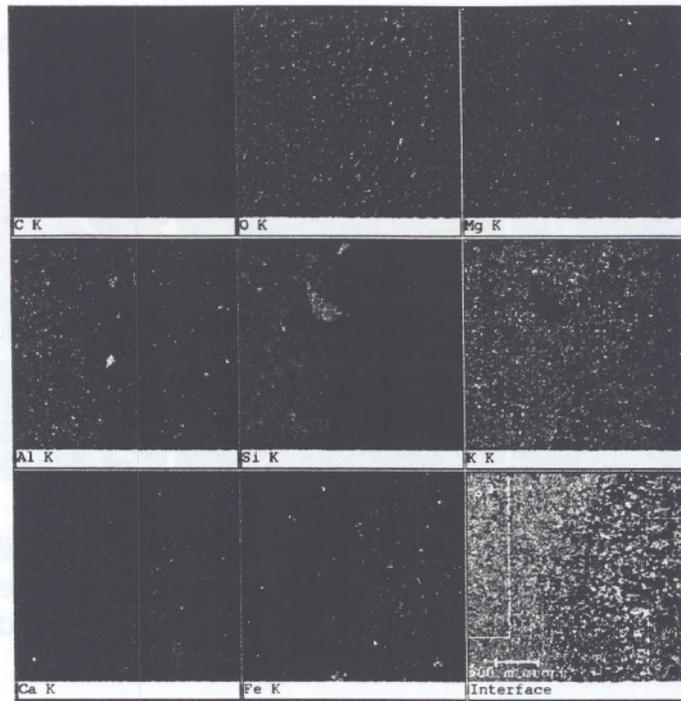


Figura 32 - Principais elementos químicos presentes na interface cerâmica-defeito. Nota-se que a região defeituosa é rica em ferro, carbono, enxofre e cálcio; e pobre em silício e alumínio, que são a base dos argilominerais.

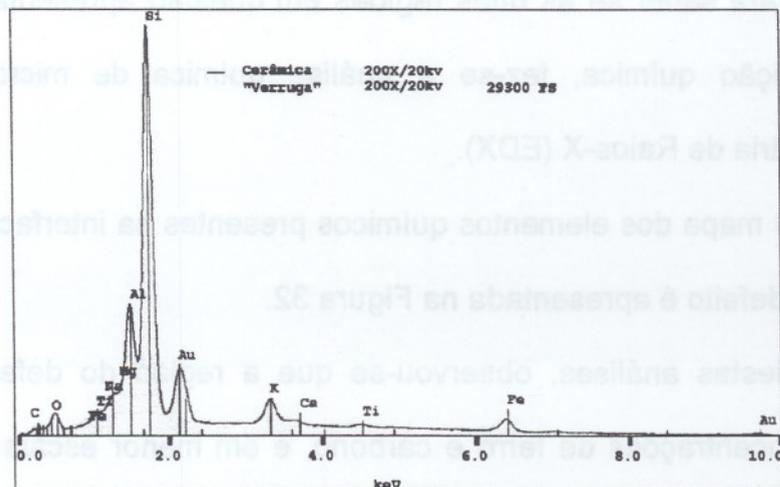


Figura 33 - Espectros de análise química da massa cerâmica e da "turfa". Nota-se que a região defeituosa é rica em ferro, carbono, enxofre e cálcio; e pobre em silício e alumínio, que são a base dos argilominerais.

Além destes resultados já apresentados, fazendo-se uma análise mais minuciosa, nota-se a presença de enxofre, como pode-se ver no

mapeamento da Figura 34.

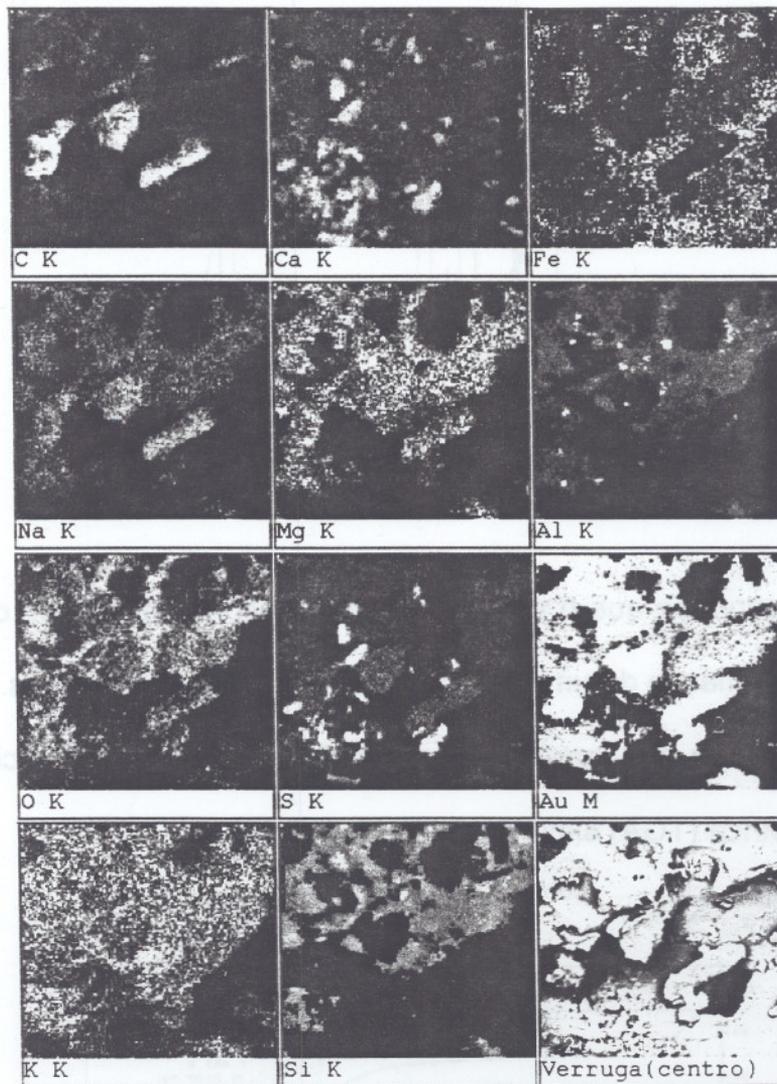


Figura 34 - Mapeamento sob um aumento maior, onde observou-se a presença de enxofre, que se sobrepõe ao ouro utilizado como recobrimento (preparação da amostra).

Fez-se dois espectros correspondentes aos pontos 1 e 2 assinalados na Figura 34 (sem a presença de enxofre e com a presença de enxofre respectivamente), conforme ilustrado na Figura 35.

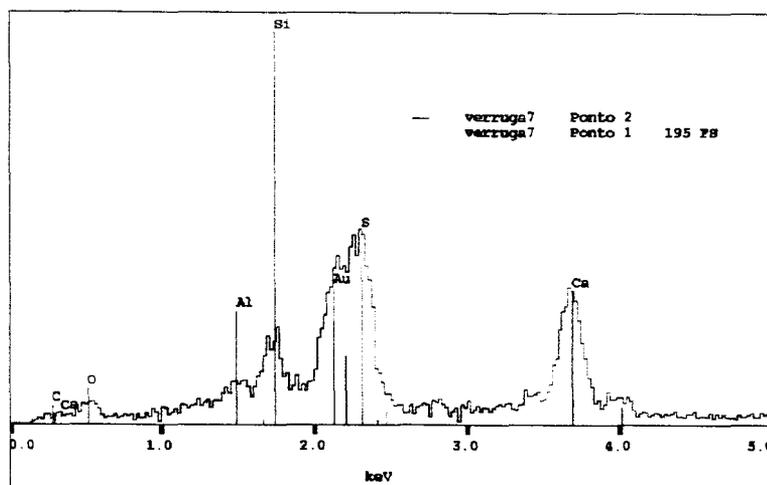


Figura 35 - Espectros com a presença de enxofre.

Observa-se que o enxofre é sempre acompanhado de cálcio, o que caracteriza a formação de uma fase a partir destes dois elementos.

A Figura 36, apresenta a Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA) simultânea.

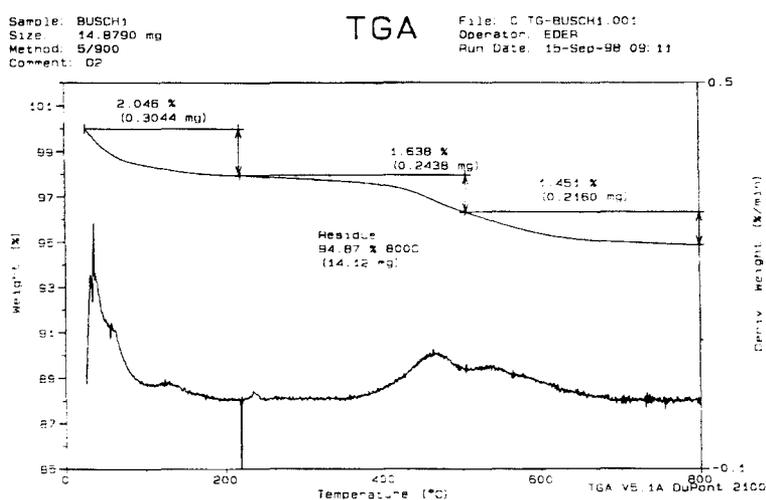


Figura 36 - Análise térmica simultânea (TGA-DTA) da massa cerâmica em estudo.

Conforme a análise térmica, todas as reações ocorrem até 800°C, sendo que a partir de 200°C, onde ocorrem as últimas perdas de umidades

residuais e começam a oxidação de orgânicos, formação de novas fases e reações de oxi-redução dos óxidos de ferro.

5.2.2. Queima em atmosfera controlada

Como resultado, observou-se que as peças que contêm as "turfas" apresentam duas regiões não-oxidadas, sendo que o contorno da 1ª região mais externa (A1) é a responsável pelo afloramento da "turfa" à superfície, sendo independente da 2ª região (A2). Isto foi confirmado com a adição de oxigênio, que conforme diminui-se A1, diminui-se proporcionalmente a espessura da peça na região da "turfa" (Ev). Sendo Ep a espessura da peça em região sem "turfa", conforme diminui-se a área da "turfa", aumenta-se a relação Ep/Ev até chegar no valor máximo de 1, ou seja, a total eliminação da "turfa". Na Figura 37 podem ser compreendidas todas estas relações.

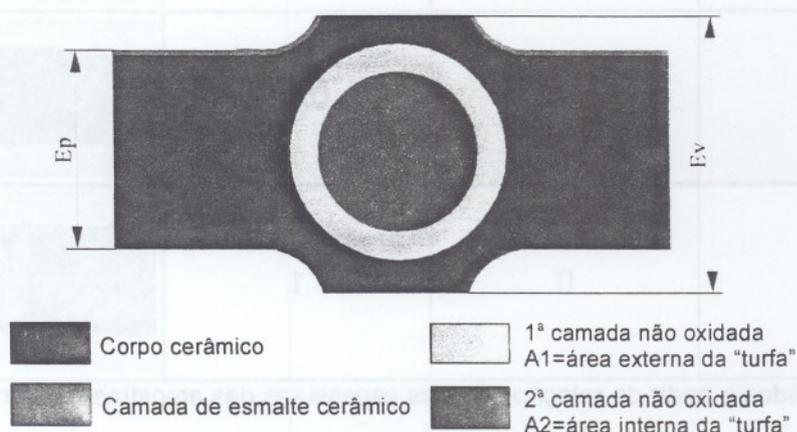
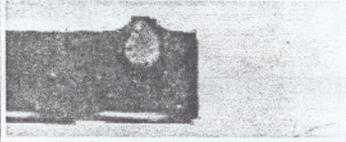
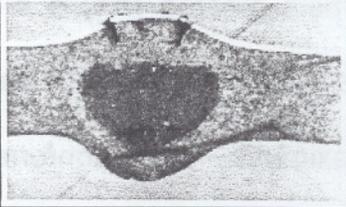
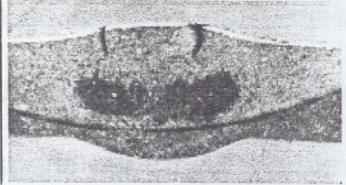
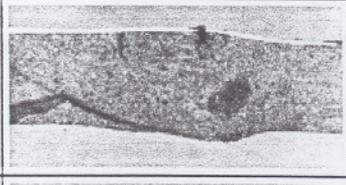


Figura 37 - Representação esquemática de uma "turfa", com diferenças de espessuras (E_p e E_v) e áreas (A_1 e A_2).

A Tabela XI apresenta os resultados obtidos com os diferentes

fluxos de oxigênio em função da área externa da "turfa" (A1) e da relação E_p/E_v (calculados conforme o esquema da Figura 37).

TABELA XI - FLUXOS DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DA ÁREA DA "TURFA" (A1) E RELAÇÃO DE ESPESSURAS (E_p/E_v)^{*}.

<i>Fluxo de Oxigênio (l/min)</i>	<i>Área da "Turfa" A1 (mm²)</i>	<i>Relação E_p/E_v[*]</i>	<i>Resultado visível</i>
Amostra industrial			
0	103.18	0.58	
1	58.03	0.77	
2	33.58	0.85	
3	25.8	0.91	
5	0	1	

* - Valores obtidos a partir da relação entre as espessuras das amostras, conforme indicado na Figura 37.

Desta maneira, demonstrou-se que a formação da "turfa" pode ser completamente evitada.

A partir da Tabela XI, construiu-se os gráficos da Figura 38, ficando

evidente a proporcionalidade entre A1 e Ep/Ev (calculados de acordo com o esquema da Figura 37).

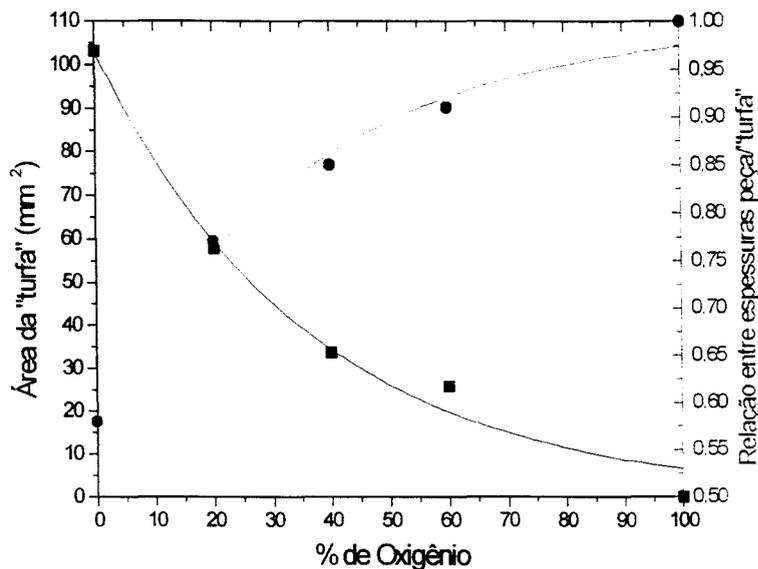


Figura 38 - Eliminação da "turfa" em função do fluxo de oxigênio adicionado e de sua condição de aplicação.

5.3. Modelamento matemático e esquemático dos defeitos pesquisados

5.3.1. Modelo para o "coração negro"

Baseando-se nas reações de não-oxidação apresentadas no item 4.1.2, desenvolvemos um modelo esquemático que detalha todos os compostos e impurezas presentes nas amostras, bem como o efeito de uma atmosfera altamente oxidante em torno das peças cerâmicas. Este modelo, que está representado na Figura 39 representa a formação do "coração negro" e sua subsequente eliminação com a presença da atmosfera altamente

oxidante.

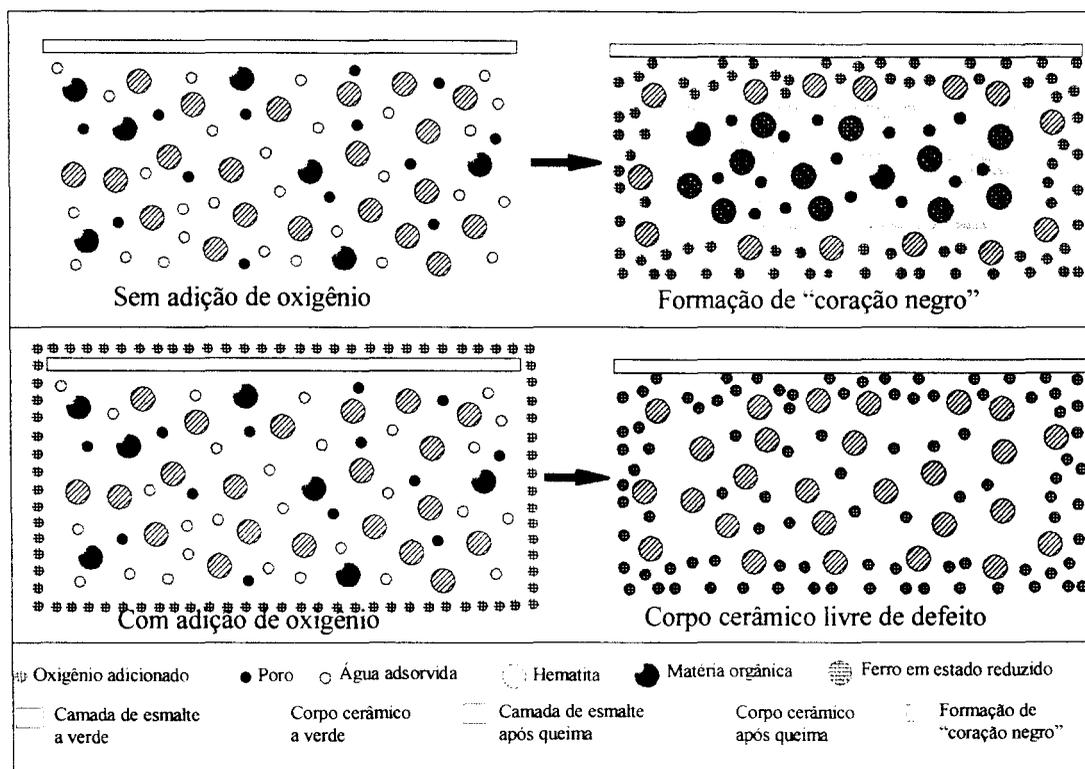


Figura 39 - Modelo esquemático da formação do "coração negro" e sua eliminação com a presença de atmosfera altamente oxidante. Obs: Esta Figura foi escolhida para capa da revista Cerâmica, ano XLVI - Vol.46, 298 - ABR/MAI/JUN 2000 (ver Apêndices).

Este modelo proposto é um aprimoramento de modelos pré-existentes (ver Figura 12).

Assim (ver Figura 39), sem a adição de oxigênio no forno, somente o ferro presente em regiões mais próximas à superfície da peça é que permanecerá no estado oxidado (Fe^{+3}), onde há oxigênio suficiente. No centro da peça, onde oxigênio é escasso, passará ao seu estado reduzido, conforme a Equação (4). E a matéria orgânica, posteriormente em forma de monóxido de carbono, contribuirá para a redução dos óxidos de ferro, deixando uma porosidade ocasionada por saída de gases.

Com a adição de oxigênio (ver Figura 39), haverá oxigênio suficiente para que o óxidos de ferro se mantenham em seu estado mais alto de valência.

5.3.2. Modelo para a "turfa"

Baseando-se nos resultados de geometria da "turfa", foi possível esquematizar um modelo para representar o mecanismo de retração do defeito com a adição de oxigênio. Uma peça apresentando o defeito de "turfa" é representada por dois paralelepípedos unidos, com duas diferentes espessuras (E_p e E_v) ilustrados na Figura 40, cuja seção transversal é mostrada na Figura 41. A_1 , como comentado previamente, é a área da seção transversal do defeito.

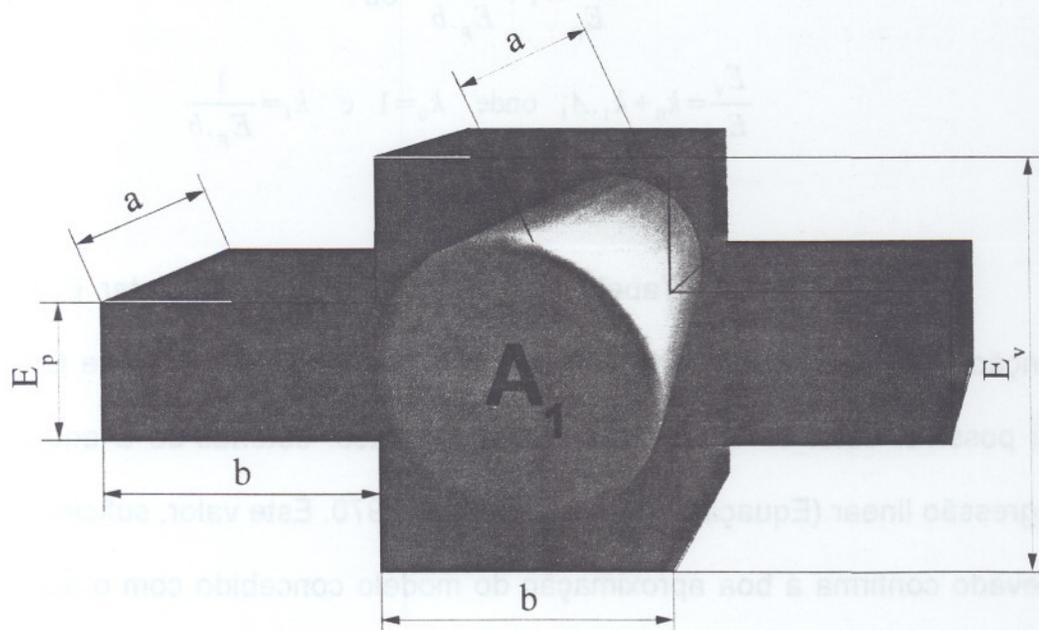


Figura 40 - Geometria do defeito "turfa".

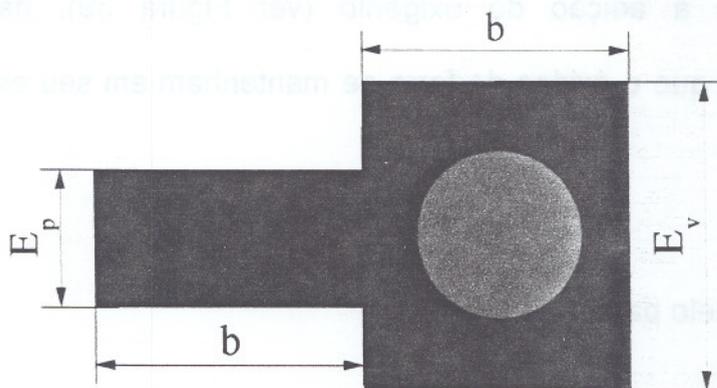


Figura 41 - Seção transversal do defeito.

Na Figura 41, considera-se que o aumento na área inicial da seção transversal é devido a presença da área da “turfa”. Sendo assim:

$$E_p \cdot b + A_1 = E_v \cdot b \quad (14)$$

$$E_v = \frac{A_1}{b} + E_p \quad (15)$$

$$\frac{E_v}{E_p} = 1 + \frac{A_1}{E_p \cdot b} \quad \text{ou} \quad (16)$$

$$\frac{E_v}{E_p} = k_0 + k_1 \cdot A_1 \quad \text{onde} \quad k_0 = 1 \quad \text{e} \quad k_1 = \frac{1}{E_p \cdot b} \quad (17)$$

Os valores da Tabela XI foram utilizados para plotar E_v / E_p em função de A_1 , como ilustrado na Figuras 42. Por meio do software Origin 50, foi possível obter a regressão linear dos pontos, obtendo-se a equação de regressão linear (Equação 18), com um r^2 de 0,970. Este valor, suficientemente elevado confirma a boa aproximação do modelo concebido com o que ocorre na prática.

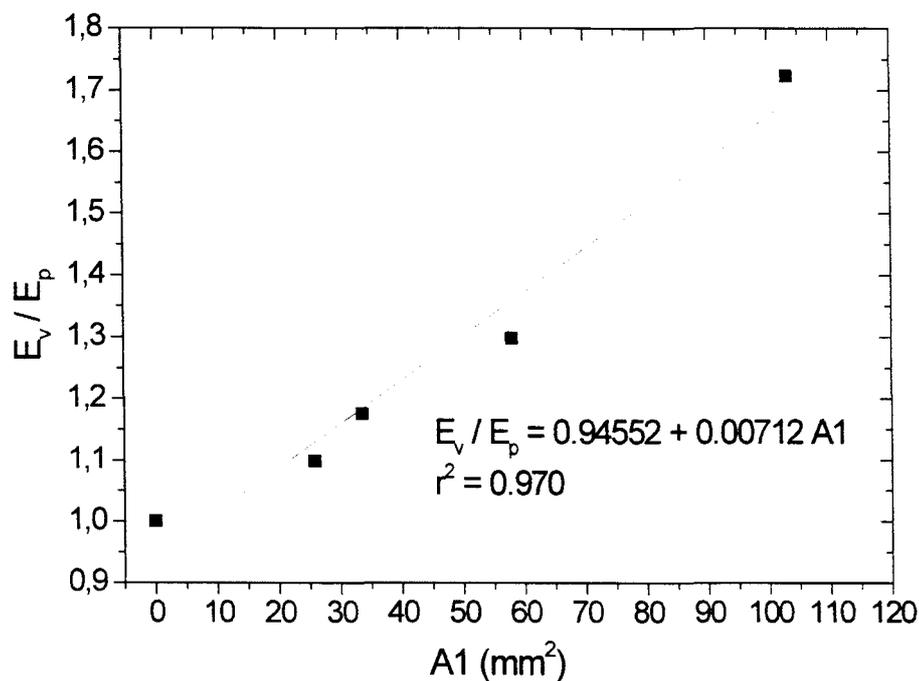


Figura 42 - Relação entre a razão espessura da peça / espessura da "turfa" (E_p / E_v) e a área da "turfa" (A_1).

$$\frac{E_v}{E_p} = 0,94552 + 0,00712 \cdot A_1 \quad (18)$$

Os resultados obtidos nas condições citadas apresentaram a eliminação do defeito, porém, notou-se a permanência de porosidade, que entretanto, não deve comprometer a qualidade do produto final, como pode ser visualizado nas amostras obtidas, em que não há o comprometimento da planaridade do produto.

Porém, deve-se ressaltar que o defeito foi induzido de forma muito mais acentuada que o que ocorre na prática.

5.4. Resultados industriais

Os fornos a rolos (ver Figura 10) são os mais desenvolvidos tecnologicamente e empregados na indústria de revestimento cerâmico. Eles são os mais versáteis, pois permitem grande uniformidade de queima, maiores produções com ciclos de queima reduzidos, menor perda de produção e menor consumo de combustível.

Uma queima bem sucedida de produtos cerâmicos requer controle apropriado de três fatores: temperatura, tempo e atmosfera.

Um bom projeto e ajuste dos sistemas de combustão é essencial para a produção de peças cerâmicas com características desejáveis a um custo aceitável. Queimadores de alta velocidade tem sido utilizados para se alcançar uniformidade de temperatura e atmosfera.

Porém, até o momento, nenhum sistema industrial de controle de atmosfera eficiente foi idealizado, pois melhorando-se o desempenho dos queimadores, somente consegue-se uma melhora da combustão, o que afeta muito pouco a atmosfera do forno como um todo.

A atmosfera de um forno cerâmico pode conter CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , CO e H_2 , bem como traços de SO_x e cinza, dependendo do combustível utilizado.

Sabe-se que a atmosfera do forno é responsável por grande parte das transformações que ocorrem no corpo cerâmico, e conseqüentemente pelas propriedades finais dos produtos cerâmicos. É desejável que a atmosfera seja o mais oxidante quanto possível para que ocorram todas as transformações e sejam obtidos produtos cerâmicos com as características

desejáveis.

No entanto, se o ciclo de queima empregado é muito rápido, uma atmosfera suficientemente oxidante não é capaz de proporcionar as condições necessárias para uma queima otimizada. Neste caso, poderão ocorrer defeitos. O mais comum dos defeitos provocados por não-oxidação é o “coração negro”.

Neste trabalho, desenvolveu-se uma nova tecnologia, que foi implantada industrialmente, sendo que a pesquisa em campo foi realizada com o intuito de eliminar o defeito “coração negro”. Para a “turfa”, até o momento, não foi possível desenvolver o estudo em escala industrial.

Foi analisada a atmosfera do forno com e sem adição de oxigênio conforme esquema abaixo, nas posições indicadas pelo esquema da Figura 23, obtendo os resultados referentes a composição local de gases indicada na Figura 43.

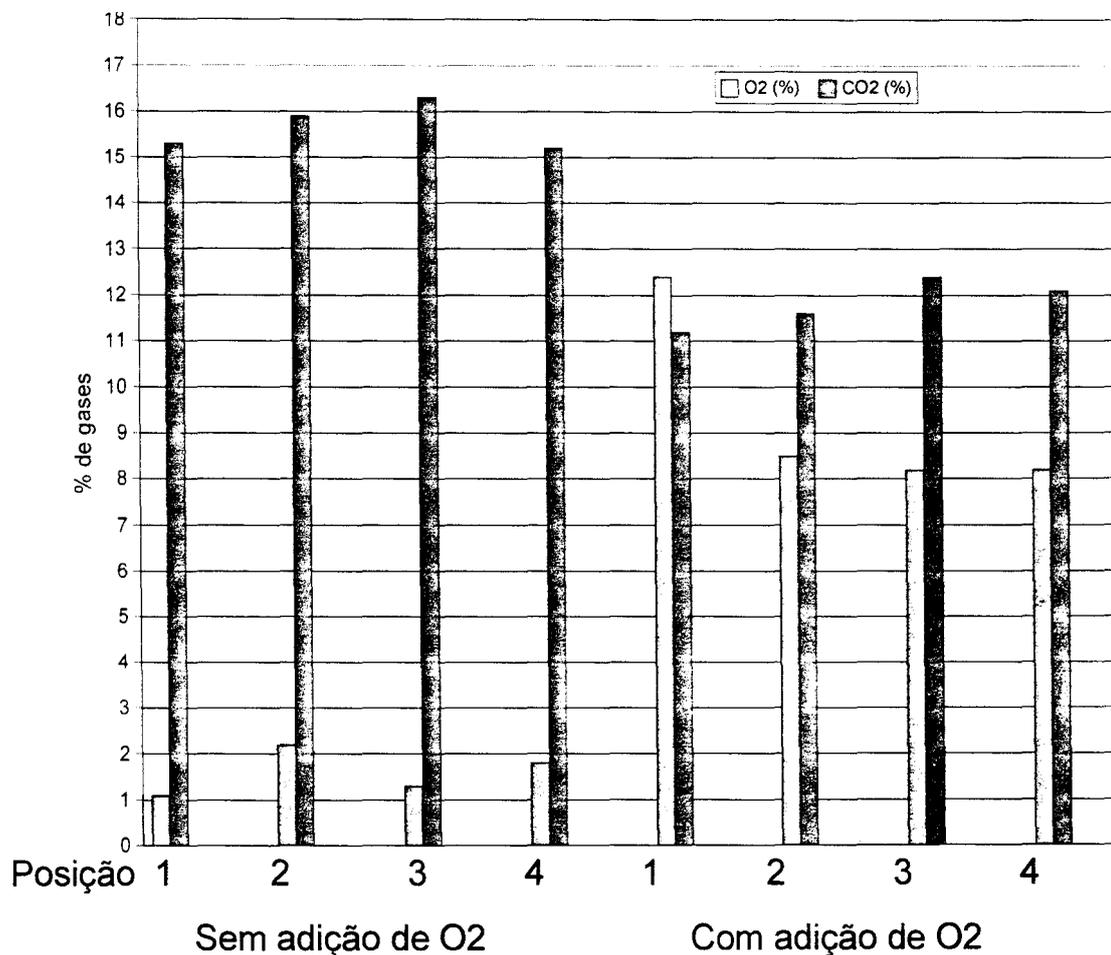


Figura 43 - Análise da atmosfera do forno, com e sem adição de oxigênio, nas posições definidas na Figura 23.

Os dados da Figura 43 foram tomados sob as seguintes condições:

- Sem adição de O₂: produção de 4500 m²/dia, com esmalte refratário.
- Com adição de O₂: a produção chegou a 4850 m²/dia, com o mesmo tipo de esmalte.

Conforme a Figura 43, a atmosfera em todas as posições 1 (mais próximo ao produto) tem a concentração de oxigênio drasticamente elevada, devido ao modo que o oxigênio era alimentado neste forno industrial. Também, pode ser observado que a concentração de oxigênio cai acentuadamente quando longe do produto.

Outras medidas de atmosferas foram feitas, onde um dispositivo foi ajustado para varrer a concentração da atmosfera de forno na seção transversal do forno. Para isto, foi necessário remover um rolo estático (usado para adição de oxigênio). Por esta razão, todas as curvas ilustradas pela Figura 44 são para concentração de atmosfera sem adição de oxigênio.

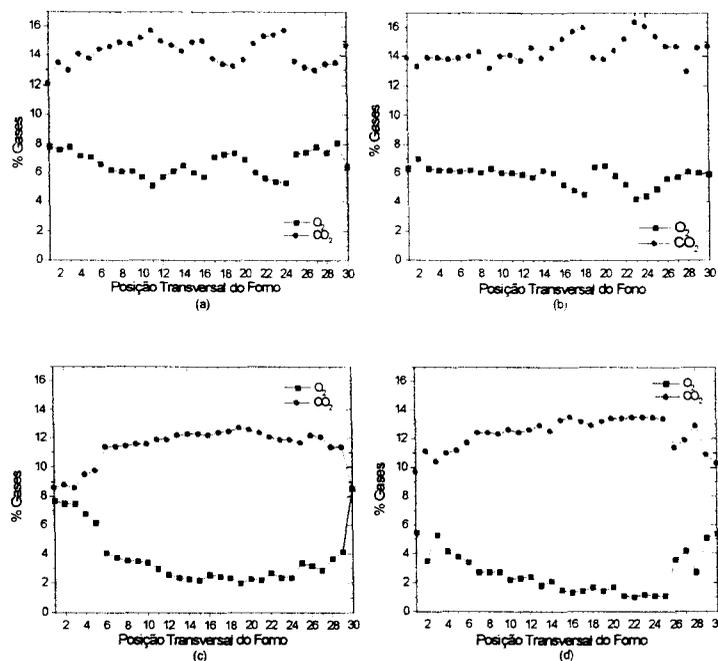
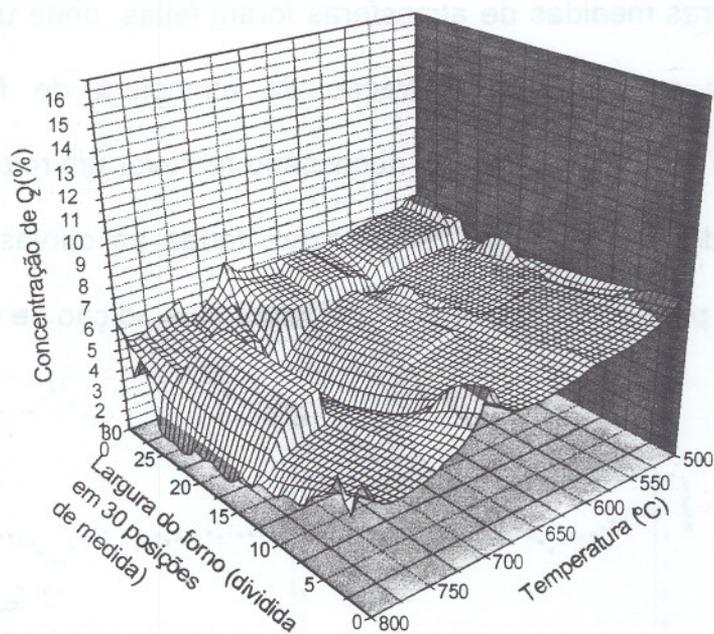
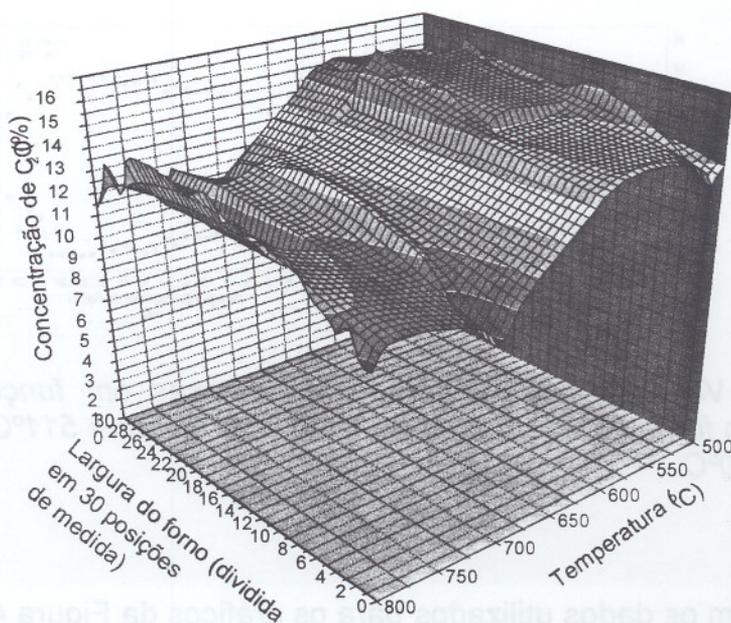


Figura 44 - Variação de porcentagens de gases em função da posição transversal do forno e da temperatura. (a) Temperatura = 511°C; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C.

Com os dados utilizados para os gráficos da Figura 44, construiu-se gráficos tridimensionais, para as concentrações de O₂ e CO₂, conforme a Figura 45.



(a)



(b)

Figura 45 - Variação de porcentagens de gases em função da posição transversal do forno e da temperatura. (a) Concentração de oxigênio; (b) Concentração de gás carbônico, para as temperaturas de 500 a 800°C. Obs: o forno possui uma largura de aproximadamente 2,5m.

É observado por meio destes gráficos que o teor de oxigênio no forno é muito menor que o de CO_2 , e há uma proporcionalidade, indicando que o oxigênio é consumido gerando CO_2 . Além disso, na região entre 650-750°C

há um “poço” de oxigênio. Assim, esta região deve ser a região mais crítica para injetar o oxigênio.

5.4.1. Para revestimentos com esmaltes refratários

Sob as condições iniciais (sem adição de oxigênio), a produção de revestimentos com esmaltes refratários foi de 4500 m²/dia sem qualquer “coração negro” com a pressão de compactação de 28 Mpa.

Para a adição de oxigênio neste tipo de revestimento, atingiu-se a produção de 5020 m²/dia, sem qualquer “coração negro” frente a adição de oxigênio nos módulos 14 a 16.

As alterações que ocorreram nas peças são apresentadas comparativamente, na foto da Figura 46.



Figura 46 - Foto de produto acabado com esmalte refratário. (a) Com aplicação de oxigênio; (b) Sem aplicação de oxigênio, com aparecimento do “coração negro”.

5.4.2. Para revestimentos com esmaltes fundentes

Foram realizados testes para revestimentos com esmaltes fundentes, à base de óxidos de chumbo, no mesmo forno. A produção deste

tipo de revestimento apresenta dificuldades, porque este esmalte funde e fecha os poros em temperatura mais baixa, dificultando a interação da atmosfera oxidante com os compostos orgânicos da argila. Como resultado, a taxa de produção deste tipo de revestimento é menor em relação aos revestimentos com esmaltes refratários.

Sem adição de oxigênio, a produção era de 4540 m²/dia para pressão de compactação de 34Mpa. Nesta condição, os produtos tiveram uma ocorrência de "coração negro" muito alta. Com a adição de oxigênio foi elevada a 5200 m²/dia, e a ocorrência de "coração negro" chegou próximo de zero. Assim, a produção foi elevada significativamente e o "coração negro" foi fortemente reduzido a alguns traços. As alterações que ocorreram nas peças são apresentadas, comparativamente na foto da Figura 47.

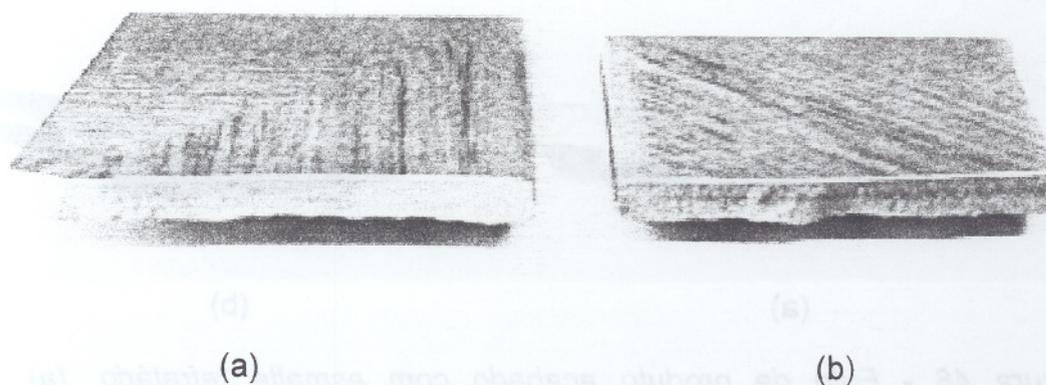


Figura 47 - Foto de produto acabado com esmalte brilhante. (a) Com aplicação de oxigênio; (b) Sem aplicação de oxigênio com aparecimento do "coração negro".

Para ambos os casos de produção (esmaltes refratários e esmaltes fundentes), os resultados de densidade aparente, retração linear e absorção de água não indicaram nenhuma alteração significativa em comparação à

amostras sem adição de oxigênio. É importante enfatizar que nos casos de adição de oxigênio, a produção era maior. Foi também observada uma redução em outro tipo de defeito, chamado de “pinholes”, na superfície do esmalte. Além disso, observou-se que o produto final após a adição de oxigênio, apresentou tonalidades mais claras, o que indica que o oxigênio pode também resolver problemas de variação de tonalidades.

5.4.3. Impacto econômico

A utilização desta tecnologia por parte da indústria cerâmica permitiu aceleração do ciclo de queima de 44 minutos para 35 minutos, havendo um aumento de produtividade. Esta inovação foi comprovada industrialmente, com a melhoria da qualidade dos produtos, aceleração do ciclo de queima e aumento de 30% na produção nominal de um forno industrial.

O reduzido investimento inicial nesse sistema aliado ao seu baixo custo operacional versus o aumento da capacidade produtiva da linha de produção, em qualidade igual ou superior a atual, trouxe sensível redução no custo por metro quadrado produzido já que estes ganhos são obtidos, praticamente, com o mesmo investimento da planta original e com a mesma quantidade de mão de obra empregada.

Com estes resultados obtidos, pode-se fazer uma previsão que a indústria cerâmica brasileira terá um ganho da ordem de US\$ 400 milhões por ano.

Esta tecnologia foi patenteada no Brasil, EUA, Europa e Ásia.

Portanto, é esperado que estes ganhos sejam ampliados a nível mundial.

Frente a nova tecnologia desenvolvida, a capacidade instalada do setor de revestimentos cerâmicos brasileiro poderia ser elevada em 30% praticamente sem investimento em capital imobilizado. Sendo esta tecnologia desenvolvida no Brasil, espera-se que o Brasil salte seu nível de produção e exportação. Atualmente, os maiores produtores são: Itália, 572; Espanha, 535; e Brasil 499 milhões de metros quadrados, envolvendo um faturamento de 8 bilhões de dólares entre estes três países e de 2 bilhões no Brasil. Esta nova tecnologia pode aumentar a receita nacional em 400 milhões de dólares, bem como aumentar sensivelmente a nossa competitividade no mercado externo.

APÊNDICES

A seguir são apresentadas as publicações feitas durante o desenvolvimento deste trabalho:

1 - Congressos nacionais:

- Cava, S. S. ; Cerri, J. A. ; Paskocimas, C. A. ; Longo, E. ; Varela, J. A. ; Mendonça, T. ; Herter, C. G. - Influência da atmosfera do forno na eliminação de defeitos em peças cerâmicas para revestimento, 41o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 1997.

- Cava, S. S. ; Nobre, M. A. L. ; Azevedo, E. ; Longo, E. ; Varela, J. A. ; Stefani, R. - Aplicação de pigmentos em esmaltes industriais para revestimentos cerâmicos, 41o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Paulo, 1997.

- Cava, S.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Tasca, A.; Mendonça, T.; Herter, C. G.; Barbosa, J. C. - O controle da atmosfera de queima para aumento de qualidade e produtividade em fornos de revestimentos cerâmicos. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.

- Cava, S.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Tasca, A.; Mendonça, T.; Herter, C. G. - Eliminação de defeitos em revestimentos cerâmicos de via seca por meio do controle da atmosfera do forno. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.

- Cava, S; Albarici, V.; Azevedo, E.; Paskocimas, C. ; Gomes, J. W.; Longo, E.

- Reaproveitamento de Rejeitos de Esmaltação em Massas Cerâmicas de Revestimento. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.
- Azevedo, E.; Cava, S.; Zenatti, A.; Casali, G.P.; Paskocimas, C.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. - Obtenção de pigmentos cerâmicos $Ni_{0,5}Fe_{0,5}CrO_4$ pelo método Pechini. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.
- Azevedo, E.; Cortes, M.; Cava, S.; Paskocimas, C.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. - Obtenção de pigmentos cerâmicos $Ce_{1-x}PrxO_2$ pelo método Pechini. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.
- Azevedo, E.; Cortes, M.; Cava, S.; Paskocimas, C.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. - Pigmentos cerâmicos de silicato de cobalto obtidos pelo método Pechini. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.
- Azevedo, E.; Cava, S.; Zenatti, A.; Casali, G.P.; Paskocimas, C.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. - Obtenção de pigmentos cerâmicos $Ni_{0,5}Cu_{0,5}Cr_2O_4$ pelo método Pechini. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.
- Gomes, J. W; Cava, S.; Longo E. - A Influência do Óxido de Ferro sobre as Propriedades dos Suporte Cerâmicos para Fabricação de Produtos de Revestimento. 44o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, São Pedro - SP, 2000.

2 - Congressos Internacionais

- Cava, S. S. ; Cerri, J. A. ; Paskocimas, C. A. ; Longo, E. ; Varela, J. A. ; Mendonça, T. ; Herter, C. G. - Eliminación del “corazón negro” en revestimientos cerámicos de monococión a través del control de la atmósfera del horno. Qualicer 98, Castellón, Espanha.

- Cava, S; Albarici, V.; Azevedo, E.; Paskocimas, C. ; Gomes, J. W.; Longo, E
- Recycling of a rejects from the glazing line in the ceramic paste of red vitrified tiles. Qualicer 2000, Castellón, Espanha.

- Cava, S.; Gomes, J. W. ; Paskocimas, C. A. ; Longo, E. ; Varela, J. A. - Influencia de la atmósfera del horno y concentración de metales de transición en las variaciones de tonalidades en revestimientos cerámicos. Qualicer 2000, Castellón, Espanha.

- Azevedo, E.; Cortes, M.; Cava, S. ; Paskocimas, C. ; Longo, E. - Colorantes cerámicos a base de silicato de cobalto obtenidos por el método Pechini. Qualicer 2000, Castellón, Espanha.

3 - Artigos

- Cava, S.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Tasca, A.; Mendonça, T.; Herter, C. G.; Barbosa Jr., J. C. - Influência da cinética de oxidação no controle da atmosfera de fornos de revestimentos cerâmicos. Cerâmica, 2000.

- Santos, I.M.G., Cava, S., Paskocimas, C.A., Silva, S.N., Marques, O.R., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A.; Mecanismos de Formação de Filme Espesso para Proteção de Refratários a base de Carbono, Ceramic News 7 [1] 40-43 (2000).

- Santos, I.M.G., Cava, S., Andrade, R.M., Paskocimas, C.A., Justus, S.M.,

Silva, S.N., Marques, O.R., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A.; Mecanismos de Proteção de Filme Espesso e Interação com Refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}$ e MgO/C , Ceramic News 7 [1] 44-48 (2000).

- Cava, S.; Longo, E.; Paskocimas, C. A.; Varela, J. A.; Tasca, A.; Mendonça, T.; Herter, C. G., Barbosa Jr. J. C. - Method for reducing defects in the ceramic tiles by kiln atmosphere control. American Ceramic Society Bulletin (submetido).

CONCLUSÕES

- A qualidade de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos) produzidos em fornos a rolos depende principalmente das condições de queima.
- A injeção de oxigênio para eliminação do “coração negro” em revestimentos cerâmicos de monoqueima mostra-se viável do ponto de vista técnico.
- O aumento da concentração de gases oxidantes disponíveis para reagir com os compostos do material cerâmico é feita próxima às peças, eliminando os defeitos “coração negro” e “turfa”, melhorando a qualidade do produto final otimizando o volume de oxigênio necessário para a oxidação das impurezas presentes.
- A “Turfa” realmente pode ser provocada por contaminação de óleo na massa durante o processo de preparação da massa;
- A seleção do método de injeção da atmosfera oxidante tem forte impacto na viabilidade econômica da aplicação industrial.
- O modelo teórico desenvolvido para a “turfa” se adapta às condições reais.
- Esta inovação foi comprovada industrialmente, com a aceleração do ciclo de queima e aumento de 30% na produção nominal de um forno industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]PALMONARI, C., NASSETTI, G. Evolution and future trends of traditional ceramics. *Am. Cer. Soc. Bul.*, v.73, n.12, p.42-6, 1994.
- [2]REH, H., KROZINGEN, B. The world's tile production: tecnologia, markets and prospects. *CFI*, v.73, n.4, p.244-7, 1996.
- [3]CERAMIC TILES OF ITALY. <http://www.ceramictiles.it/guida.html> - Guida ai prodotti, 1999.
- [4]GRANDI, A. *Revestindo em cerâmica*. Jundiaí-SP, CIFEL, 1989.
- [5]SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo, Edgard Blucher. 1989.
- [6]HAUTH JR. Crystal Chemistry in Ceramics - I. The Ortho, Pyro, and Meta Silicates and Amphiboles, *Am. Cer. Soc. Bul.*, vol.30, n.3, p.76-7, 1951.
- [7]HAUTH JR. Crystal Chemistry in Ceramics - II. Pauling's Rules and Basic Silicate Structures. *Am. Cer. Soc. Bul.*, vol.30, n.2, p.47-9, 1951.
- [8]BRUCE, D.W.; O'HARE, D. *Inorganic Materials*, England, John Wiley & Sons, 1992.
- [9]HAUTH JR. Crystal Chemistry in Ceramics - III. The Clays and Mica, *Am. Cer. Soc. Bul.*, vol.30, n.4, p.140-2, 1951.
- [10]HAUTH JR. Crystal Chemistry in Ceramics - IV. The Sheet Structure Minerals and the Feldspars, *Am. Cer. Soc. Bul.*, vol.30, n.4, p.137-9, 1951.

- [11]ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FABRICANTES DE AZULEJOS, PAVIMENTOS Y BALDOSAS CERÁMICOS. *Proceso de fabricación de baldosas cerámicas*. Castellón de la Plana, Espanha, 1999.
- [12]POPPI S.p.A. *Forni a rulli Poppi*, Itália, s.ed., 1985.
- [13]VERDUCH, A. Garcia. Algunos conceptos basicos de la coccion rapida. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, v.23, n.6, p.387-92, 1984.
- [14]BARBA, A.; MORENO, A.; NEGRE, F.; BLASCO, A. Oxidation del "corazón negro" durante la cocción de piezas ceramicas. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DE LAS BALDOSAS CERÁMICAS - QUALICER, 1., Castellón de la Plana, Espanha, 1990. p.181-208.
- [15]BARBA, A.; MORENO, A.; NEGRE, F.; BLASCO, A. Oxidation of black cores in firing, *Tile & Brick International*, v.6, n.5, p.17-23, 1990.
- [16]NEGRE, F., BARBA, A., AMORÓS, J. L., ESCARDINO A. Oxidation of black core during the firing of ceramic ware: II, Process kinetics. *Br. Ceram. Trans. J.*, v.91, n.5-11, 1992.
- [17]KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*, 2.ed, New York, John Wiley & Sons, 1976. Cap.10, p.503-505: Grain Growth, Sintering, and Vitrification.
- [18]BELTRÁN, V., BLASCO, A., ESCARDINO, A., NEGRE, F. Formation of black core during the firing of floor and wall tiles. *Interceram*, n.3, p.15-21, 1988.
- [19]TÉCNICOS DO CENTRO EXPERIMENTAL DA SACMI-IMOLA. Defeitos de revestimentos cerâmicos como uma consequência de regulagem errada do forno, *Cerâmica Industrial*, v.2, n.01/02, p.17-22, 1997.
- [20]AMORÓS, J. L.; BELTRAN, V.; ESCARDINO, A.; ORTS, M. J.

Permeabilidad al aire y las propiedades características de la estructura porosa del sólido. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, v.31, n.3, p.207-12, 1992.

[21]ELIAS, X. The formation and consequences of black core in ceramic ware. *Interceram*, n.3, p.380-4, 1980.

[22]BELTRÁN, V., ESCARDINO, A., FELIU, C., RODRIGO, M. D. Liquid suction by porous ceramic materials. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.87, p.64-9, 1988.

[23]BELTRÁN, V., BARBA, A., RODRIGO, M. D., ESCARDINO, A. Liquid suction by porous ceramic materials: II, Influence of pressing conditions. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.88, p.64-9, 1989.

[24]BELTRÁN, V., BARBA, A., JARQUE, J. C., ESCARDINO, A. Liquid suction by porous ceramic materials: III, Influence of the nature of the composition and the preparation method of the pressing powder. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.90, p.77-80, 1991.

[25]BLASCO, A., BARBA, A., NEGRE, F., ESCARDINO A. Obtaining materials with a high specific surface area and variable Al/Si atomic ratio from kaolin: I, Influence of the nature of the kaolin and the heating cycle to which it is subjected. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.89, p.28-31, 1990.

[26]BARBA, A., NEGRE, F., ORTS, M. J., ESCARDINO, A. Oxidation of black core during the firing of ceramic ware: III, Influence of the thickness of the piece and the composition of the black core. *Br. Ceram. Trans. J.*, 91, 26-40, 1992.

[27]PETERSONH, B. Reduction and reoxidation colours of heavy clay products in fast firing. *Ceramic Forum International*, n.9, p.486-9, 1996.

[28]TAKAHASHI, H. et al. Chemical states of iron in red clay bodies fired at low oxygen partial pressures. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, v.19, n.2, p.99-105, 1998.

[29]FABREGAT, F. Influence of kiln atmosphere variations on the colors of

tiles. *CFI*, v.75, n.5, p.35-7, 1998.

[30]WEISZ, P.; GOODWIN B. - Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles: I, Diffusion-Controlled Kinetics. *Journal of Catalysis*, n.2, p.397-404, 1963.

[31]OZGEN, O. S.; RAND, B. Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials: I, Effect of temperature and initial pore structure at a fixed graphite content. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.84, p.213-8, 1985.

[32]OZGEN, O. S.; RAND, B. Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials: II, Materials with different graphite content, graphite flake size and with clay or carbon bonds. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.86, p.439-45, 1985.

[33]ESCARDINO, A.; BARBA, A.; BLASCO, A.; NEGRE, F. Oxidation of black core during the firing of ceramic ware: IV, Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidized layer and properties characterising its porous structure. *Br. Ceram. Trans. J.*, n.94, p.26-40, 1995.

[34]DARDI, M.; BONAVENTURA, O. Sulle caratteristiche delle materie prime argillose in funzione della cottura rapida, *Ceramica Informazione*, v.158, n.7, p.403-12, 1979.

[35]CABAÑES, D. F. P. Monococción y cocción rápida para la fabricación de pavimentos cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, v.17, n.2, p.63-71, 1977.

[36]KOVAL, E. J.; MESSING, G. L.; BRADT, R. C. Effects of raw material properties and Fe₂O₃ additions on the sintering of dolomites. *Am. Cer. Soc. Bul.*, v.63, n.2, p.274-7, 1984.

[37]CHORLET, S. Eliminación del fenómeno de corazón negro en los ciclos de cocción rápida. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, n.33, 149-50, 1994.

- [38]CHORLET, S. Utilization du bioxyde de manganèse pour le traitement des matières organiques dans les pièces céramiques. *L'Industrie Céramique & Verrière*, n.888, p.796-7, 1993.
- [39]FIORI, C.; BRUSA, A. Impasti contenenti scorie d'altoforno per la produzioni di piastrelle da rivestimento con la tecnica della monocottura rápida. *Ceramurgia*, n.6, p.255-258, 1982.
- [40]FABBRI, B.; FIORI, C. Volcanic ash - a natural additive to prevent black coring. *Ceram. Inf.*, n.19, v.216, p.175, 1984.
- [41]PADILHA, A.F.; AMBROZIO, F. *Técnicas de Análise Micro-estrutural*, São Paulo, O-hemus, 1985.
- [42]LEE, W.E.; RAINFORTH, W. M. *Ceramic Microstructures - Property Control and Processing*, London, Chapman & Hall, 1994.
- [43]NUFFIELD, E. W. *X-ray diffraction methods*. New York, John Willey & Sons, 1966.
- [44]HAINES, P.J.; *Thermal Methods of Analysis - Principles, Aplications and Problems*, 1.ed., s.l., Chapman & Hall, 1995.
- [45]ENRIQUE N., J. E; AMOROS A., J. L. *Introducción a la Tecnología Cerámica*, Universidad de Valencia, Instituto de Química Técnica, 1990.
- [46]VICKERS, T. J. *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*, v.1, London, Academic Press, 1972, p.189-254: Atomic Fluorescence and Atomic Absorption Spectroscopy.