

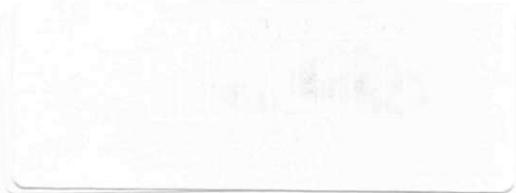
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA EXPANSÃO POR UMIDADE E DE CARACTERÍSTICAS  
CERÂMICAS CORRELATAS DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

**ROMUALDO RODRIGUES MENEZES**

**Campina Grande - Paraíba**

**2001**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA EXPANSÃO POR UMIDADE E DE CARACTERÍSTICAS  
CERÂMICAS CORRELATAS DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

**ROMUALDO RODRIGUES MENEZES**

**Campina Grande - Paraíba**

**Outubro de 2001**

**ESTUDO DA EXPANSÃO POR UMIDADE E DE CARACTERÍSTICAS  
CERÂMICAS CORRELATAS DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

**Romualdo Rodrigues Menezes**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado  
em Engenharia Química da Universidade  
Federal da Paraíba, em cumprimento as  
exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais Não-Metálicos

Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria Segadães

Campina Grande - Paraíba

Outubro de 2001

DIGITALIZAÇÃO:

SISTEMOTECA - UFCG

M551e

Menezes, Romualdo Rodrigues

Estudo da Expansão por Umidade e de características Cerâmicas Correlatas de Placas Cerâmicas para Revestimento / Romualdo Rodrigues Menezes – Campina Grande: UFPB, 2001.

112p.: il

Dissertação (mestrado) UFPB/CCT/DEQ

- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| 1. Revestimento      | 2. Expansão por Umidade |
| 3. Absorção de Água  | 4. Gretamento           |
| 5. Dilatação Térmica | 6. Diagrama de Fases    |

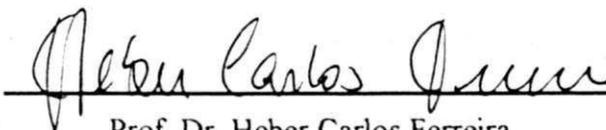
I. Título

CDU: 666.3.052

**ESTUDO DA EXPANSÃO POR UMIDADE E DE CARACTERÍSTICAS  
CERÂMICAS CORRELATAS DE PLACAS CERÂMICAS PARA REVESTIMENTO**

**Romualdo Rodrigues Menezes**

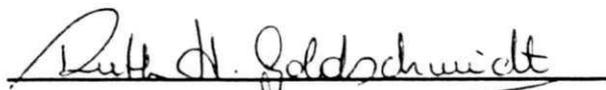
Dissertação defendida e aprovada, em 19/10/2001, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira  
Orientador  
DEMa – UFPB



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Dulce Maria de Araújo Melo  
Examinadora Externa  
DQ – UFRN



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ruth Herta G. Aliaga Kiminami  
Examinadora Externa  
DEMa – UFSCar

Campina Grande - Paraíba  
Outubro de 2001

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais: Josélia e Rizaldo

Ao meu irmão: Rodolfo

À minha avó: Severina

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao CNPq e a ATECEL, pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Heber Carlos Ferreira, pela orientação, dedicação e ensinamentos transmitidos, que contribuíram valiosamente para a realização deste trabalho e para o meu amadurecimento profissional.

Aos Profs. Gelmires de Araújo Neves, Helio de Lucena Lira e Maria Cláudia Silva, pelas sugestões, informações e auxílio no desenvolvimento desta pesquisa.

À Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Segadães, pela colaboração, idéias e revisão crítica do texto, que veio a enriquecer o estudo realizado.

Aos amigos Heber Sivini Ferreira, pela ajuda na realização dos ensaios e Euzébio Neves de Sá pela confecção de ilustrações presentes no trabalho.

À amiga Luciana Amorim Beltrão, pelo auxílio na revisão bibliográfica.

À Coordenação de Pós-Graduação em Eng. Química, na pessoa do Coordenador Luiz G. S. de Vasconcelos e das Secretárias Maria José B. Cavalcante e Maricé Ferreira da Silva, pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitados.

Aos amigos que possibilitaram momentos de diversão e descontração nas etapas mais cansativas e árduas da realização dos ensaios.

A todos os professores e colegas do departamento de Engenharia de Materiais e Engenharia Química que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

## RESUMO

O setor de revestimentos cerâmicos vem apresentando elevados índices de crescimento nos últimos anos, o que consolida a posição do Brasil como um dos maiores produtores mundiais, bem como grande exportador em potencial. Todavia esse crescimento veio acompanhado por uma exigência crescente de melhor qualidade, fazendo-se necessário, cada dia mais pesquisas sobre revestimentos cerâmicos. Assim esse trabalho tem por fim estudar a expansão por umidade e as características cerâmicas correlatas (absorção de água, resistência ao gretamento e expansão térmica) de pisos cerâmicos frente a normalização da ABNT, bem como procurar determinar inter-relações entre essas propriedades. Foi feita a aquisição de vinte e três amostras de dezenove marcas de revestimentos cerâmicos vendidas no comércio de Campina Grande – PB, oriundas de estados do sudeste e nordeste. Em seguida foram realizados ensaios de determinação de absorção de água, coeficiente de dilatação térmica, resistência ao gretamento e expansão por umidade, todos de acordo com a norma NBR 13818. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que: a grande maioria dos revestimentos estudados situa-se na classe dos materiais semi-porosos, com absorção de água entre 6-10%; cerca de 30% dos revestimentos apresentaram trincas após o ensaio de resistência ao gretamento; que a maioria dos revestimentos tiveram EPU após fervura entre 0,01 e 0,03%, sendo indicado na norma NBR 13818 que expansões acima de 0,06% podem contribuir para problemas nos revestimentos; a fervura aparenta provocar uma lixiviação dos corpos de prova durante o ensaio de determinação da EPU; a análise utilizando diagramas de fase indicou que os revestimentos estudados apresentam uma relação decrescente entre a absorção de água e a quantidade estimada de fase vítrea, bem como um comportamento crescente entre a EPU, após fervura, e a quantidade estimada de fase vítrea e que os valores obtidos para os coeficientes de dilatação térmica linear situaram-se no intervalo de 6 a  $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , sendo indicado na norma EN 103 valores inferiores a  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , quando os revestimentos cerâmicos são processados por prensagem.

## ABSTRACT

The ceramic tile sector has showing high increasing indexes in the last years, what ratify the position of Brazil as one of the principal world producer and great exporter, in potential. Although this increasing came with a raised demand by better quality, making necessary more research on ceramic tiles. Thus, this work has as aim study the moisture expansion and correlated ceramic characteristics (water absorption, crazing-resistance and thermal expansion) of ceramic tiles, according the ABNT standardization, and try to determine inter-relations between these properties. Were bought twenty tree samples of nineteen commercial brands of ceramic tiles in the market of Campina Grande – PB that are originated from plants of the northeastern and southeastern states. Afterwards were did tests to determine the water absorption, thermal expansion, crazing-resistance and moisture expansion, all of them according to the NBR 13818 norm. Based in the results can be concluded that: the great majority of the ceramic tiles studied were in the class of the semi-porous materials, with absorption between 6-10%; around 30% of the tiles had crazes after the crazing-resistance test; the majority of the tiles had moisture expansion, after boiling, between 0,0% and 0,03%, being indicated in the NBR 13818 norm that expansions above 0,06% may contribute to problems in the tiles service; the boiling seem to cause an kind of erosion in the test samples during the test to determine the moisture expansion; the analyze using phase diagrams indicated that the studied tiles have a decreasing relation between the water absorption and the estimated quantity of glass phase, and a decreasing behavior between the moisture expansion, after boiling, and the estimated quantity of glass phase and that the obtained values of the linear thermal expansion coefficient were situated in the range of 6 to 8 x 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, being indicated in the EN 103 norm, that the these values have to be inferiors to 9 x 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, when the ceramic tiles are processed by pressing.

## LISTA DE TABELAS

Tabela I – Valor da produção dos segmentos cerâmicos da indústria brasileira.....	3
Tabela II – Grupos de absorção de água.....	9
Tabela III – Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação.....	10
Tabela IV – Classificação segundo módulo de resistência à flexão e absorção de água.....	11
Tabela V – Coeficientes de dilatação térmica típicos de alguns produtos e materiais cerâmicos.....	52
Tabela VI – Valores máximos de coeficientes de dilatação térmica de acordo com os grupos de absorção de água, segundo norma EN 103/155.....	52
Tabela VII – Exatidão de pesagem em função da massa.....	61
Tabela VIII – Composições químicas das placas cerâmicas para revestimento estudadas.....	69
Tabela IX – Relações alumina/silica (A/S), (óxidos de sódio + óxido de potássio)/alumina ((N+K)/A), óxido de potássio/alumina (K/A) e quantidade de quartzo livre.....	70
Tabela X – Valores de absorção de água dos revestimentos cerâmicos estudados.....	71
Tabela XI – Absorção de água após 2h e 24h de fervura.....	73
Tabela XII – Resultado do ensaio de resistência ao gretamento dos revestimentos cerâmicos estudados.....	74
Tabela XIII – Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através de paquímetro.....	78
Tabela XIV – Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através de relógio comparador.....	79
Tabela XV – Expansão por umidade dos corpos de prova de amostras que se apresentaram mais intensamente afetadas pela lixiviação.....	80
Tabela XVI – Expansão por umidade dos corpos de prova de amostras que se apresentaram pouco afetadas pela lixiviação.....	81
Tabela XVII – Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através de dilatômetro.....	83
Tabela XVIII – Resultados da EPU “Atual” e “Potencial” através do Paquímetro, Relógio Comparador e Dilatômetro.....	87
Tabela XIX – Amostras que gretaram após fervura e respectivas EPU “Potencial” e absorções de água.....	86

Tabela XX – Valores de absorções de água após 2h de fervura e EPU “Potencial” obtida por dilatometria.....	89
Tabela XXI – Porcentagem estimada de fase vítrea, EPU “Potencial” e absorção de água após 2h de fervura.....	94
Tabela XXII – Coeficientes de dilatação térmica linear das amostras estudadas.....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção brasileira de revestimentos cerâmicos na década de 90.....	4
Figura 2 – Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno na década de 90.....	5
Figura 3 – Exportações de revestimentos cerâmicos na década de 90.....	5
Figura 4 – Consumo per capita de revestimentos cerâmicos de alguns países em 1998.....	6
Figura 5 – Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos em 1998.....	6
Figura 6 – Maiores exportadores 1998.....	7
Figura 7 – Expansão por umidade de cerâmica branca porosa para diferentes condições de exposição...	22
Figura 8 – Expansão por umidade de corpo poroso após exposição a vapor em diferentes pressões.....	22
Figura 9 – Relação entre a temperatura de queima e expansão por umidade após autoclavagem por 96h a 200°C.....	24
Figura 10 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade (em autoclave) de argilas comerciais.....	24
Figura 11 – Efeito da temperatura na expansão por umidade de argila com caulinita, mica e quartzo: N, expansão natural após 90 dias; 2, 8, 30 e 200 número de horas de tratamento em autoclave	25
Figura 12 – Efeito da composição na expansão por umidade de argilas comerciais.....	29
Figura 13 – Efeito da composição na expansão por umidade de argilas comerciais.....	29
Figura 14 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade (após autoclavagem) de caulins com adições de álcalis.....	30
Figura 15 – Efeito do tempo de queima a 1050°C na expansão por umidade de caulim com e sem adição de álcalis.....	31
Figura 16 – Efeito da composição sobre a expansão por umidade de géis coprecipitados de sílica e alumina a (1) 850°C, (2) 900°C, (3) 950°C, (4) 1000°C, (5) 1050°C, (6) 1100°C, (7) 1200°C...	32
Figura 17 – Variação da porosidade de espécimes imersas comparada com a porosidade original versus o diâmetro de poros.....	35

Figura 18 – Porosidade e expansão por umidade versus temperatura de queima. A, porosidade total; B, poros com diâmetros 0,02-0,01 $\mu$ ; C, poros com diâmetros 0,04-0,02 $\mu$ ; D, poros com diâmetros 0,08-0,04 $\mu$ ; E, poros com diâmetros 0,2-0,08 $\mu$ ; F, poros com diâmetros 0,4-0,2 $\mu$ ; G, poros com diâmetros 0,77-0,4 $\mu$ ; H, poros com diâmetros 1,66-0,77 $\mu$ ; I, expansão por umidade após 90 dias.....	36
Figura 19 – Área superficial e expansão por umidade versus temperaturas de queima. A, área superficial total; B, área superficial a partir do volume de poros com diâmetros 0,77-0,08 $\mu$ ; C, área superficial a partir do volume de poros com diâmetros 0,77-0,2 $\mu$ ; D, expansão natural após 90 dias.....	37
Figura 20 – Relação entre a expansão por umidade (em autoclave por 1/2h e 50lb/in <sup>2</sup> ), área específica e temperatura de queima de cerâmica branca.....	38
Figura 21 – Expansão por umidade experimental e prevista, para tijolos (1) “mal” queimados e (2) “bcm” queimados.....	41
Figura 22 – Expansão por umidade após autoclavagem por 2, 8, 30 e 200h versus expansão natural após 90 dias. Temperatura de queima indicada em °C.....	42
Figura 23 – Expansão por umidade natural, para espécimes queimados entre 800-1200oC, versus tempo de expansão em escala logaritmo.....	43
Figura 24 – Relação entre a expansão por umidade e ganho de peso após autoclavagem por 96h a 200°C.....	48
Figura 25 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade e absorção de água em argilas comerciais.....	48
Figura 26 – Relação entre aumento de peso e expansão por umidade após autoclavagem por 2 e 8h e exposição natural por 90 dias.....	49
Figura 27 – Ganho de peso de produto cerâmico (A) em atmosfera saturada, (B) imerso em água.....	50
Figura 28 – Curva típica de peça que sofreu expansão por umidade.....	54
Figura 29 – Linhas de gretamento em revestimentos cerâmicos.....	55
Figura 30 – Fluxograma da determinação da absorção de água.....	62
Figura 31 – Montagem utilizada para medição com relógio comparador.....	63
Figura 32– Fluxograma da determinação da expansão por umidade.....	64
Figura 33 – Fluxograma da determinação da resistência ao gretamento.....	65
Figura 34 – Fluxograma da determinação do coeficiente de dilatação térmica (linear).....	66

Figura 35 – Diagrama de fases do sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ .....	67
Figura 36 – Distribuição das absorções de água.....	72
Figura 37 – Peças com gretamento após ensaio de autoclavagem.....	75
Figura 38 – Curvas de dilatométrica para determinação da EPU “Atual”.....	82
Figura 39 – EPU “Atual” obtida por dilatométrica e pelo relógio comparador.....	83
Figura 40 – Curvas de dilatométrica para determinação da EPU “Potencial”.....	85
Figura 41 – Absorção de água versus EPU “Potencial”.....	90
Figura 42 – Diagrama $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ e a região em que as composições das amostras se localizaram.....	92
Figura 43 – Quantidade estimada de fase vítrea versus a absorção de água.....	95
Figura 44 – Quantidade estimada de fase vítrea versus a EPU “Potencial”.....	96
Figura 45 – Curvas dilatação térmica de alguns revestimentos cerâmicos estudados.....	98
Figura 46 – Curvas de dilatação térmica dos revestimentos cerâmicos estudados com inflexão devido a EPU.....	99
Figura 47 – EPU “Atual” versus coeficiente de dilatação térmica ente 25 e 500°C.....	104

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Panorama da Indústria de Revestimento Cerâmico no Brasil</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Placas Cerâmicas para Revestimentos</b>	<b>8</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Classificação</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Normalização</b>	<b>11</b>
<b>2.3</b>	<b>Expansão por Umidade</b>	<b>13</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Breve Histórico</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Origem da Expansão por Umidade (EPU)</b>	<b>16</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Determinação da Expansão por Umidade</b>	<b>18</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Influência da Temperatura de Queima</b>	<b>23</b>
<b>2.3.5</b>	<b>Influência da Composição Mineralógica</b>	<b>26</b>
<b>2.3.6</b>	<b>Influência da Porosidade e Área Específica</b>	<b>34</b>
<b>2.3.7</b>	<b>Modelagens Matemáticas</b>	<b>39</b>
<b>2.4</b>	<b>Absorção de Água</b>	<b>47</b>
<b>2.5</b>	<b>Expansão Térmica</b>	<b>50</b>
<b>2.6</b>	<b>Cretamento do Vidrado</b>	<b>54</b>
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>68</b>
<b>4.1</b>	<b>Composição Química</b>	<b>68</b>
<b>4.2</b>	<b>Absorção de Água</b>	<b>71</b>
<b>4.3</b>	<b>Resistência ao Cretamento</b>	<b>73</b>
<b>4.4</b>	<b>Expansão por Umidade (EPU)</b>	<b>77</b>
<b>4.5</b>	<b>Expansão Térmica</b>	<b>98</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões Para Pesquisas Futuras</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>112</b>

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O Brasil vem apresentando elevados índices de crescimento no setor de revestimentos cerâmicos, consolidando sua posição de destaque como fabricante mundial e como grande potencial exportador. Todavia esse aumento de consumo veio acompanhado por uma exigência crescente de melhor qualidade dos produtos por parte dos consumidores, o que já é uma prerrogativa no mercado internacional mas é ainda negligenciado por muitos produtores nacionais. Evidencia-se assim, a importância e necessidade da indústria nacional adquirir a qualidade necessária para satisfazer o mercado interno e para penetrar de forma eficaz no mercado globalizado.

Estas exigências de busca de qualidade também recaem sobre as entidades de pesquisa e desenvolvimento, universidades, escolas técnicas, institutos de pesquisas, fazendo-se necessário seu engajamento como centros de fomento ao desenvolvimento, a fim de estimular e apoiar a indústria nacional e cumprir o seu papel social de incentivo e busca do desenvolvimento regional.

Ademais existem várias questões relacionadas às características e propriedades específicas dos revestimentos cerâmicos nacionais que requerem estudos sistemáticos, a fim de se ter uma maior confiabilidade e credibilidade nos revestimentos cerâmicos, pontos esses fundamentais para se obter produtos de referência no mercado. Principalmente após as várias modificações que ocorreram ultimamente nos processos de produção visando modernizar a indústria nacional e que podem influenciar nas propriedades das peças, a exemplo dos ciclos de queima rápida que podem conduzir a uma quantidade de fases amorfas mais elevada que ciclos longos de queima.

Um dos pontos a analisar-se neste contexto é a variação dimensional do produto, seja por ação da umidade ou como consequência de um efeito térmico (EPU ou dilatação térmica respectivamente). Essa característica, muitas vezes é deixada em segundo plano pelos produtores, mesmo sendo extremamente importante durante a sua vida útil e decisivamente influente em outras características da peça, a exemplo da resistência ao gretamento e ao descolamento.

A expansão por umidade (EPU) foi inicialmente estudada por volta da década de 20, sendo os estudos intensificados após a segunda guerra mundial, principalmente na Inglaterra e Austrália, onde foi observada uma série de colapsos nas alvenarias e estruturas de edificações e que mais tarde foram atribuídas à EPU.

Possíveis exemplos da influência da EPU na estrutura das edificações, são os prédios pernambucanos, de Olinda e Recife, que ruíram recentemente, o que evidencia a importância do estudo sistemático do fenômeno. O Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa - da UFPB desde 1999, tem realizado estudos com o objetivo de analisar as causas da falência estrutural dos edifícios citados anteriormente.

Outro exemplo foi o descolamento do piso de residências campinenses, evidenciando a ocorrência da EPU ou de tensões térmicas nos revestimentos vendidos na cidade de Campina Grande e a necessidade de realização de análises nesses revestimentos, comercializados na região, em virtude de não se ter dados a cerca do comportamento desses produtos frente ao fenômeno da EPU e ao desenvolvimento de tensões térmicas, visando proteger o consumidor e estimular o desenvolvimento e o aumento da qualidade da indústria nacional.

Com base nestes fatos faz-se evidente a necessidade de estudos buscando melhorar a qualidade dos produtos nacionais, papel esse, que como já dito, pertence em muito as entidades de pesquisa e desenvolvimento. A Universidade Federal da Paraíba, através do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), área de cerâmica, vem buscando dar a sua contribuição a essas pesquisas, seja através do mapeamento de jazidas, reaproveitamento de resíduos ou no estudo da EPU de peças e matérias primas cerâmicas. Por conseguinte essa pesquisa visa dar continuidade aos trabalhos iniciados no DEMa no estudo da EPU e de características cerâmicas correlatas (absorção de água, resistência ao gretamento e expansão térmica) de pisos cerâmicos comerciais, frente a normalização da ABNT, bem como procurar determinar inter-relações entre estas propriedades.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica busca fazer uma breve abordagem sobre as cerâmicas de revestimento dando um panorama geral da indústria nacional e enfocando a classificação e normalização. Bem como discutir um pouco sobre a EPU, absorção de água, expansão térmica e gretamento. No caso da absorção de água, expansão térmica e gretamento será feita uma abordagem geral enfocando algumas de suas características e correlações com a EPU, já no que se refere à EPU, foi realizada uma revisão um pouco mais extensa, evidenciando suas causas e a influência de fatores como a composição e a microestrutura.

### 2.1 Panorama da Indústria de Revestimento Cerâmico no Brasil

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância para o país, tendo participação no PIB – Produto Interno Bruto – da ordem de 1,0%. No Brasil convencionou-se classificar o Setor Cerâmico em segmentos que se diferenciam pelos produtos obtidos e mais precisamente pelos mercados que são inseridos. A seguir a fim de comparação, são listados os principais segmentos, evidenciando-se a importância da indústria de revestimento no setor cerâmico do país.

Tabela I – Valor da produção dos segmentos cerâmicos da indústria brasileira\* / \*\*

Segmento	Valor Anual da Produção (US\$/Ano)***
Cerâmica Estrutural (Vermelha)	2.500.000.000
Placas Cerâmicas para Revestimento	1.700.000.000
Matérias Primas Naturais	750.000.000
Refratários	380.000.000
Outras	963.000.000

\*Fonte: Bustamante e Bressiani, 2000

\*\*Excluindo-se os setores de vidro e cimento, \*\*\*Média dos últimos anos

Certamente a década de 90 configurou-se como o período de consolidação da indústria brasileira de revestimento cerâmico no mercado nacional. A pujança econômica do setor está refletida nas suas expressivas taxas de crescimento, que fez com que o volume de produção de 1999 tenha ultrapassando a cifra dos 400 milhões m<sup>2</sup>, representando um faturamento de R\$ 2 bilhões. No entanto a participação dos produtos brasileiros no mercado internacional continua

discreta, com volumes de exportação em torno de 5% do montante mundialmente comercializado (Motta, Cabral Júnior e Tanno, 1998).

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram bem esse apogeu da indústria de revestimento cerâmico, onde se observa o crescente aumento da produção na década de 90, e por conseguinte de suas vendas no mercado interno. Através da Figura 3 evidencia-se também a pequena parcela da produção que se destina à exportação. Todos os dados fornecidos nos gráficos foram obtidos da Associação Nacional dos Fabricantes de Revestimento Cerâmico, Anfacer.

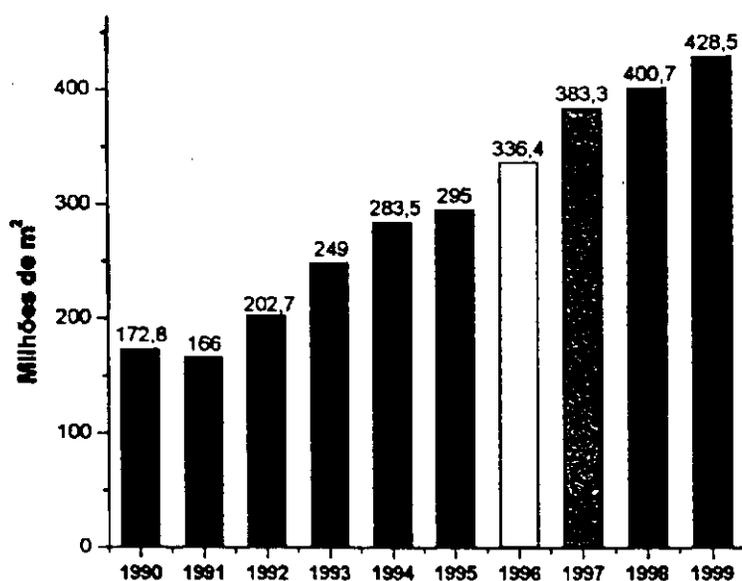


Figura 1 – Produção brasileira de revestimento cerâmico na década de 90 (Anfacer)

Países como o Brasil apresentam dimensões, necessidades e potencialidades incomensuráveis de uso da cerâmica. Compararemos o consumo per capita de alguns países do mundo, ilustrado na Figura 4, e os números falarão por si. Revestimentos cerâmicos já a muito deixaram de se confinar a banheiros e cozinhas e invadiram todas as áreas da construção civil (Piva e Pacheco, 1997), o que ressalta o potencial de crescimento da indústria nacional de revestimento cerâmico.

No que se refere às suas dimensões continentais tem-se que o Brasil é um privilegiado por dispor de enormes jazimentos de todas as matérias primas necessárias para a indústria de revestimento, ao contrário de alguns dos maiores produtores mundiais, evidenciando-se o seu potencial de produtor e a possibilidade de se tornar um grande exportador, bastando para isso vencer barreiras de qualidade e tecnologia. As Figuras 5 e 6 ilustram o potencial produtor e exportador do Brasil no setor de revestimentos cerâmicos.

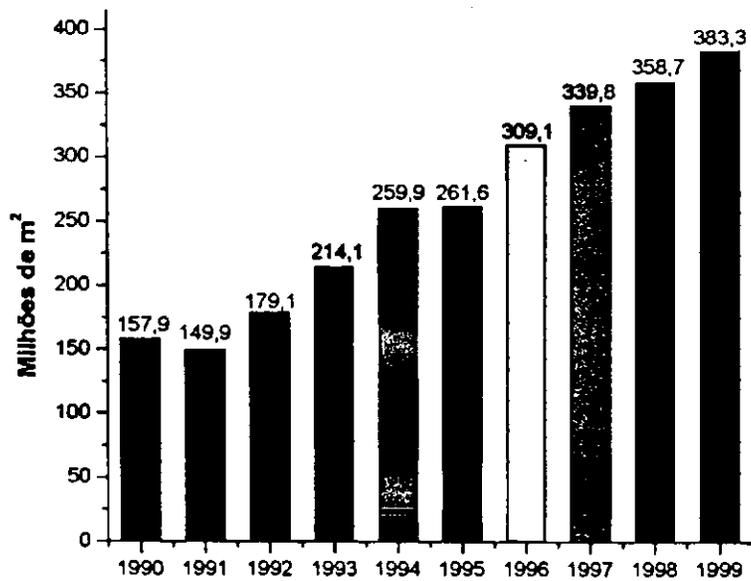


Figura 2 – Vendas de revestimento cerâmicos no mercado interno na década de 90 (Anfacer)

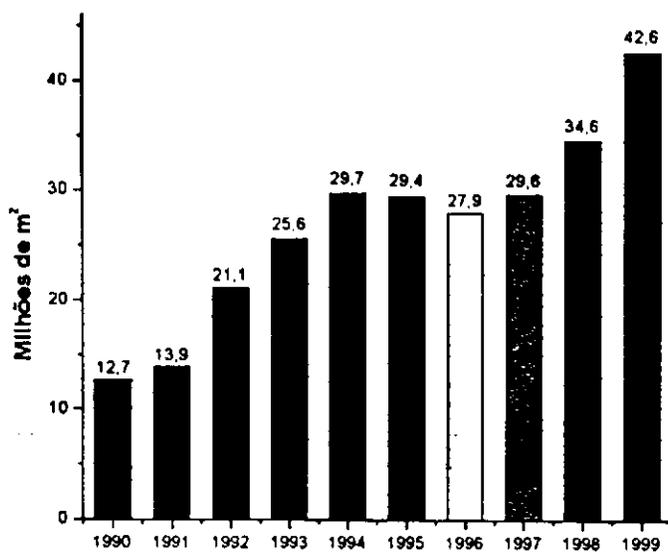


Figura 3 – Exportações de revestimentos cerâmicos na década de 90 (Anfacer)

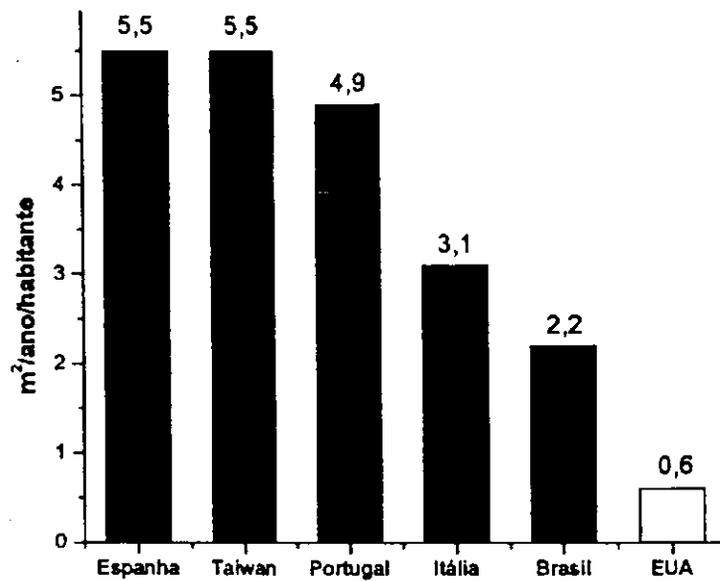


Figura 4 – Consumo per capita de alguns países em 1998 (Anfacer)

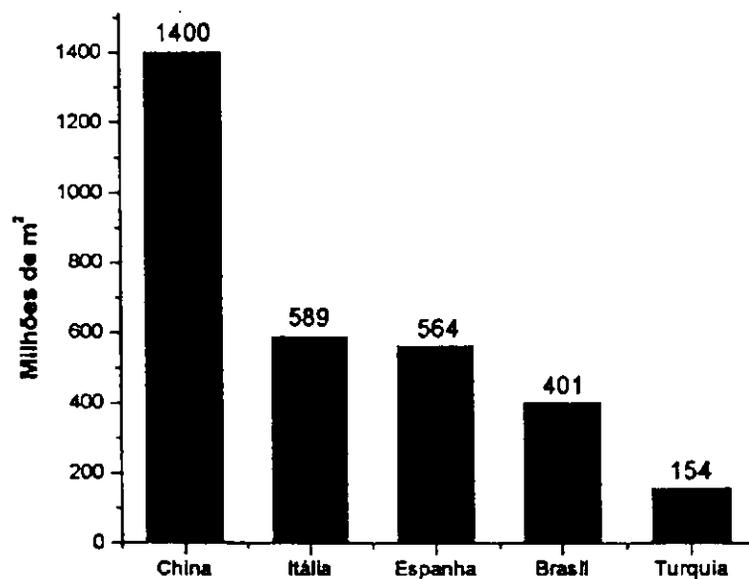


Figura 5 – Principais produtores mundiais de revestimento cerâmico em 1998 (Anfacer)

Outro ponto necessário de abordar, é o fato que a indústria de revestimento cerâmico tem grande responsabilidade pelo crescimento de outro segmento cerâmico, o das matérias-primas naturais, já que para a produção que está ao redor de 400 milhões de metros

quadrados, é estimado um consumo ao redor de 6 milhões de toneladas por ano de matérias primas, compreendendo as seguintes substâncias minerais: argilas comuns fundentes (50 – 50%), argilas plásticas (15 – 20%), fundentes feldspáticos e filito (20 a 25%), outros aditivos – carbonatos, talcos (5 – 10%) (Tanno e Motta, 2000).

Dentro do cenário da globalização o mercado brasileiro está cada vez mais aberto aos produtos internacionais e os produtos brasileiros competem agora, tanto no mercado interno como no externo, com um número cada vez maior de produtos originários das mais diversas regiões do globo. Para que as indústrias brasileiras possam sobreviver e prosperar nessa nova realidade, é fundamental que todo esforço seja feito no sentido de melhorar a competitividade dos nossos produtos, tanto no mercado interno como no internacional (Boschi, 1996). Por isso a necessidade de se desenvolverem estudos e tecnologias aplicadas aos nossos produtos e nossas matérias primas, a fim de que não fiquemos atados a tecnologia externa (principalmente a italiana e espanhola), e possamos galgar uma posição no cenário dos produtores e exportadores mundiais mais fiel as nossas potencialidades.

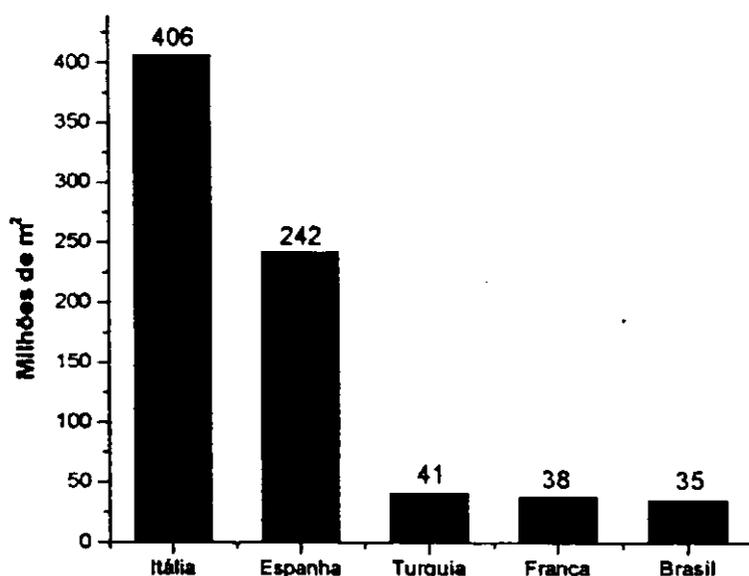


Figura 6 – Maiores exportadores de 1998 (Anfacer)

## 2.2 Placas Cerâmicas para Revestimentos

As cerâmicas para revestimento desde as suas origens faziam uso dos termos azulejo de faiança para paredes e ladrilho de terracota para pavimento, conhecidos simplesmente por azulejo e ladrilho (piso). No entanto com a revolução tecnológica que ocorreu na indústria cerâmica após os anos 50, novos produtos foram desenvolvidos, e a expressão genérica cerâmica para revestimento passou a ser utilizada, a qual em seguida foi logo transformada em revestimento. Todavia o termo revestimento é um tanto amplo e passou a exprimir significados distintos para as várias áreas da construção civil, tais como, acabamento multiestrato de paredes e pavimentos (linguagem de engenharia civil), material de capeamento de multiestrato a exemplo das pedras naturais, borracha, PVC, e as próprias placas cerâmicas.

Então, se fez necessária uma conceituação normalizada a fim de se evitar confusões terminológicas. Assim a nova normalização brasileira (NBR 13816, 1997) define revestimento cerâmico como: conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte. As placas cerâmicas para revestimento são definidas como: material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão, prensagem, ou outros processos de conformação, podendo ser esmaltadas ou não esmaltadas.

As placas cerâmicas atualmente encontram-se no mercado numa grande variedade de tipos, devido às múltiplas aplicações dos produtos. Até poucos anos atrás, utilizadas apenas para revestimento de paredes e pisos de cozinhas e banheiros, as placas cerâmicas vêm adquirindo agora, com o progresso da tecnologia de fabricação, maior valor e novas possibilidades como materiais de construção (Enrique, Feliu e Agramunt, 1996).

Atualmente os usos destes produtos são, entre outros, os seguintes: revestimento interior residencial (cozinhas, banheiros, etc.); revestimento exterior (fachadas, prédios urbanos, etc.); pavimento interior residencial; pavimento exterior (quintais, passeios, etc.); pavimento e revestimento de locais públicos (hospitais, escolas, aeroportos, etc.); pavimentos e revestimentos diversos (saunas, piscinas, salas de cirurgia, pavimentos industriais, etc.).

As placas cerâmicas para revestimento de pisos e paredes apresentam-se sob uma diversidade de produtos em consequência de uma série de possibilidades de combinações, destacando-se: escolha da massa; forma de preparo; tipo de conformação da peça; tipo de acabamento da superfície; processamento térmico; e conseqüentemente, das características

técnicas do produto e não somente devido ao aspecto, formato, dimensões, cor ou design da peça final (Motta, Cabral Júnior e Tanno, 1998).

### 2.2.1 Classificação

Como mencionado acima a evolução das aplicações dos produtos cerâmicos, acompanhada da evolução na fabricação dos mesmos, gerou uma vasta gama de produtos cerâmicos, que se diferenciam não somente nas características estéticas mas também nas suas propriedades físico-químicas. Fazendo-se mais acentuada a necessidade de uma classificação que melhor disciplinasse a produção e comercialização desses produtos.

Assim de acordo com a norma brasileira para placas cerâmicas de revestimento (classificação) NBR 13817, tem-se que esses produtos podem ser classificados segundo os seguintes critérios.

- Placas esmaltadas e não esmaltadas
  - Placas cerâmicas esmaltadas designadas por GL (Glazed)
  - Placas cerâmicas não esmaltadas designadas por UGL (Unglazed)
- Métodos de fabricação
  - Placas cerâmicas extrudadas designadas por 'A'
  - Placas cerâmicas prensadas designadas por 'B'
  - Placas cerâmicas produzidas por outros processos designadas por 'C'
- Grupos de absorção de água

As placas cerâmicas para revestimento de acordo com a absorção de água são agrupadas conforme ilustra a Tabela II.

Tabela II – Grupos de absorção de água

Grupos	Absorção de Água (%)
Ia	$0 < Abs \leq 0,5$
Ib	$0,5 < Abs \leq 3,0$
IIa	$3,0 < Abs \leq 6,0$
IIb	$6,0 < Abs \leq 10,0$
III	Abs acima de 10,0

A especificação também deve fazer referência ao método de processamento. Assim de acordo com o grupo de absorção de água tem-se a nomenclatura definida segundo a Tabela III.

Tabela III – Codificação dos grupos de absorção de água em função dos métodos de fabricação

Absorção de Água (%)	Métodos de Fabricação		
	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)
$Abs \leq 0,5$	AI	B1a	CI
$0,5 < Abs \leq 3$		B1b	
$3 < Abs \leq 6$	AIIa	BIIa	CIIa
$6 < Abs \leq 10$	AIIb	BIIb	CIIb
$Abs \geq 10$	AIII	BIII	CIII

- Resistência ao manchamento

Classificação em cinco grupos numerados de 1 a 5, com a resistência aumentando de acordo com a numeração.

- Resistência ao ataque de agentes químicos

Os níveis de resistência são definidos como de alta (A), média (B) e baixa (C), com relação a ácidos e a álcalis.

- Aspecto superficial ou análise visual

Define se apresentam ou não defeitos visíveis em distância padrão conforme normalização.

As placas cerâmicas também podem ser classificadas de acordo com uma combinação de valores de absorção de água e módulo de resistência à flexão. A Tabela IV apresenta uma classificação levando em consideração a combinação desses parâmetros.

Do ponto de vista tecnológico as placas cerâmicas para revestimento são usualmente agrupadas de acordo com a forma de queima, em oriundas de biqueima tradicional, biqueima rápida e monoqueima porosa (monoporosa). Na biqueima tradicional as peças são submetidas a dois ciclos de queima distintos, diferindo da biqueima rápida por essa apresentar um tempo de queima bem inferior. Já na monoporosa há apenas um ciclo de queima, com velocidade de aquecimento semelhante ao da biqueima rápida (Oliveira, 2000)

Tabela IV – Classificação segundo módulo de resistência à flexão e absorção de água\*

Produtos	Absorção de Água	Módulo de resistência à flexão
	(%)	(MPa)
Porcelanato	0-0,5	35-50
Grés	0,5-3	30-45
Semi-Grés	3-6	32-35
SemiPoroso	6-10	18-30
Poroso	10-20	15-20

\*Fonte: Centro Cerâmico do Brasil, 1999

### 2.2.2 Normalização

A partir dos anos 50 os ceramistas italianos imprimiram grande desenvolvimento ao setor, transformando completamente os processos produtivos e criando produtos de características inteiramente novas. O corpo cerâmico foi enquadrado em umas poucas variedades e a principal diferenciação ficou por conta dos esmaltes especialmente desenvolvidos, adequados para as mais variadas aplicações, desde a parede até o pavimento de grande resistência à abrasão, própria para trânsito intenso (Cerâmica Porto Ferreira, 2000).

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor cerâmico deu-se com a concepção do grés porcelanato, um material que surgiu na década de 80 e que, na opinião de muitos, representa a nova fronteira do ano 2000 (Bustamante e Bressiani, 2000).

A revolução na cerâmica impôs outras duas: a das argamassas de assentamento e dos materiais para as juntas. As velhas misturas de cimento Portland e areia, preparadas na obra, foram substituídas por argamassas e rejantes sofisticados, de alto desempenho, produzidos industrialmente.

Essas grandes inovações invalidaram inteiramente as normas técnicas preexistentes o que ensejou, algumas vezes, o aparecimento de normas “de fato”, elaboradas por produtores, laboratórios de ensaios, estudiosos ou pesquisadores. Na ausência de padrões legais de qualidade, a avaliação dos produtos tornou-se bastante arbitrária. Isso foi especialmente grave no Brasil, um grande produtor que tardou em elaborar as suas normas, condizentes com o novo estado de desenvolvimento da tecnologia no setor.

Entre 1985 e 1993 o Comitê Técnico da International Organization for Standardization (ISO) identificado pela sigla TC 189 e constituído por representantes de 10 países realizou um trabalho de normalização para a cerâmica de revestimento moderna, nascida da revolução tecnológica liderada pela Itália, depois da Segunda Guerra Mundial. O projeto TC 189 foi aprovado em 1994, dando origem a duas normas: ISO 13006 que abrange Terminologia, Classificação e Especificação e a ISO 10545 que trata de Métodos de Ensaios. As Normas ISO, para a cerâmica de revestimento derivam das Normas Europeias (EN 103 e EN 155) que por sua vez, basearam-se nas normas italianas (Cerâmica Porto Ferreira, 2000).

No que tange a EPU, faz-se adequado ressaltar a existência de algumas diferenças entre as Normas ISO e as Normas Europeias (EN). Dentre elas tem-se: placas esmaltadas foram incluídas na metodologia de ensaios da ISO, o método de ensaio não é apenas restrito para placas com absorção de água entre 6 e 10%, o tamanho dos corpos de prova da EN foram adotados como tamanho mínimo dos corpos de prova, o número de espécimes foi reduzido de 7 para 5, o procedimento de requieima foi alterado de 4 h a 600°C (com velocidade de aquecimento de 50°C/h) para 2h a 500°C (com velocidade de aquecimento de 150°C/h) e não há limites exigidos e sim apenas um informativo que diz que EPU's maiores que 0,6mm/m, podem contribuir para problemas com os revestimentos cerâmicos (Bowman, 1999c).

No Brasil em 1997 a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) com base nas Normas ISO publicou as normas NBR 13816, 13817 e 13818, que abrangem Terminologia, Classificação e Especificações e Métodos de Ensaios respectivamente. As novas Normas NBR 13816 a 13818 eliminaram cerca de 30 normas brasileiras referentes a cerâmica de revestimento que já estavam ultrapassadas ou não condizentes com o cenário da evolução dos materiais cerâmicos de revestimento.

### 2.3 Expansão por Umidade (EPU)

EPU é o termo técnico utilizado para designar a expansão sofrida por alguns materiais cerâmicos quando em contato com a água na forma líquida ou na de vapor. Essa expansão geralmente ocorre lentamente e é relativamente pequena. Mesmo assim pode levar ao gretamento do vidrado e ao comprometimento da estabilidade da estrutura, caso as tensões geradas pela deformação contida das peças excedam os limites de resistência dos materiais.

No caso dos revestimentos esse efeito pode comprometer a aderência das placas cerâmicas ao contrapiso e dessa forma pode levar ao destacamento, caso as forças de ligação entre os constituintes do revestimento sejam “fracas” ou a possíveis danos físicos nos constituintes do sistema, caso as ligações sejam “fortes” (Chew, 2000). Já nas alvenarias pode levar ao aparecimento de trincas nos tijolos. (Chiari, Oliveira, Monteiro, Forjaz, Biscaro e Boshi, 1996a).

Junto com o ataque de sais a EPU é a causa mais comum de deterioração de tijolos, telhas e placas cerâmicas de revestimento, em todo o mundo, tendo atraído a atenção de cientistas desde o final dos anos 20, notadamente na África do Sul, Austrália, certos países da Europa e Estados Unidos (Bowman, 1988 in Segadães, Carvalho e Ferreira, No Prelo).

Quando a deformação oriunda da EPU é contida, ocorre a geração de uma tensão, que de acordo com a lei de Hooke, é diretamente proporcional ao módulo de elasticidade do material e à variação dimensional do material, tal como ilustrado abaixo.

$$F = E d$$

onde:  $F$  é a tensão de compressão em MPa;

$E$ , o módulo de elasticidade da cerâmica em MPa e

$d$ , a deformação da cerâmica em cm/cm (EPU),

Como o módulo de elasticidade,  $E$ , da cerâmica varia entre 30000 e 70000 MPa, e a EPU,  $d$ , varia em geral entre zero e 0,001cm/cm (1mm/m), avaliam os especialistas que seu produto, ou seja, o esforço  $F$ , nunca pode superar 35 MPa, já que quanto maior o módulo  $E$ , menor a deformação, mesmo que a capa cerâmica esteja totalmente contida.

Porém, 40 a 60% desse esforço (em projetos ortodoxos) é absorvido pela própria cerâmica e seu rejunte, devido às suas elasticidades ou compressibilidades. A argamassa de assentamento trabalhando à tração, absorve mais uma parte, de modo que o esforço líquido residual atuante sobre a capa cerâmica não ultrapassa 18 MPa, tal como reconhecem os estudiosos da matéria. Esta é a grandeza do esforço que precisa ser anulado para que a capa

cerâmica não exploda por flambagem, o fenômeno conhecido por “levantamento”, “estufamento”, ou “pop up” dos americanos.

Sabendo o esforço, pode-se estimar a EPU máxima que pode ocorrer para que não haja possíveis danos ao material cerâmico. Se por segurança, tomamos um módulo, E, bem baixo, digamos, 30000 MPa, deduzimos que a deformação será:

$$d = 18 / 30000 = 0,0006 \text{ cm/cm} = 0,6 \text{ mm/m}$$

Observando-se que a EPU de peças cerâmicas não necessariamente é um fenômeno que conduz a falhas ou danos e sim que existe uma grande margem de segurança que varia muito de projeto para projeto. Portanto a deformação indicada acima é apenas uma referência a cerca da referida expansão. Além disso a EPU de tijolos e placas de revestimento é apenas um dos vários fatores que contribuem para o movimento diferencial total da estrutura, os outros são; movimento térmico na alvenaria, retração da argamassa, movimento térmico da estrutura de suporte, fluência e retração no concreto, contrações elásticas, etc. Em casos típicos de EPU, esta pode representar até 15% do total do movimento diferencial (Grimm, 1983).

### 2.3.1 Breve Histórico

O fenômeno da EPU de produtos argilosos, foi inicialmente discutido na literatura cerâmica por volta de 1926 por Merritt e Peters, sendo a primeira referência à expansão de tijolos feita por Palmer em 1931, o qual cita que já em 1907 há menção na literatura, que tijolos inadequadamente queimados adsorviam água e se rehidratam, enquanto corpos “bem” queimados apenas apresentavam água mecanicamente ligada. No entanto a indústria da construção civil só veio a tomar ciência do assunto em 1947 com a publicação de um estudo do Instituto de Engenheiros da Austrália sobre os danos e perigo da EPU em tijolos e dutos de esgotos (McNeilly, 1983).

Em 1928 Schurecht estudando o gretamento retardado de corpos cerâmicos esmaltados, foi o pioneiro na utilização de ensaio em autoclave para acelerar a expansão das peças cerâmicas, concluído que o gretamento retardado devia-se à expansão do corpo cerâmico e não a falha por fadiga do vidrado, evidenciando também, a existência de correlações entre a expansão de corpos cerâmicos autoclavados e sua expansão natural.

Dando continuidade às pesquisas iniciadas em 1928, Schurecht e Pole (1929) foram pioneiros no estudo do efeito da composição dos corpos cerâmicos na sua EPU, tendo observado a influência de silicatos amorfos no aumento da EPU e da adição de aditivos, como

carbonatos de cálcio e magnésio, na sua redução. Esses autores evidenciaram também que o grau de vitrificação dos corpos cerâmicos tinha influência na suas expansões.

Holscher em 1931, analisando o comportamento de argilas frente ao ensaio em autoclave, também observou a influência da composição sobre a expansão de corpos cerâmicos quando submetidos a ensaio de autoclavagem, mencionando que corpos com a presença de feldspato apresentavam expansão maior que aqueles compostos por argila pura. Neste mesmo trabalho Holscher mostrou que compostos não aquosos na forma líquida, tais como parafina e xileno, também podem causar a expansão dos corpos cerâmicos, mesmo que em amplitude inferior à causada pela água.

Seguindo os estudos da influência da EPU no gretamento do vidrado, Treischel (1935), foi um dos primeiros autores a analisar a expansão de revestimentos cerâmicos comerciais, enfatizando que especial atenção deveria ser dedicada à interação vidrado-biscoito, a fim de se evitar o gretamento, e que os estudos deviam deter-se mais na expansão conjunta do vidrado e do corpo cerâmico, e não tanto nas suas expansões individuais.

No período entre 1926 e 1952 cerca de 37 artigos à cerca da EPU foram publicados na literatura mundial, todavia sua preocupação centrava-se no gretamento do vidrado de louças e revestimentos cerâmicos. Mesmo com alguns artigos dedicando-se aos danos da EPU em tijolos, apenas por volta 1952 essa questão ganhou uma maior evidência.

Em 1954 McBurney publicou um artigo atribuindo as falhas estruturais de três construções norte-americanas à EPU dos produtos argilosos utilizados. Em 1955 Smith introduziu a teoria que a EPU era causada pelo abaixamento da energia superficial dos corpos quando a umidade era adsorvida à sua superfície. No mesmo artigo Smith ainda apresentava evidências experimentais que confirmavam sua teoria. Em 1959 Young e Brownell publicaram um artigo complementar ao de Smith, onde analisaram o comportamento de corpos cerâmicos frente à composição química e relacionaram os resultados com a natureza das fases formadas.

A EPU tornou-se um sério problema na Austrália na década de 50 e foi, por isso, extensivamente estudada pelos institutos de pesquisa australianos, que analisaram efeitos de composição e microestrutura sobre a EPU e métodos de ensaios para sua determinação, chegando a efetuarem estudos (Cullen, Klucis e McDowall, 1964) abordando o tratamento de tijolos, a fim de acelerar sua EPU antes do uso. Dentre as instituições australianas destaca-se o Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Division of Building Research (DBR), que, em conjunto com os demais centros de pesquisa australianos,

perfizeram a maioria das publicações da literatura mundial abordando a EPU no período de 1955 a 1975 (Cole, 1986a).

Em seguida muitos estudos se dedicaram à cinética da reação, buscando modelos matemáticos que explicassem o comportamento dos corpos cerâmicos frente à umidade, seja em tratamento com autoclave, em imersão em água, em ambiente controlado (mas a pressão atmosférica) ou ao ar livre. Baseando-se nesses modelos buscaram tentar prever a expansão futura dos corpos cerâmicos quando em serviço.

Simultaneamente vários pesquisadores passaram a estudar a metodologia mais adequada para determinar a expansão sofrida pelos corpos cerâmicos em serviço e prever as suas expansões futuras. Nessas pesquisas foram analisados a velocidade de aquecimento na queima, a temperatura máxima de queima, o tempo de permanência nessa temperatura, bem como qual o tipo de ensaio (fervura, autoclavagem, etc.) que fornece os valores mais realistas sobre a expansão futura dos produtos cerâmicos. Tendo esses estudos se encaminhado para as normalizações hoje existentes, todavia muitas divergências ainda existem quanto a esses procedimentos, tanto no que se refere aos ciclos de queima como ao tipo de ensaio para prever expansões futuras.

A partir de 1999 o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), passou a se dedicar ao estudo da EPU, em virtude da falência estrutural de três prédios situados na Grande Recife (PE), sendo evidenciado a EPU como uma das possíveis causas da ruína dos edifícios. Dando continuidade aos estudos sobre a EPU de corpos cerâmicos o DEMa realizou uma série de publicações a cerca da EPU de tijolos pernambucanos (Gomes, Amorim, Segadães e Ferreira, 2000 e Miranda, Amorim, Neves, Oliveira e Ferreira, 2000) e de argilas paraibanas utilizadas na confecção de tijolos (Campos, Macedo e Ferreira, 1999).

### **2.3.2 Origem da Expansão por Umidade (EPU)**

Analisando a atração intermolecular, a superfície de um sólido possui o que para os líquidos é chamada tensão superficial, e isto é responsável por uma compressão para o interior do sólido. Se a água ou outro líquido é adsorvido, esta adsorção irá reduzir a energia superficial do sólido e conseqüentemente a compressão dentro do sólido. Quando esta tensão é reduzida, o sólido comporta-se elasticamente e expande (Smith, 1955).

Assim, se a molécula de água é atraída mais fortemente por uma superfície porosa que por outras moléculas de água, ela será adsorvida à superfície e a expansão ocorrerá. A

magnitude dessa expansão dependerá da magnitude da redução da energia superficial e também do módulo de elasticidade do sólido. Superfícies que têm um grande número de valências insaturadas vão, assim, sofrer maiores reduções na energia superficial e sendo os outros fatores constantes, irão produzir maiores EPU. Outro fator a considerar é que quanto maior a superfície interna do sólido, maior será a redução na energia superficial por unidade de volume e maior a expansão (Smith, 1955).

A superfície interna (e sua acessibilidade), a energia específica e o módulo elástico do produto são os fatores que determinam a EPU. Os constituintes do produto cerâmico têm estreita relação com esses fatores, sendo esses constituintes convenientemente classificados de forma geral em amorfos, cristalinos e vítreos.

Os materiais amorfos sempre têm uma grande área específica, a exemplo da sílica amorfa, constituinte comum em cerâmicas tradicionais, que além da elevada área específica possui uma grande energia superficial, contribuindo em muito para a EPU (Smith, 1955).

Os materiais cristalinos têm área específica menor que a dos amorfos, bem como, bem menos valências insaturadas na superfície. Já os materiais vítreos não possuem uma grande área específica, possuem uma energia superficial relativamente baixa e permitem a difusão dos íons modificadores de estrutura para a superfície. Todavia quanto lixiviados pela água os íons alcalinos são removidos, sendo substituídos por íons  $H^+$ , e superfícies semelhantes à dos materiais amorfos são formadas, havendo ainda com a lixiviação, a abertura de poros que antes estavam selados, aumentando a superfície acessível à água e por conseguinte sua EPU (Smith, 1955).

Os minerais que entram na composição das matérias primas das placas cerâmicas contêm água em suas moléculas, porém no processo de queima durante a fabricação, essa água é volatilizada, e com a continuação desse processo de queima dá-se origem a constituintes amorfos, vítreos e cristalinos. Todavia logo após o processo de queima, e durante meses e anos após a fabricação, ocorrerá a “rehidratação” por adsorção de água, em forma de vapor de umidade natural e do meio ambiente, principalmente dos constituintes amorfos e vítreos. A hidratação por adsorção provoca um aumento de volume dos compostos presentes, expandindo o corpo cerâmico, tal como mencionado anteriormente (Bauer e Rago, 2000).

Estudos relativos à natureza do processo de adsorção e com o efeito de fatores externos sobre ele, evidenciaram que quatro fatores têm grande influência sobre o processo de adsorção; o tempo de exposição, a natureza da exposição, as características físicas do corpo e a composição química do corpo (Bowman, 1999b). A exemplo tem-se os estudos de Harrison

e Dinsdale (1964) que demonstraram a influência da temperatura ambiente na taxa de EPU de revestimentos cerâmicos, observando que a taxa de expansão aumenta significativamente com pequenos aumentos de temperatura (in Bernett, 1976).

### **2.3.3 Determinação da Expansão por Umidade**

A determinação da EPU engloba dois pontos distintos, a determinação da expansão já sofrida pelo corpo cerâmico desde o processo de fabricação, que é muito importante quando se deseja determinar se a falha de um produto foi consequência ou não da EPU e é determinada através da requeima do material, e a expansão em potencial do material, que é em geral obtida após ensaio de autoclavagem ou fervura e tem por fim tentar prever a expansão futura do produto nas condições de serviço e por conseguinte evitar falhas ou danos das peças quando já em uso.

#### **Determinação da expansão sofrida**

Muito embora a EPU seja um tema a muito discutido e já presente na normalização, existe ainda algum potencial para controvérsias no que diz respeito aos métodos utilizados para a determinação da EPU. Historicamente, existem duas escolas de pensamento baseadas no reaquecimento a temperaturas baixas e altas. Admite-se que a EPU é principalmente devido à adsorção física e química da umidade no interior do corpo da cerâmica. Assim é lógico que se use um tratamento de reaquecimento para remover essa água. Todavia o processo de adsorção começa tão logo os produtos começam a esfriar ainda no interior do forno, portanto deve-se estabelecer um ponto de referência para o início da medida que permita prever a EPU ou para a avaliação da expansão passada (Bowman, 1996).

Entretanto existem outros fatores complicadores. Durante a exposição ao ambiente surgem microtrincas no interior de muitas peças devido ao alívio de tensões térmicas, e isso pode resultar em uma expansão irreversível. Cargas externas, sais e água congelada podem também induzir à expansão. Ainda se precisa determinar até que ponto a expansão provocada por esses mecanismos é reversível, mas pode-se prever de antemão que seriam necessárias temperaturas relativamente elevadas para provocar a “resinterização” das microfissuras, que os sais podem atuar como catalisadoras para contração e que temperaturas muito elevadas podem induzir ao início da sinterização e outras reações.

Foram observadas evidências de histerese na requeima e sabe-se que, quando se reaquece um material composto por agregados heterogêneos de cristais anisotrópicos, os

grãos expandem-se diferentemente nas diferentes direções, dando origem a espaços vazios (microtrincas). Quando do resfriamento esses espaços vazios tendem a fechar-se mas nunca conseguem reproduzir os mesmos movimentos do aquecimento, de modo que alguns espaços permanecem, havendo variação permanente das dimensões. Através de análise de curvas dilatométricas pode-se concluir que retrações não características, nos ciclos que passam pela temperatura de inversão do quartzo também são manifestações desse fenômeno (Bowman, 1996). Em alguns casos tem-se provado impossível remover a expansão total sem aquecimentos a temperaturas próximas ou até acima das temperaturas originais de queima. Nessas temperaturas, todavia, mais retração de queima ocorre e a distinção entre os dois efeitos (retração devido à perda da água adsorvida e aquela devido a uma melhor queima) torna-se muito difícil (Hosking e Hueber, 1959).

Assim a expansão aparente por umidade, medida por diferença entre os comprimentos antes e depois de reaquecimento em temperaturas elevadas (superiores a 573°C), pode ser representada como função da quantidade recuperada de EPU, mas também por variações térmicas, devidas a efeitos de inversão do quartzo, diferenças de coeficientes de dilatação térmica, devidas a transformações de fases, retração por sinterização e, em alguns casos, início da EPU após o reaquecimento (Bowman, 1996).

Isto sugere que reaquecimentos devem evitar temperaturas maiores que a de inversão do quartzo. Todavia é necessário aquecimento suficientemente elevado para que seja removida a umidade adsorvida. Então, temperaturas entre 400 e 500°C parecem satisfazer esse requerimento (Robinson, 1985).

Todavia alguns pesquisadores (Cole e Banks, 1991) advogam que reaquecimentos em temperaturas da ordem de 500°C não fornecem a expansão total sofrida pelo corpo já que não o conduz a um estado semelhante ao da saída do forno, ressaltando ainda que a cinética de re-expansão desses corpos após queima não é igual à cinética da expansão original. Eles sugerem temperaturas de requeima da ordem de 900°C, indicando que essas temperaturas fornecem valores de EPU equivalentes a cerca de 90% da EPU sofrida pelo corpo desde o resfriamento no forno e que os valores obtidos com a requeima a 500°C subestimam a expansão em no mínimo 0,01%.

No que se refere à influência da inversão do quartzo na determinação da EPU, essa corrente argumenta que a possível expansão permanente provocada pelo quartzo quando da requeima em temperaturas maiores que 573°C, só é observada em corpos de textura grosseira queimados em temperaturas inferiores a 1000°C. E que devido às características de fina textura e altas temperaturas de queima dos corpos cerâmicos modernos o efeito de expansão

provocado pela inversão do quartzo é pouco provável de influenciar a determinação da EPU (Cole e Banks, 1991).

Estudos evidenciaram que o grau de retorno de um corpo cerâmico às suas dimensões originais, após tratamento térmico, depende não apenas da temperatura de requeima a que é submetido, mas também da duração deste tratamento, da composição do corpo e da temperatura e taxa de aquecimento a que foi submetido na queima original (Bowman, 1999a), indicando não haver, aparentemente, um método único para prever com precisão a EPU passada.

Ressalte que, no contexto da vida útil do material, a EPU é irreversível, independentemente da temperatura de requeima, já que se faz necessário aquecimento a temperaturas de no mínimo de centenas de graus Celsius para remover a expansão, o que definitivamente não faz parte das suas condições de serviço (Smith, 1973), evitando-se assim a discussão à cerca da reversibilidade ou não da EPU.

#### **Determinação da expansão em potencial**

O ensaio de autoclavagem em elevadas temperaturas e pressões tem sido utilizado para a previsão da EPU em longos períodos de tempo, através da aceleração da expansão dos corpos cerâmicos. Um ensaio deste tipo é desejável a fim de se tentar prever o comportamento de produtos em serviço. Todavia a utilidade do ensaio é posta a prova, quando se analisa que a EPU é causada pela adsorção de água ao corpo, já que a adsorção é um fenômeno que é afetado pela temperatura, pressão, tipo de vapor e natureza da superfície do sólido, sendo então imaginável que temperaturas e pressões bem acima das condições de serviço poderão fornecer dados de expansão não realísticos (Young e Brownell, 1959).

Há evidências que em alguns casos ocorre um aumento progressivo da área específica interna com o tratamento em autoclave. Acredita-se que a absorção contínua da água na fase vítrea pode prosseguir por longos períodos de tempo. Neste contexto, foi observado que uma dada quantidade de água absorvida em temperatura ambiente e através de tratamento em autoclave pode conduzir a variações de tamanhos diferentes. O que reforça a hipótese que os resultados de EPU obtidos por tratamento com vapor (em autoclave) podem ser inadequados como guias da expansão em temperatura ambiente (Vaughan e Dinsdale, 1959).

Ademais, trabalhos evidenciam que se dois corpos cerâmicos são ensaiados em autoclave para determinação da EPU, o corpo cerâmico com a menor EPU após autoclavagem, pode não ser o que tem menor expansão em condições de serviço. Infelizmente, este é um dos poucos ensaios de “aceleração” disponível, continuando a ser

utilizado para fornecer alguma idéia a cerca das características do corpo cerâmico (Bernett, 1976).

O problema é que a EPU sob condições normais é um processo lento. Assim no desenvolvimento em laboratório e especialmente no controle de qualidade é necessário aplicar condições que acelerem este processo. O ensaio em autoclave por gerar condições extremamente severas e até por uma questão histórica, já vem sendo utilizado há muito tempo, havendo por conseguinte uma vasta gama de dados comparativos e costume por parte de fábricas e laboratórios.

A Figura 7 mostra a EPU de um corpo poroso de cerâmica branca sob várias condições de exposição. Pode-se observar que a EPU após 800 dias ainda continua a uma taxa aproximadamente constante, quando da exposição em água e em atmosfera normal, sendo de se esperar que as condições de serviço situem-se entre estas duas curvas. Já a expansão a altas pressões desenvolve-se em um período de tempo bem menor com uma taxa de expansão de uma magnitude bem maior que nos outros dois casos.

A Figura 8 ilustra a EPU de um outro corpo de cerâmica branca porosa quando exposto a condições de autoclavagem diferentes, evidenciando-se que as formas das curvas de expansão são semelhantes às observadas na Figura 7, todavia com magnitudes de expansão bem maiores em tempos de exposição bem menores.

Um outro ensaio também muito utilizado na determinação da expansão futura de corpos cerâmicos é a "fervura", onde os corpos de prova são submetidos a um período de fervura que, a semelhança do ensaio de autoclavagem, busca acelerar o processo de EPU, sendo inclusive o ensaio constante na normalização brasileira e nas normas ISO para determinação da EPU.

O ensaio de fervura também possui algumas controvérsias, com alguns pesquisadores indicando que as condições não propiciam a obtenção da verdadeira expansão em potencial do material, por possuir condições bem menos severas que a autoclavagem. Enquanto outros estudiosos defendem a utilização de modelos matemáticos baseados em expansões por umidade naturais, para se prever a expansão dos corpos cerâmicos. Assim observa-se que, de certa forma, a fervura se situa entre os demais ensaios, sendo provavelmente por isso escolhido como o método de ensaio para constar em norma.

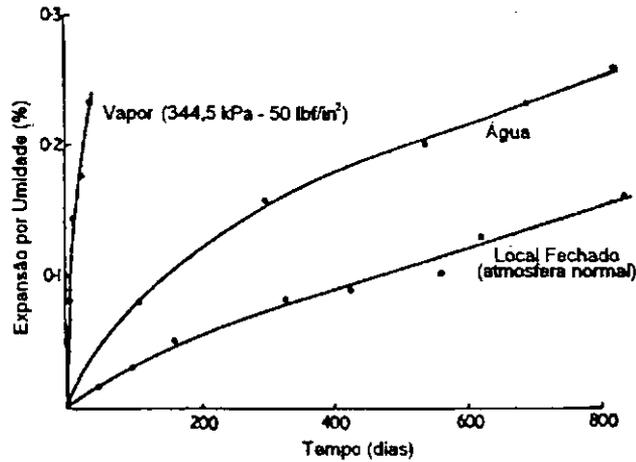


Figura 7 – Expansão por umidade de cerâmica branca porosa para diferentes condições de exposição (Cornwall e Everill, 1979)

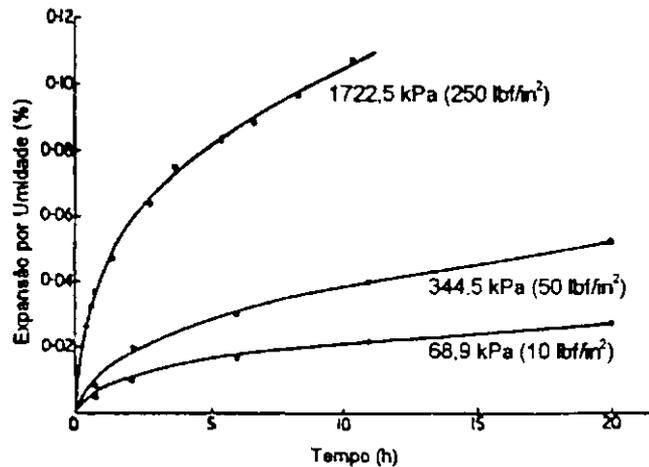


Figura 8 – Expansão por umidade de corpo poroso após exposição a vapor em diferentes pressões (Cornwall e Everill, 1979)

É importante ressaltar que além das divergências quanto às condições de queima e do tipo de ensaio utilizado na determinação da EPU em potencial do corpo cerâmico, algumas peculiaridades podem influenciar o resultado final do ensaio. É o caso da secagem dos corpos de prova antes da queima e da temperatura ambiente de ensaio.

A secagem é importante porque a taxa de expansão do material aumenta rapidamente com a temperatura da umidade em contato com o corpo, o que pode levar a expansões durante a secagem, enquanto houver água livre na peça e por conseguinte a valores falseados da EPU do material (Hosking e Hueber, 1960). Fica assim evidente que quanto mais úmida estiver a

peça a ser ensaiada, mais crítico será o processo de secagem e que processos de corte a úmido devem ser preferencialmente evitados.

Já a temperatura ambiente de ensaio deve ser controlada durante as medições, para que variações dimensionais oriundas de oscilações térmicas não influenciem as determinações da EPU, tal como evidenciado por McBurney (1954), propiciando-se assim, reproducibilidade e maior credibilidade ao ensaio.

### 2.3.4 Influência da Temperatura de Queima

Vários estudos a cerca do efeito da composição do corpo e da temperatura de queima na expansão por umidade, concluíram que para uma dada composição a expansão diminui com o aumento da temperatura de queima. Todavia a relação entre a EPU e a temperatura é muito complexa e não pode ser expressa de uma forma geral. Esta relação varia de acordo com a composição e com a estrutura dos diferentes corpos cerâmicos (Hosking e Hueber, 1958).

Assim, os estudos a cerca da relação entre a EPU e as temperaturas de queima expressam comportamentos com relação a matérias-primas específicas, sendo a maioria dos estudos relacionados às argilas cauliniticas.

Milne (1958) estudando uma argila caulinitica foi um dos primeiros autores a observar o comportamento de EPU de um corpo cerâmico frente sua temperatura de queima, observando (para as temperaturas estudadas) que a medida que se aumentava a temperatura havia um decréscimo da EPU, atingindo um mínimo a aproximadamente 1070°C, seguindo-se de um leve aumento até 1100°C e posterior decréscimo. O gráfico obtido por Milne está reproduzido na Figura 9.

Young e Brownell (1959) também estudando argilas basicamente cauliniticas, verificaram um comportamento bastante semelhante ao observado por Milne (1958), com um decréscimo da EPU a medida que a temperatura aumentava, chegando a um mínimo em 850°C, e posterior elevação, atingindo um máximo entre 900 e 950°C (aumentos da temperatura conduziram a uma redução de EPU). As curvas obtidas por esses autores diferiram basicamente da de Milne por apresentar um máximo de EPU bem mais acentuado, o que deve-se provavelmente a diferenças mineralogias nas matérias-primas. A Figura 10 ilustra a curva de EPU versus temperatura obtida por Young e Brownell.

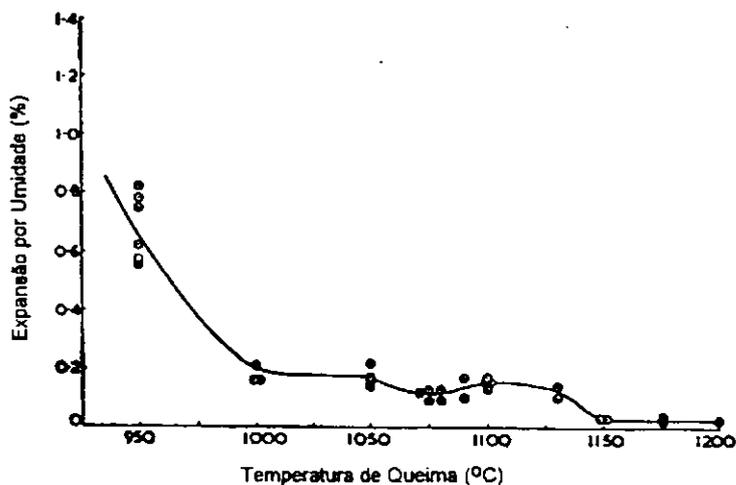


Figura 9 – Relação entre temperatura de queima e expansão por umidade após autoclavagem por 96 h a 200°C (Milne 1958)

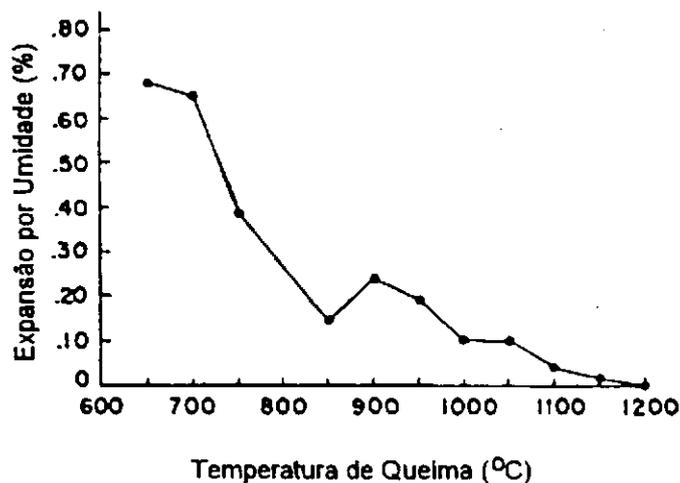


Figura 10 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade (em autoclave) de argilas comerciais (Young e Brownell, 1959)

A curva obtida por Young e Brownell (1959), Figura 10, passou a ser utilizada como referência no que se refere ao comportamento frente à temperatura de queima, da EPU de corpos a base de argilas caulínicas. Boucher (1987) estudando argilas caulínicas e argilas cujos argilominerais predominantes eram caulinita e montmorilonita e caulinita e mica moscovita, observou um comportamento semelhante ao descrito por Young e Brownell, com apenas algumas diferenças, embora com todas as argilas apresentando o mesmo comportamento de elevação da EPU a partir de um mínimo, passando por um máximo e decrescendo em seguida com o aumento da temperatura.

A fim de evidenciar que o comportamento da expansão frente à temperatura de queima realmente depende das matérias-primas pode-se observar o trabalho de Cole (1962a), que estudou uma composição a base de caulinita, quartzo e mica, em que se verifica um pico de expansão agora a 1000°C e não mais o comportamento de haver um mínimo de EPU seguido por um aumento quando se analisam as curvas no sentido de temperatura decrescente. As curvas obtidas por Cole (após autoclavagem e exposição natural) estão ilustradas na Figura 11.

O comportamento da curva descrita por Young e Brownell (1959) não é ainda totalmente explicável, com alguns autores atribuindo o intervalo com maiores valores de EPU à formação de um espinélio de alumínio e silício com liberação de sílica amorfa a aproximadamente 925°C e à transformação do espinélio em mulita, com mais liberação de sílica amorfa na faixa de temperatura entre 1050 e 1100°C. No entanto a formação da fase espinélio só foi observada em caulinitas bem cristalizadas. Ao que tudo indica a única certeza está no fato de haver a formação de alguma fase amorfa durante o aquecimento que é responsável pelo pico de EPU.

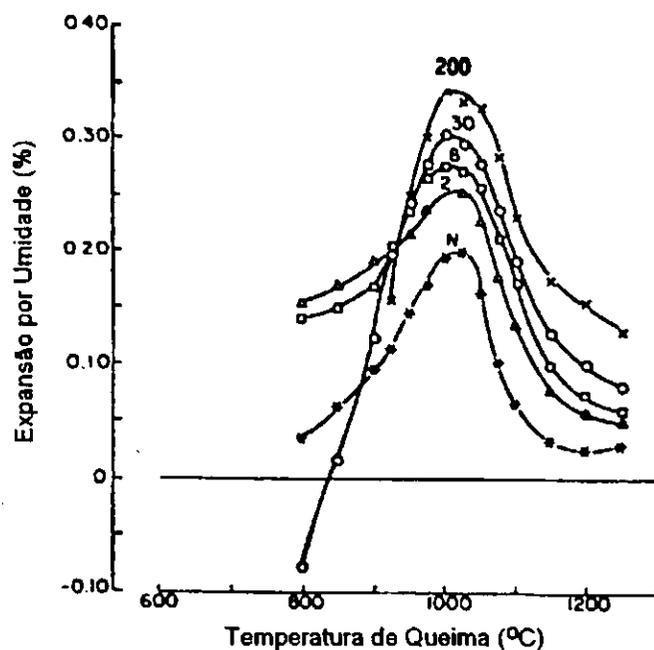


Figura 11 – Efeito da temperatura na expansão por umidade de argila com caulinita, mica e quartzo: N – expansão natural após 90 dias; 2, 8, 30 e 200 horas de tratamento em autoclave (Cole, 1962a)

### 2.3.5 Influência da Composição Mineralógica

Schurecht e Pole (1929) foram os pioneiros na tentativa de correlacionar a EPU com a composição dos corpos cerâmicos, observando estreita relação entre os aditivos utilizados na pesquisa e a EPU, com destaque para os carbonatos de cálcio e magnésio, que propiciaram redução da EPU.

Já em 1931, Holscher estudou a influência da composição química de argilas na EPU do corpo cerâmico quando submetido a ensaio em autoclave, observando que as variações de dimensões eram bem mais acentuadas em corpos contendo feldspato do que em corpos constituído apenas de argila. E enfatizou ainda que, a composição de um corpo é uma consideração mais importante que a sua absorção de água quando se requer indicações das reações no tratamento em autoclave. Estas observações foram ratificadas por Thiemecke em 1941, que chegou a conclusões semelhantes quanto à adição de feldspato em corpos cerâmicos, dentro do intervalo de temperaturas estudado.

Posteriormente Thiemecke (1943) continuando o estudo de EPU de argilas e corpos cerâmicos, evidenciou haver um efeito aditivo na EPU quando várias argilas eram incorporadas na formulação da massa cerâmica, provavelmente devido às suas composições químicas.

Após os estudos de Thiemecke vários outros foram realizados objetivando analisar a influência de adições à massa cerâmica sobre a EPU dos produtos. Nesta linha o primeiro foi o de Milne (1958) que analisou o efeito da adição dos carbonatos de sódio, potássio, bário e cálcio a corpos cerâmicos autoclavados, verificando que a EPU aumentou quando da adição de carbonato de sódio e/ou potássio à massa, atribuindo esse efeito à formação de fase vítrea em baixas temperaturas. Neste estudo foi observada também, a formação de nefelina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), nas composições contendo sódio, e a presença de feldspato potássico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), nas composições em que foram adicionados carbonatos de potássio e cálcio respectivamente. E que a adição de  $\text{CaCO}_3$  provoca uma redução da EPU, tal como salientado por Schurecht e Pole (1929), sendo esse efeito creditado a formação da fase cristalina anortita.

#### **Influência da adição de $\text{CaCO}_3$ e $\text{MgCO}_3$**

Posteriormente vários outros estudos detalharam a influência da adição de Ca, bem como do Mg, na EPU, evidenciando os seus efeitos com relação à temperatura de queima e percentual utilizado, ressaltando que o grau de influência está também muito relacionado com

a formulação da massa cerâmica. Assim, por exemplo, uma dada percentagem de carbonato de cálcio (ou magnésio) pode alterar de formas diferentes a EPU de massas cerâmicas distintas.

Trabalhos (Chiari, Oliveira, Monteiro, Forjaz, Biscaro, Marino e Boschi, 1996b) observaram que a adição de calcita (15%) à massa cerâmica praticamente eliminou a EPU, todavia, com teores maiores que este (20 e 25%), houve um aumento da EPU, provavelmente devido à presença de CaO livre, que ao reagir com a água, se hidrata e expande. Verificaram também que composições contendo mais que 5% de calcita, não apresentaram variações significativas da EPU com a temperatura de queima. A análise por DRX indicou a presença de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e quantidade crescente de anortita de acordo com o teor de CaO, e a partir de 10%, ghelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). A formação de fases de cálcio, como ghelenita, anortita e a wollastonita afeta significativamente a EPU pois estas fases resultam da reação do óxido de cálcio, proveniente da decomposição da calcita, com as fases amorfas provenientes das transformações do material argiloso durante o aquecimento, fases essas principais responsáveis pela EPU

Outros estudos evidenciaram que a diminuição da EPU com a adição de  $\text{CaCO}_3$ , é mais significativa em temperaturas elevadas ( $1200^\circ\text{C}$ ), em virtude do aumento da proporção das fases cristalinas mulita e anortita, com o aumento da temperatura de queima. Assim um produto final mais cristalino, com menos fases amorfas explica a menor EPU nestes corpos (Lira, Alarcon, Silveira, Bianchi, Honorato e Costa, 1997).

Analisando a influência do  $\text{MgCO}_3$ , foi indicado que na faixa de temperaturas de  $1050\text{-}1125^\circ\text{C}$  ocorre um aumento da EPU com o aumento do  $\text{MgCO}_3$ . Quando submetido a temperaturas mais elevadas ( $1200^\circ\text{C}$ ) há uma diminuição com o aumento do  $\text{MgCO}_3$ . A constituição mineralógica dos corpos de prova com adição de  $\text{MgCO}_3$  era formada, antes da queima, de caulinita, quartzo, mica moscovita, e magnesita. Após a queima observou-se a presença de quartzo, mulita, periclásio ( $\text{MgO}$ ) e a  $1200^\circ\text{C}$  a presença de uma pequena quantidade de safirina ( $4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Em outros trabalhos (Yekta e Alizadeh, 1996) também é indicada a presença de fosterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ). As novas fases são oriundas da reação do  $\text{MgO}$  com a metacaulinita e com o quartzo, todavia a reação do óxido de magnésio foi muito pequena com os constituintes amorfos para formar fases cristalinas, permanecendo na forma de óxido livre, passível de hidratação e de expansão. Uma maior proporção da fase mulita e a presença de safirina a  $1200^\circ\text{C}$  explica o fato de ocorrer uma menor EPU nesta temperatura (Lira, Alarcon, Silveira, Bianchi, Honorato e Costa, 1997).

A semelhança dos estudos acima citados, Robinson (1985) observou que há uma expansão devido a reação entre a água e o CaO e o MgO e que esta expansão provoca microtrincas no material, destruindo sua elasticidade e a capacidade de recuperar as suas dimensões com o reaquecimento e perda da água adsorvida, chegando a produzir expansões maiores que a própria EPU.

Assim, fica evidente que os óxidos formados pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , podem reagir com a água e formar os hidróxidos correspondentes, provocando expansão. Então, para que os benefícios de redução da EPU possam ser alcançados é preciso garantir que as reações com o material amorfo ocorram durante a queima. A calcita geralmente perde o  $\text{CO}_2$  por volta de  $900^\circ\text{C}$  e a dolomita (composta por  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) a  $700$  e  $900^\circ\text{C}$ . Entretanto as temperaturas nas quais essas decomposições ocorrem e a velocidade com que as reações com os demais constituintes da massa se processam dependem, dentre outros fatores, do grau de cristalinidade, da granulometria, da intimidade da mistura com as demais matérias primas que compõem a massa, do grau de compactação, da atmosfera do forno e do ciclo de queima (Chiari, Oliveira, Monteiro, Forjz, Biscaro, Marino e Boschi, 1996a). Devendo-se então levar em conta não apenas a temperatura de queima, mas sim, todas as possíveis variáveis da cinética de reação.

Outro ponto que pode ser mencionado a cerca da utilização dos carbonatos de cálcio e magnésio é o fato de poderem propiciar elevada porosidade a peça (dependendo da temperatura de queima), e uma peça porosa é muito acessível à água hidratando-se as fases amorfas e vítreas presentes, o que pode causar um aumento de tamanho da peça queimada, e originar curvaturas ou gretamentos no vidrado. Por isso é necessário que as peças queimadas apresentem uma elevada proporção de fases cristalinas e pequena quantidade de fases amorfas, para que as adições de carbonatos não tenham efeito danoso ao produto (Sanchez, Garcia, Ginés e Negre, 1996). Esta condição foi comprovada por estudos de Yetka e Alizadeh (1996), que mostraram que peças com elevada porosidade apresentaram EPU menor que peças com baixa porosidade, em virtude da presença das fases cristalinas oriundas da adição de carbonatos de cálcio e magnésio à massa cerâmica.

#### **Influência da adição de álcalis e das relações alumina/silica e álcalis/alumina**

Young e Brownell (1959) apresentaram um trabalho onde analisaram a influência da composição química de caulins sobre a EPU bem como o comportamento da EPU frente à adição de álcalis e quartzo aos caulins. O estudo indicou haver correlações entre a EPU e a composição química dos caulins (ressaltando que os autores trabalharam com um valor fixo

de 8% de absorção de água) conforme ilustrado nas Figuras 12 e 13. Observa-se que conforme a razão alumina/silica aumenta há um decréscimo da expansão e que com o aumento da relação álcalis/alumina há uma elevação EPU, sendo esta última relação também observada por Boucher (1987).

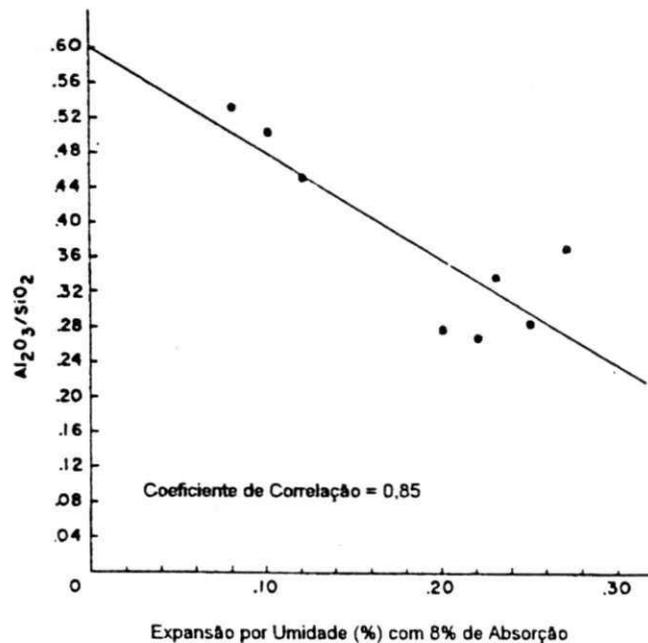


Figura 12 – Efeito da composição na expansão por umidade de argilas comerciais (Young e Brownell, 1959)

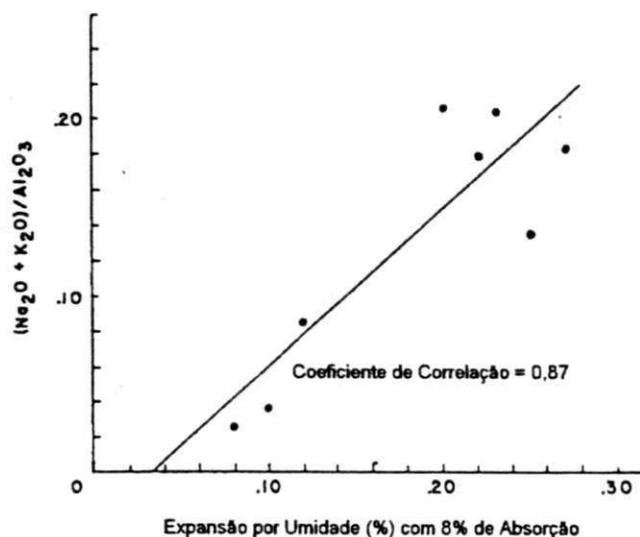


Figura 13 – Efeito da composição na expansão por umidade de argilas comerciais (Young e Brownell, 1959)

Quanto à influência da adição de álcalis, a Figura 14 ilustra os resultados obtidos por Young e Brownell (1959) – utilizando sódio e potássio em proporção equimolar – onde se observa um aumento acentuado da expansão com a elevação do teor de alcalinos e a intensificação de um máximo de expansão a 1000°C conforme se aumenta a quantidade de álcalis, provavelmente devido à formação de uma grande proporção de fase vítrea (Milne, 1958), o que provoca uma maior expansão quando do ensaio em autoclave. A adição de quartzo finamente moído provoca, segundo os autores, um leve aumento da expansão, todavia desprezível se comparado com a expansão provocada pelo sódio e potássio.

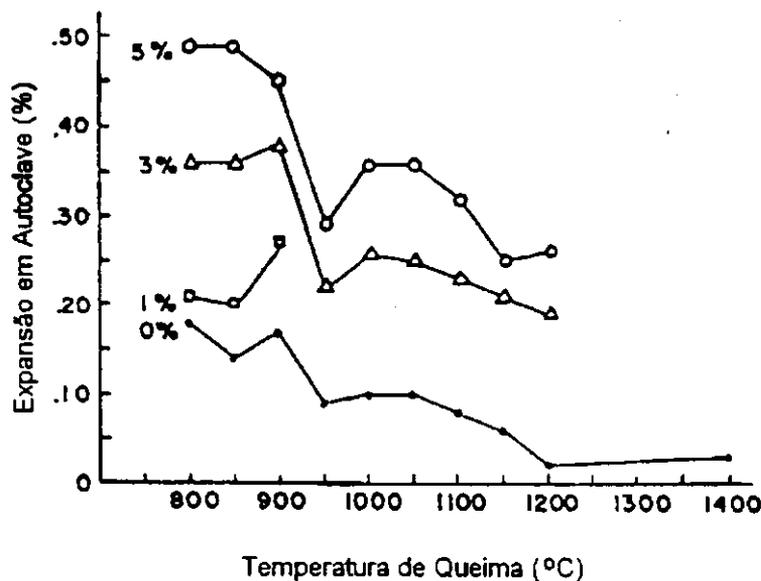


Figura 14 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade (após autoclavagem) de caulins com adições de álcalis (Young e Brownell, 1959)

O comportamento individual dos álcalis sobre o caulim também foi estudado por Young e Brownell (1959) e é ilustrado na Figura 15. Verifica-se que as séries (por série entenda-se conjunto de valores de EPU referentes ao elemento) do sódio (N) e potássio (K) têm uma EPU muito mais intensa que a série padrão (P) (sem adição de sódio, potássio ou lítio). Isto pode ser devido à dificuldade dos aluminossilicatos de sódio e potássio cristalizarem, não se observando através da difração de raios-X nenhum pico referente a essas fases. Já a série do lítio (L) apresenta a menor EPU, devido possivelmente ao desenvolvimento de mulita e um silicoaluminato de lítio (eucryptita) cristalino logo nas primeiras horas, havendo uma presença de mulita bem mais intensa na série do lítio que nas outras. Como o silicoaluminato cristaliza-se, não há mais fase amorfa e a falta dessa reduz a

expansão. O aumento do tempo de queima reduz a expansão provavelmente devido ao desenvolvimento de cristalinidade (que é comprovado por difração de raios-X).

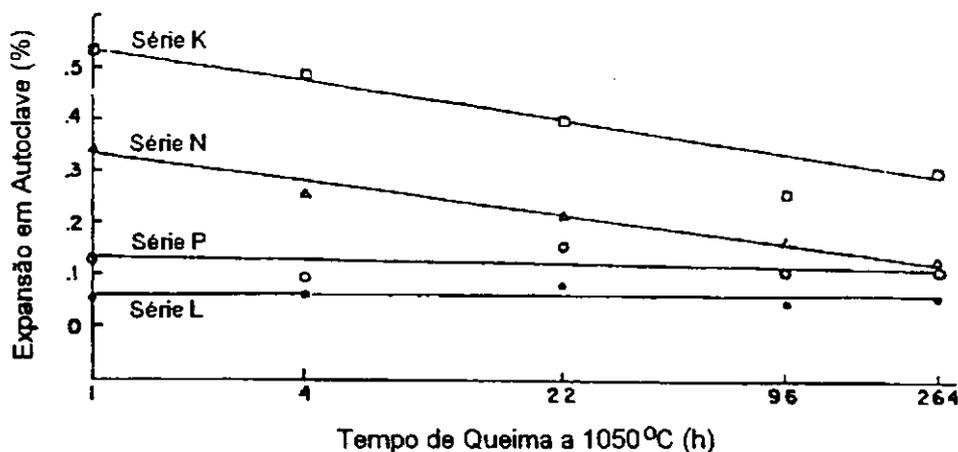


Figura 15 – Efeito do tempo de queima a 1050°C na expansão por umidade de caulim com e sem adição de álcalis (Young e Brownell, 1959)

Os materiais naturais, em especial as argilas, têm uma composição mineralógica complexa além de possuir várias impurezas o que dificulta em muito a análise da influência de cada fase na EPU. Por disso Demediuk e Cole (1960) fizeram uso de géis puros de sílica e alumina, bem como de géis de sílica e alumina coprecipitados, para simular argilas naturais livres da presença de impurezas. O efeito da composição química dos géis coprecipitados e da temperatura de queima está ilustrado na Figura 16.

Independentemente da temperatura pode-se observar que há um mínimo de expansão na razão sílica/alumina de 0,67, composição da mulita. Entre as composições da sílica pura e mulita e entre as composições de mulita e alumina ocorrem máximos de expansões em razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próximas de 1,5 e 0,3, possuindo assim grande semelhança com os resultados obtidos por Young e Brownell (1959) no que se refere à influência da razão alumina/sílica no comportamento da EPU.

Existem algumas tentativas de correlação entre a razão  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$  e a EPU, todavia enquanto alguns trabalhos encontram relações crescentes entre a referida razão e a EPU, outros autores encontram coeficientes de correlação extremamente baixos (Boucher, 1986), desacreditando essa relação.

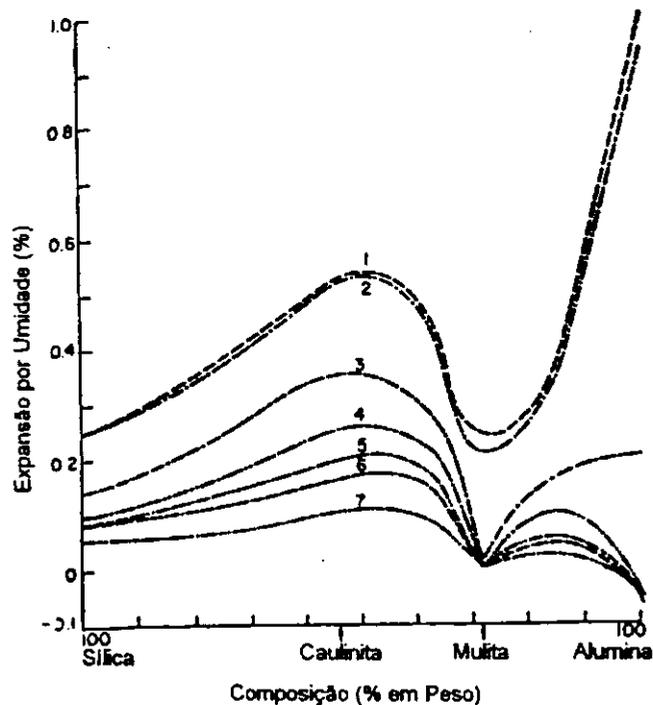


Figura 16 – Efeito da composição sobre a expansão por umidade de géis coprecipitados de sílica e alumina a (1) 850°C, (2) 900°C, (3) 950°C, (4) 1000°C, (5) 1050°C, (6) 1100°C, (7) 1200°C (Demediuk e Cole, 1960)

Com relação à influência de outros óxidos, Inzigneri e Fusarini (1960) relatam que o óxido férrico e o dióxido de titânio melhoram a resistência a umidade, devido à formação de fases estáveis a semelhança do observado com a adição de cálcio.

Muitas argilas da indústria cerâmica australiana e de vários outros países são compostas essencialmente por misturas de caulinita, mica e quartzo em variadas proporções (Cole e Crook, 1968). Em virtude disso vários estudos foram realizados em composições com percentuais variados de caulinita, mica e quartzo a fim de correlacionar a composição com a EPU, principalmente no que se refere aos teores de mica.

Assim observou-se que com o aumento do conteúdo de mica e da temperatura, o total de material cristalino diminuiu havendo um aumento da fase vítrea. O aumento na fase vítrea com o aumento da quantidade de mica reflete-se nas propriedades cerâmicas que apresentam um aumento de retração e uma diminuição da porosidade (Brindley e Udagawa, 1960).

Todavia o que chama mais atenção para a análise de corpos contendo alto teor de mica são os resultados contraditórios que podem obter-se quando da medição da EPU sofrida pelo produto, dependendo da sua temperatura de queima.

Estudos mostraram que corpos cerâmicos com 30% de mica quando aquecidos a 500°C como tratamento térmico de requeima, para eliminar a água adsorvida, perdiam peso e

contraíam, todavia nesta mesma temperatura de requeima aqueles que foram inicialmente queimados em baixas temperaturas (600-900°C) mostraram uma expansão com a perda de água que não era reversível até temperaturas de requeima bem mais elevadas. A magnitude dessa expansão dependia da temperatura original de queima, e era zero apenas em temperaturas superiores a 950°C, ou seja quando a mica desidroxilada (anhydrous) é totalmente destruída. Assim a expansão foi associada com a desidroxilação da mica, mica essa regenerada a partir da mica desidroxilada através de um processo de adsorção de água após a queima inicial (Cole, 1961).

Este fenômeno deve-se ao fato que a mica expande 1 a 2% na direção *c* quando desidroxilada acima de 500°C e retrai quando ions hidroxilas são “reabsorvidos” pela estrutura da mica desidroxilada (Cole, 1962a). Este comportamento também é evidenciado por Grim (1968), que menciona que a expulsão das hidroxilas (OH) presentes na rede cristalina da mica moscovita é acompanhada por uma leve expansão da rede na direção *c* e não por uma completa destruição da rede.

Continuando o estudo de corpos compostos por misturas de caulinita, quartzo e mica, foi observada uma diminuição do conteúdo de quartzo com o aumento de mica moscovita, devido a uma reação que da origem ao material ligante do corpo. Este material parece ser uma mistura de silicatos amorfos de ferro, alumínio e potássio e encontra-se circundando as partículas de quartzo (Crook, 1982). A matriz vítrea circundante das partículas de quartzo tem uma expansão térmica diferente da expansão das partículas de quartzo e isso leva a tensões durante o resfriamento, chegando a haver a separação entre o quartzo e a matriz, provocando a formação de microtrincas ao redor do quartzo, tal como comprovado por estudos com microscopia eletrônica de varredura (Crook, Clarke e Donaldson, 1984). Assim, o fenômeno de adsorção de umidade pelo material amorfo é influenciado pela possibilidade de formação de microtrincas no produto, o que permite uma penetração mais intensa da água, aumentando o grau da EPU.

Pode-se observar que a cinética e a extensão do fenômeno de EPU dos corpos cerâmicos depende em muito da composição mineralógica das matérias primas que compõem a massa cerâmica. Todavia, tem-se que ter em mente que há uma estreita relação entre a composição do corpo, a temperatura e o tempo de queima no que se refere aos seus efeitos sobre a EPU. Já que se a composição cerâmica não for submetida a um tempo suficiente de maturação e a uma correta temperatura de queima, as reações, ditadas pelo equilíbrio, não irão se completar e o corpo resultante estará propenso a uma elevada porosidade, grande

quantidade de fases vítreas e/ou amorfas e fases residuais reativas com a água (Segadães, Carvalho e Ferreira, No Prelo). O que ressalta a importância de se analisar o tipo e a cinética das reações que ocorrem no corpo durante a queima e não apenas os constituintes que possam participar das reações.

### 2.3.6 Porosidade e Área Específica

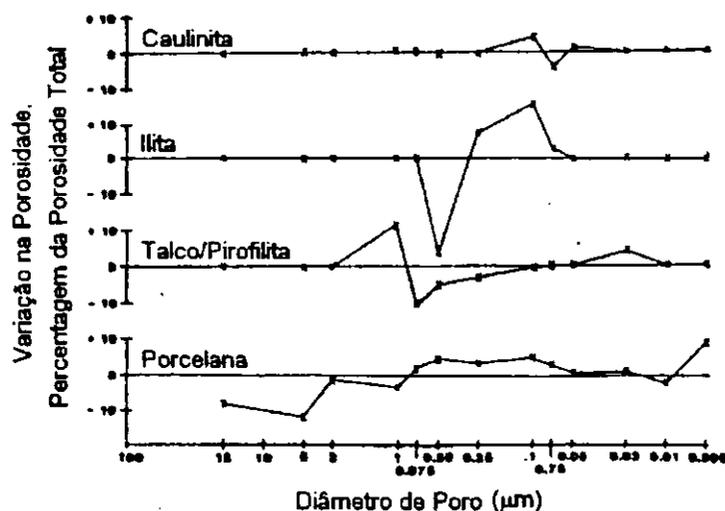
A ação da umidade depende diretamente da sua disponibilidade no ambiente, da temperatura, do tempo de contato com o corpo cerâmico e da sua estrutura. A relação entre EPU e porosidade aparente é uma correlação de “trabalho” muito conveniente, por ser a porosidade um elemento estrutural importantíssimo, muito difícil de ser eliminada completamente do corpo cerâmico. Todavia a porosidade pode vir a ser um indicador muito insensível a cerca da EPU, já que esta não tem necessariamente uma relação diretamente proporcional com a porosidade (Inzigneri e Fusarini, 1960).

Dentro do intervalo normal de queima das indústrias cerâmicas de revestimento tem-se observações, para a maioria dos corpos, que a EPU é diretamente proporcional à área específica (Bowman, 1999b), e que a extensão com que as reações de “hidratação” ocorrem dependem da acessibilidade da água aos compostos reativos. A acessibilidade da água e o número de zonas potencialmente “hidratáveis” são determinados em grande parte pelos poros e pela área específica dos corpos (Hosking, 1978), ficando evidente que a contribuição mais importante, oriunda da microestrutura do material, sobre a EPU é o efeito combinado de porosidade e área específica.

A porosidade e a área específica de corpos cerâmicos quando sob ação da água não permanecem constantes com o tempo de uso, o que dificulta a correlação entre essas características e a EPU. Alguns possíveis motivos destas variações com o tempo são a característica de “auto” geração de uma certa porção de volume de microporos, devido às forças de expansão provocadas pela água adsorvida, que promovem a abertura de poros anteriormente fechados, aumentando o volume total de poros, e a corrosão da fase vítrea pela água, aumentando a energia superficial da fase vítrea e abrindo poros antes fechados, tal como descrito por Smith (1955) (in Slyh, 1984). Deve-se ressaltar que esse aumento da estrutura aberta da fase vítrea pela água é o que explica a contínua EPU por longos períodos de tempo, o que não pode ser explicado apenas em termos da atividade superficial (Vaughan e Dinsdale, 1959).

Um outro motivo da variação da porosidade e da área específica com o tempo é a exposição a ciclos de congelamento e descongelamento, o que faz com que a porosidade aparente tenda a aumentar em pequena quantidade, havendo um aumento da quantidade de água adsorvida nessas condições. Este leve aumento de porosidade aparente é acompanhado por um pequeno aumento das dimensões do tijolo, que será mais acentuada em peças que forem queimadas em temperaturas de maturação inadequadas (Palmer, 1931).

Estudos de Slyh (1985) com materiais cerâmicos mantidos em água por vinte e um anos mostraram variações nas suas distribuição de volume de poros em função do diâmetro dos poros. A fim de facilitar e comparar os resultados, a Figura 17 ilustra a diferença entre a porosidade das amostras originais e das amostras após serem submetidas à imersão em água, para vários diâmetros de poros. Pode-se observar que as mudanças no volume dos poros se relacionam ao tipo de corpo cerâmico. Para aqueles a base de caulinita observa-se um aumento no volume de poros com diâmetros entre 0,25 e 0,10 $\mu\text{m}$ , nos iliticos a faixa de aumento foi nos poros com diâmetros entre 0,30 e 0,05 $\mu\text{m}$ . Nos corpos a base de talco/pirofilita a faixa de aumento foi bimodal, com diâmetros entre 3 e 0,9 $\mu\text{m}$  e 0,05 e 0,01 $\mu\text{m}$ . E para a porcelana a corrosão fez-se evidente na faixa entre 0,75 e 0,05 $\mu\text{m}$  e abaixo de 0,01 $\mu\text{m}$ .



Outro ponto que dificulta a comparação entre a porosidade e a EPU é a variação na temperatura de queima, já que essa pode modificar a composição das fases e a estrutura de um corpo cerâmico, sendo este fato ainda mais intenso quando se deseja fazer correlações em largos intervalos de queima (Cornwall e Everill, 1979).

Uma das maiores dificuldades em comparar a EPU de copos cerâmicos com suas áreas específicas está em diferenciar entre a superfície interna que está associada a superfícies ativas e aquela que não está associada a superfícies ativas, dentro das condições de exposição. Assim, é adequada a obtenção da distribuição das áreas superficiais internas de acordo com a distribuição de tamanho de poros, buscando relacionar estas distribuições com a EPU. A distribuição de tamanho de poros de um corpo argiloso (composto de caulinita, mica e quartzo) está ilustrada na Figura 18.

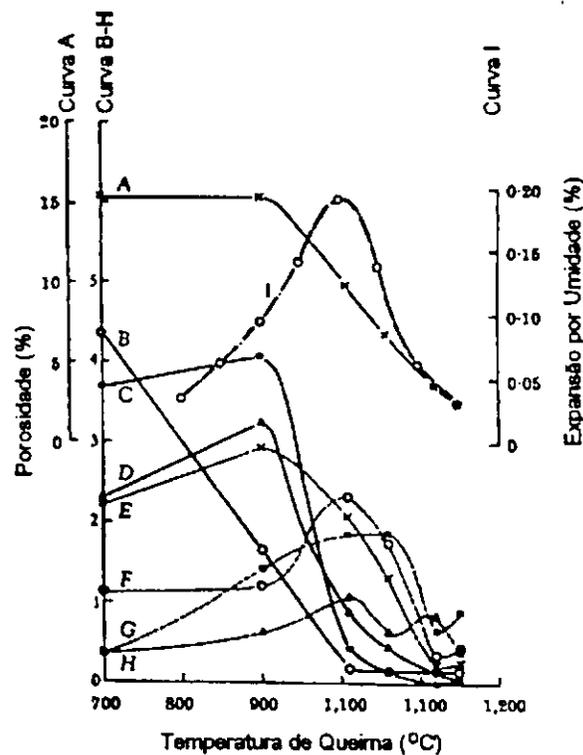


Figura 18 – Porosidade e expansão por umidade versus temperatura de queima. A, porosidade total; B, poros com diâmetros 0,02-0,01 $\mu$ ; C, poros com diâmetros 0,04-0,02 $\mu$ ; D, poros com diâmetros 0,08-0,04 $\mu$ ; E, poros com diâmetros 0,2-0,08 $\mu$ ; F, poros com diâmetros 0,4-0,2 $\mu$ ; G, poros com diâmetros 0,77-0,4 $\mu$ ; H, poros com diâmetro 1,66-0,77 $\mu$ ; I, expansão natural após 90 dias (Cole, 1962b)

Se a EPU é diretamente relacionada com a porosidade, sobre o intervalo de temperatura de queima de 800-1150°C, o volume de poros que mais parece correlacionar-se é aquele com diâmetros entre 0,77 e 0,2 $\mu$ . Calculando a área específica a partir da distribuição de volume de poros, é interessante apresentar os resultados em função da temperatura de queima (Figura 19). São ilustrados os valores obtidos para os poros com diâmetros entre 0,77 e 0,08 $\mu$  e 0,77 e 0,2 $\mu$ . A melhor correspondência entre a EPU e a área específica é obtida para poros com diâmetros entre 0,77 e 0,2 $\mu$ . (Cole, 1962b).

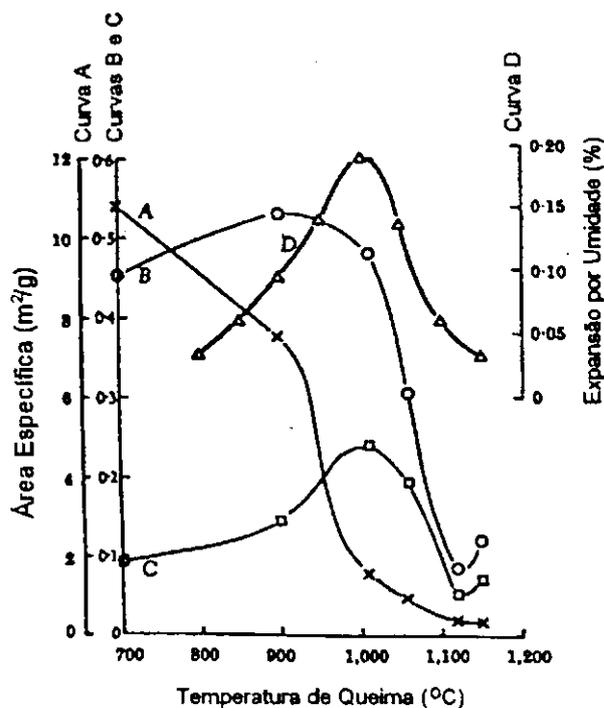


Figura 19- Área específica e expansão por umidade versus temperatura de queima. A, área específica total; B, área específica a partir do volume de poros com diâmetros 0,77-0,08 $\mu$ ; C, área específica a partir do volume de poros com diâmetros 0,77-0,2 $\mu$ ; D, expansão natural após 90 dias (Cole, 1962b)

Com base na Figura 19 pode-se observar a relação entre a área específica total do corpo e sua EPU é dependente da temperatura de queima. Esta observação também foi feita por Vaughan e Dinsdale (1962) que observaram um duplo efeito da temperatura de queima sobre a relação da área específica com a EPU, o de vitrificação e o de modificação composicional, tal como ilustra a Figura 20.

Com base na Figura 20 pode-se observar que com o aumento da temperatura de queima há uma redução da área específica, devido a vitrificação do corpo cerâmico, ao passo

que a expansão inicialmente se eleva e em seguida decresce com o aumento da temperatura. Acredita-se que o aumento da EPU deve-se a modificações da composição mineralógica que resultam em fases potencialmente mais expansivas, enquanto o decréscimo está relacionado com a diminuição da área específica (Vaughan e Dinsdale, 1962).

Estes dados vêm de encontro às observações de Rigby (1934) – um dos pioneiros a verificar a influência da vitrificação dos corpos sobre a sua EPU – que indicaram que a vitrificação, ao provocar uma menor absorção de água gera corpos cerâmicos com menor EPU.

Note-se que, mesmo sem o efeito da modificação composicional, a diminuição da área específica em virtude de uma maior vitrificação, não deve ser necessariamente encarada como fator redutor da EPU, já que o efeito de corrosão da fase vítrea, cuja severidade depende em muito do tipo de ensaio (utilizado para estimar a EPU futura), pode vir a ser um fator predominante. Como exemplo pode-se observar as expansões ilustradas na Figura 20, nas temperaturas de 900 e 1150°C, onde, mesmo após uma redução altamente significativa da área específica, a EPU a 1150°C é levemente superior a obtida com a queima a 900°C. O que evidencia que cuidados devem ser tomados ao se analisar dados de área específica, principalmente no que se refere ao tipo de ensaio utilizado para determinação da EPU.

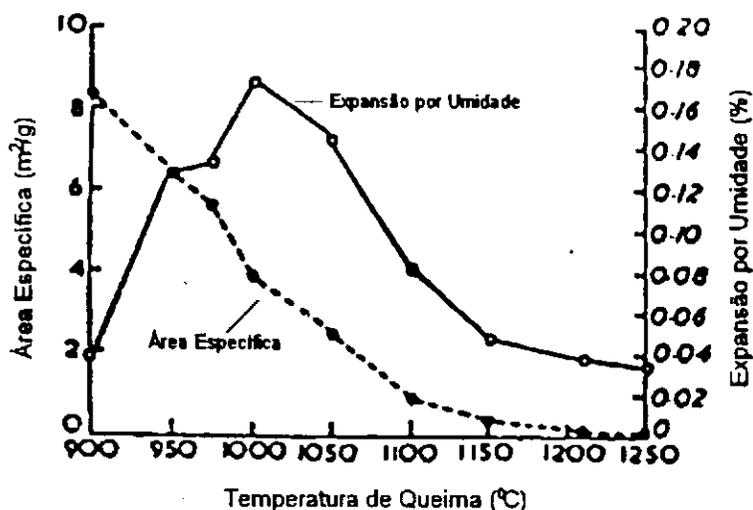


Figura 20 – Relação entre a expansão por umidade (em autoclave por ½h e 344,5kPa (50lb/in<sup>2</sup>)), área específica e temperatura de queima de cerâmica branca (Vaughan e Dinsdale, 1962)

### 2.3.7 Modelagens Matemáticas

Quando a EPU de placas cerâmicas é determinada por longos períodos de tempo, observa-se normalmente que elas expandem lentamente com uma taxa que não é constante mas que decresce com o tempo. Embora esta expansão seja geralmente linear com respeito a uma função logarítmica do tempo, as placas podem ter rápidas expansões iniciais, (algumas vezes grandes) que podem ser inconsistentes com as taxas de expansão subseqüentes, refletindo a variabilidade natural que ocorre no comportamento de adsorção de materiais tão heterogêneos como os cerâmicos (Bowman, 1999b).

Pode-se assim observar que não é fácil modelar a cinética de expansão de peças cerâmicas, primeiro devido as suas próprias variações composicionais, que influenciam o processo de adsorção, segundo em virtude das características particulares de processamento, em especial a temperatura máxima e o tempo dos ciclos de queima, e por fim, mas não menos importante as condições em que se deseja modelar a expansão, já que, se a análise for feita em condições ambientes, passam a ser variáveis todas as particularidades climáticas que variam de região para região.

Um dos primeiros trabalhos que tentou modelar a expansão de peças cerâmicas foi realizado por Thiemecke em 1944. Thiemecke admitiu que os valores de expansão em autoclave representassem a máxima EPU do corpo cerâmico, e buscou determinar qual a expansão máxima que seria obtida sob condições normais de armazenamento. Admitindo que a expansão é diretamente dependente do peso de água absorvida, se o peso obtido em um tempo  $t$  é  $y$  e se  $m$  é o máximo peso adquirido na estocagem, tem-se que a velocidade de expansão poderia ser representada por uma proporcionalidade (A). Essa poderia ser expandida para a equação (B) a qual conduziria a equação (C). Assim é possível, partindo de um gráfico de expansão (expansão natural) em função do tempo, determinar a expansão máxima,  $m$ , através da obtenção de vários valores de  $y$  e medição das tangentes nesses pontos. A precisão dessa determinação é influenciada pela precisão envolvida na medição das tangentes nos pontos  $y$ , e pode ser melhorada se forem utilizados vários valores de  $y$  e fazendo-se uma média dos  $m$  obtidos. Se todavia se colocar a proporcionalidade (A) na forma (D) e em seguida integrar, se obterá a equação exponencial (E), onde  $k$  pode ser considerado como a fração da máxima expansão que ocorre em um tempo unitário. O método de Thiemecke apresentou resultados de  $m$  próximos aos obtidos por ele após exposição em um longo período de tempo (superior a 3 anos) todavia o método também requer longos períodos de exposição a fim de se obter curvas de expansão versus tempo adequadas a uma extrapolação precisa.

$$\frac{dy}{dt} = \alpha(m - y) \quad (\text{A})$$

$$\frac{dy_1}{dt_1} / \frac{dy_2}{dt_2} = \frac{m - y_1}{m - y_2} \quad (\text{B})$$

$$m = \left( \frac{dy_1}{dt_1} y_2 - \frac{dy_2}{dt_2} y_1 \right) / \left( \frac{dy_1}{dt_1} - \frac{dy_2}{dt_2} \right) \quad (\text{C})$$

$$\frac{dy}{dt} = k(m - y) \quad (\text{D})$$

$$y = m(1 - e^{-kt}) \quad (\text{E})$$

Hosking e Hueber (1958) estudando várias curvas de EPU em autoclave, mostraram que a relação entre a expansão e o tempo pode ser expressa pela equação (F):

$$E_t = E_T (1 - e^{-kt}) \quad (\text{F})$$

onde  $E_t$  é a expansão no tempo  $t$ ,  $E_T$  é expansão total e  $k$  é uma constante. Tal equação é similar àquela de uma reação química de primeira ordem, onde  $E_T$  é função dos componentes que com a hidratação provocam a expansão,  $E_t$  depende da quantidade de material hidratado no tempo  $t$  e  $k$  é uma constante de velocidade. A Figura 21 ilustra a utilização dessa equação com relação a dados experimentais obtidos para tijolos “bem” e “mal” queimados. Pode-se, observar boa concordância entre os dados e a curva obtida com uma equação da forma da equação (F), para os tijolos “bem” queimados, enquanto que há boa concordância apenas no estágio final para os mal queimados. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato de haver grande quantidade de material amorfo nos “mal” queimados, com uma estrutura mais aberta e maior área específica o que provoca uma expansão mais acentuada nos primeiros estágios do que a que seria prevista por uma equação de primeira ordem.

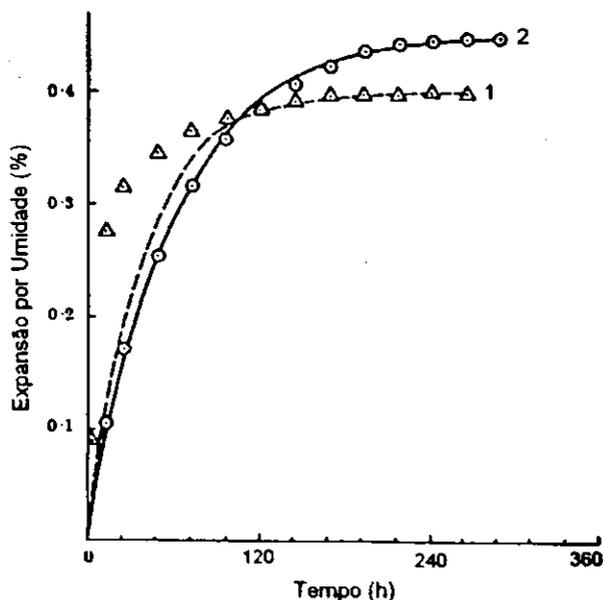


Figura 21 – Expansão por umidade experimental e prevista, para tijolos (1) “mal” queimados e (2) “bem” queimados (Hosking e Hueber, 1958)

Estudos com corpos cerâmicos com composição aproximada de 30% de caulinita, 30% de mica, 35% de quartzo, 2% de hematita, mostram que quando se plota a expansão em autoclave versus a expansão natural, obtém-se uma relação não linear dentro do intervalo de temperaturas de 950-1200°C. Todavia se for plotada a expansão obtida em autoclave versus o logaritmo da expansão natural obtém-se uma relação linear, tal como ilustrado na Figura 22.

A relação não linear expressa o fato que para este corpo a razão entre a expansão de autoclavagem e a natural varia muito com a temperatura de queima e implica que deve haver vários componentes reativos. A análise mineralógica estabeleceu que estes componentes, são materiais amorfos, vítreos e minerais argilosos anidros. Materiais amorfos são igualmente reativos ao vapor de água presente no ar e ao vapor sob alta pressão e temperatura em autoclave, todavia os outros componentes, são muito mais reativos ao vapor a altas pressões e temperaturas. Assim materiais contendo quantidades de constituintes amorfos, anidros ou vítreos irão exibir relações não lineares entre a expansão natural e a obtida com autoclavagem (Cole, 1961). Saliente-se que as relações nem sempre são do tipo logarítmicas, já que cada corpo cerâmico possui componentes que interagem de forma complexa e característica entre si, o que requer análises individuais dos materiais (Cole, 1962a).

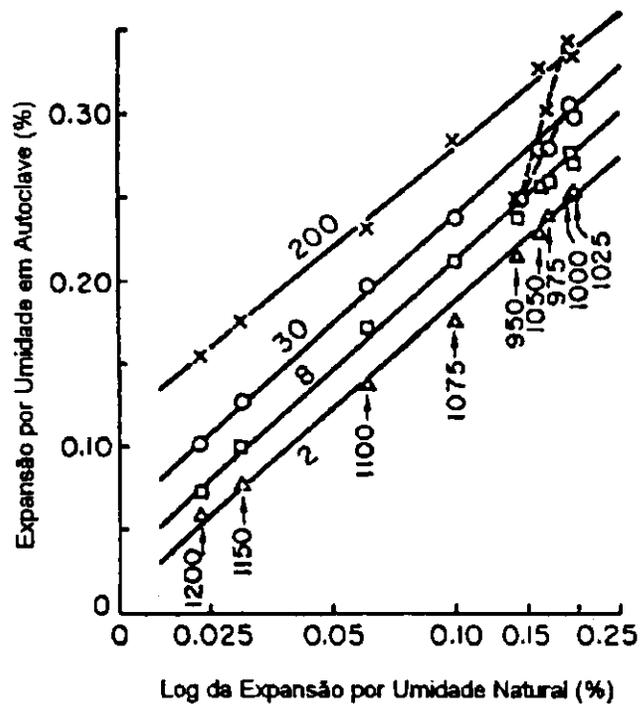


Figura 22 – Expansão por umidade após autoclavagem por 2, 8, 30 e 200 horas versus expansão natural após 90 dias. Temperaturas de queima indicadas em °C (Cole, 1962a)

É sabido que tanto a expansão natural como a obtida com autoclave aumentam rapidamente nos estágios iniciais, todavia sua taxa de aumento decresce nos estágios seguintes. O interessante é que Cole (1961) plotando a expansão natural versus o logaritmo do tempo obteve uma relação linear na faixa de temperaturas de 800-1200°C, tal como ilustrado na Figura 23, enquanto que a relação entre a expansão obtida em autoclavagem e o logaritmo do tempo apenas foi linear na faixa de temperatura de 1000-1150°C.

Note-se que para tempos menores que 4 horas a linearidade ilustrada na Figura 23 não é observada, em virtude de que todas as linhas de expansão têm que passar pela origem e isso em gráfico logaritmico ocorre apenas em  $-\infty$  (Cole, 1962a).

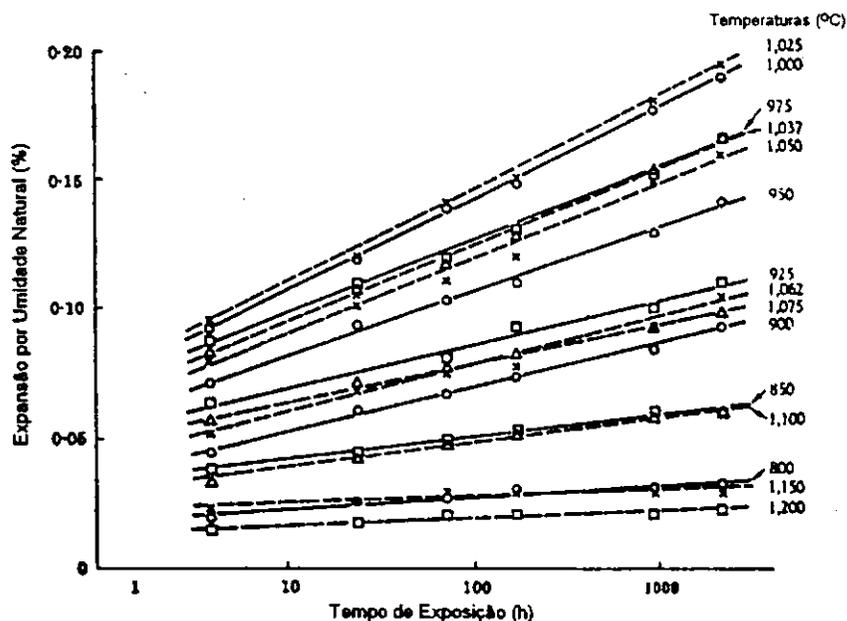


Figura 23 – Expansão por umidade natural, para espécimes queimadas entre 800-1200°C, versus tempo de exposição em escala logarítmica (Cole, 1961)

Várias evidências mostram que quando medidas precisas são efetuadas os corpos cerâmicos expandem-se continuamente com o tempo, com a cinética que regue o fenômeno podendo ser linear como função do logaritmo do tempo. Segundo Cole e Birtwistle (1969) este tipo de relação não é incomum nas cerâmicas e na química e pode ser desenvolvida da equação de Roginsky-Zeldovitch (R-Z),

$$dq/dt = \alpha_1 \exp(-b_1 q) \quad (G)$$

onde para um processo de químio-sorção,  $q$  é a quantidade de gás adsorvido no tempo  $t$  e  $\alpha_1$  e  $b_1$  são constantes.

A forma integral da equação (G) gera a equação;

$$q = (q_0 - b_1^{-1} \ln k_1) + b_1^{-1} \ln(t + k_1) \quad (H)$$

onde  $k_1 = (\alpha_1 b_1)^{-1} \exp(b_1 q_0)$  se  $q = q_0$  em  $t = 0$ .

A equação (H) pode ser expressa na forma;

$$q = m + n \ln(t + k_1) \quad (I)$$

e os três parâmetros podem ser estimados de dados experimentais através do método dos mínimos quadrados.

Sendo a EPU um efeito secundário da adsorção de vapor de água na superfície do corpo, não é possível aplicar diretamente equações de cinética-reação química aos dados de EPU. Conseqüentemente, tais dados devem ser adequados a uma equação deste tipo;

$$E = m_1 + n_1 \ln(t + k_1) \quad (J)$$

Embora o fenômeno da EPU seja bem aceito e muitas causas fundamentais tenham sido identificadas, os mecanismos de expansão ainda não foram precisamente definidos. Nenhuma equação representa exclusivamente o avanço da EPU com o tempo de exposição, todavia a forma integrada da equação de Roginsky-Zeldovitch é a preferida para se fazer predições a cerca da expansão natural em muitos fins práticos, tendo se mostrado inestimável para permitir que dados de uma larga variedade de amostras sejam incorporados em uma só relação entre a expansão acelerada em autoclave e a expansão natural (Bowman, 1985).

McDowall e Birtwistle (in Cole, 1986b) mostraram que a expansão de um tijolo até uma idade de 60 meses (5 anos) poderia ser prevista a partir de uma expansão acelerada após tratamento com vapor a 100°C no período de 4 horas, pela equação  $E_t = Z S$ , onde Z era expresso como uma função linear do logaritmo do tempo, e assim  $E_t$  assumindo a forma:

$$E_t = [-0,1929 + 0,6013 \ln(t + 2,2977)]S \quad (L)$$

onde,  $E_t$  = expansão (%) que ocorre após um período de t mês,

$S$  = valor da expansão (%) que um tijolo, recém saído do forno (24-36h), sofre após um período de 4 horas em tratamento com vapor a 100°C, a pressão atmosférica,

$t$  = tempo em meses,

e para previsões máximas no tempo de 60 meses, Z assumia o valor de 2,5, o qual refere-se a um limite de confiança de 99% para a expansão de 2,29S prevista pela equação (L) nesta situação.

Embora não haja nenhuma metodologia única, totalmente confiável, que possa prever a expansão futura (5 anos) de tijolos recém saídos do forno, o método que parece ser o mais comumente usado é o desenvolvido pela BDRI (Brick Development Research Institute), baseado no modelo de McDowall e Birtwistle, que simplifica a equação (L) a:

$$e_m = Z S \quad (M)$$

onde,  $e_m$  é a expansão estimada para o período de 5 anos. Ao fator Z, foi dado inicialmente, como já mencionado, o valor de 2,5 (para as expansões em 5 anos). Todavia o BDRI observou que as expansões previstas tendiam a ser menores que as constatadas para valores de expansões medidas,  $S$ , menores que 0,025%. O fator Z de 2,5 também superestimava a

expansão de tijolos com valores de expansões medidas,  $S$ , maiores que 0,09%. Conseqüentemente os seguintes valores são agora usados, para se determinar  $e_m$ :

- $Z = 3$  para  $S < 0,025$
- $Z = 3,38 - (S/0,065)$  para  $0,025 < S < 0,09$
- $Z = 2$  para  $S > 0,09$

Alguns trabalhos, todavia, já indicam ser adequado a substituição da expansão estimada para o período de 5 anos, por uma expansão que seja uma estimativa para o período de 15 anos. Já que autores observaram falhas em construções, provavelmente devido à EPU, ocorrerem só após o período de 30 anos (Zsembery e McNeilly, 1991). Esses autores alegam que por ser um fator utilizado em projetos no cálculo e elaboração de juntas de dilatação, uma estimativa para 15 anos forneceria maior segurança às construções.

O estudo das deformações da alvenaria não se deve limitar à análise das deformações dos seus componentes isolados (tijolos, argamassa), já que a deformação total é influenciada também pelo efeito de interação entre os componentes da alvenaria, principalmente no que se refere à absorção de água e sua transferência entre os constituintes (Forth, Brooks e Tapsir, 2000).

Com base na relação básica definida por McDowall e Birtwistle,

$$E_t = [a + b \ln(t + c)]S \quad (\text{N})$$

Bowman (1985) desenvolveu uma equação a fim de obter uma previsão da expansão de um tijolo entre duas idades, tendo-se conhecimento da idade do tijolo no momento da construção. A equação é a seguinte;

$$E_c = Sb[\ln(t_1 + t_2 + c) - \ln(t_1 + c)] \quad (\text{O})$$

onde  $E_c$  = expansão (%) prevista  $t_2$  meses após a construção e,

$t_1$  = idade do tijolo no momento da construção em meses

Todavia a utilização de expansões de tijolos “recém saídos do forno”, (24 – 36 horas após a saída), gera uma certa dificuldade e para o método de Bowman ser universal se requer que os tijolos sejam todos datados, o que não é comum (Cole, 1986b).

Desejando utilizar uma equação para prever a expansão de tijolos em até 15 anos Zsembery, Sharpe e McDowall (in Cole, 1988) modificaram a equação original de McDowall e Birtwistle ( $E_t = ZS$ , onde  $Z = -0,1929 + 0,6013 \ln(t + 2,2977)$ ), já que a equação só é

indicada para previsão de EPU até 5 anos (em virtude dos estudos da qual se originou terem sido realizados com tijolos durante 5 anos). Embora a nova relação tenha podido ser extrapolada além dos 15 anos, um aumento inesperado ocorria na taxa de expansão após os 15 anos. A equação utilizada por Zsembery, Sharpe e McDowall era uma combinação de uma função logarítmica ( $b_1 = k_1 + k_2 \ln(t + k_3)$ ) e uma polinomial ( $b_2 = C_1 + C_2t + C_3t^2$ ), da forma  $E_t = b_1S + b_2S^2$ , o que gerava a seguinte equação:

$$E_t = -3,4 S + 1,51 \ln(t + 11) + 3,5 S^2 - 0,253S^2t + 0,000058S^2t^2 \quad (P)$$

Comparando com dados da literatura (expansão natural de até 20 anos) a equação (P) previa valores maiores que os observados quando se fazia uso de valores elevados de  $t$  e  $S$ , já que os termos  $S^2$  e  $S^2t^2$  aumentavam muito rápido com a elevação do  $t$  e  $S$ , resultando valores não realistas (Cole, 1988).

Cole (1988) evidenciou que a EPU de muitos tijolos pode ser representada através de relações lineares,

$$E_t = k_1 + k_2 \ln(t + k_3)$$

onde  $k_3$  corrige a curvatura da curva para os pequenos tempos. Se apenas a expansão a longos tempos está sendo considerada a contribuição de  $k_3$  diminui e aproxima-se de zero e o gráfico da expansão natural contra o log do  $t$  torna-se altamente linear, tendo grande concordância com dados de expansão natural até vinte anos encontrados na literatura. Seguindo esse raciocínio Cole fornece uma série de equações, baseadas em interpolações com dados experimentais que permitem a previsão de expansões, por interpolação, para períodos de 5 a 20 anos e por extrapolação, para períodos além de 20 anos, para várias expansões "S". Equações essas que não têm os problemas de extrapolação inerentes ao modelo desenvolvido por Zsembery, Sharpe e McDowall.

Todavia Cole (1988) ressalva que o melhor método de se prever expansões futuras é obtendo dados experimentais a cerca dos produtos (tratando-os como casos particulares) e a partir desses e dos modelos de equações previstos na literatura (como adequados para representar a EPU) fazer modelagens para o produto em questão e só a partir de então tentar fazer inferência de expansões futuras. Não é indicado o uso de equações encontradas na literatura que se mostraram adequadas na previsão de determinados produtos, já que uma equação que representa o comportamento de um produto pode não ter a mesma adequação quando aplicada a outro.

## 2.4 Absorção de Água

A absorção de água é a quantidade de água que um corpo pode absorver em contato com umidade. O valor de absorção é expresso em porcentagem do aumento de massa do produto em relação a sua massa seca quando submetido a um processo de imersão em água. A capacidade de absorção de água de um revestimento ou pavimento cerâmico fornece um indicativo da porosidade aberta do produto; ou seja o volume total de poros comunicados com o exterior e susceptíveis de serem preenchidos com um fluido a pressão atmosférica. A absorção de água também pode indicar o grau de queima e de compactação interna do produto cerâmico e por consequência suas características mecânicas, tal como evidenciado por Marras, Ihtiaris, Hatzitrifon, Sikalidis e Aifants (2000).

Um alto valor de absorção de água corresponde a uma estrutura porosa, enquanto que um corpo compacto possui uma baixa absorção de água. A porosidade aberta de um revestimento, e por consequência a absorção de água, depende: da composição da massa, da densidade a verde, distribuição granulométrica, plasticidade de processamento, bem como das taxas de aquecimento no processo de queima e das temperaturas máximas atingidas, e se for o caso das pressões de compactação (Centro Cerâmico do Brasil, 1999).

Ressaltando que no caso de produtos esmaltados, a capacidade de absorção de água se refere obviamente, à base, já que o esmalte consiste em uma placa vítrea que possui porosidade nula.

A absorção de água tem uma importante influência na EPU, sendo observado em alguns casos correlação direta entre a absorção e a expansão natural, independentemente do tempo, podendo assim, servir como indicador da EPU nesses casos.

Schurecht e Pole (1929) e Holscher (1931) foram os primeiros autores a evidenciar que havia uma certa relação entre a expansão (após tratamento em autoclave) e o ganho de peso (absorção de água), e que essa não se apresentava necessariamente na forma de uma correlação linear, sendo sua forma, muito dependente da temperatura de queima e da composição do corpo cerâmico.

Todavia Milne (1958) nos seus estudos com corpos basicamente cauliniticos, observou haver uma correlação linear entre a EPU (obtida através de autoclavagem) e a absorção de água, o que é evidenciado pela Figura 24. Young e Brownell (1959) também estudando a EPU de corpos compostos por argilas predominantemente cauliniticas (EPU através de autoclavagem), observaram que a correlação entre a EPU e a absorção não era necessariamente tão proporcional, como observado por Milne (1958), havendo uma

proporcionalidade acentuada apenas para temperaturas maiores que a temperatura de EPU máxima, concluindo que a absorção não era um bom indicativo da EPU. A Figura 25 ilustra as curvas obtidas por Young e Brownell (1959).

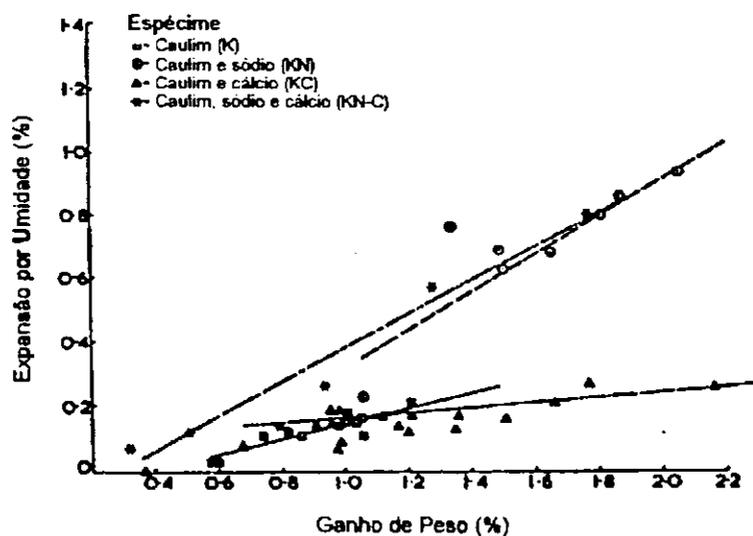


Figura 24 – Relação entre expansão por umidade e ganho de peso após autoclavagem por 96h a 200°C (Milne, 1958)

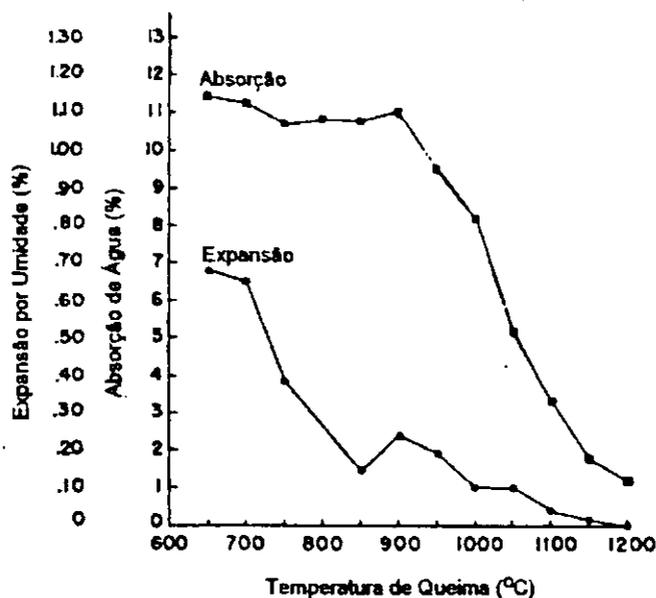


Figura 25 – Efeito da temperatura de queima na expansão por umidade e absorção de água em argilas comerciais (Young e Brownell, 1959)

O fato, observado por Young e Brownell (1959), da relação entre a EPU e a absorção de água ser dependente da temperatura de queima também foi verificado por Cole (1962a).

Este autor estudando composições compostas por caulinita, quartzo e mica, verificou que para temperaturas maiores que a temperatura de máxima EPU ( $1000^{\circ}\text{C}$ ), havia uma correlação diretamente proporcional, enquanto que para temperaturas inferiores a relação era linear, todavia inversamente proporcional, os seus dados estão ilustrados na Figura 26. Boucher (1987) estudando argilas caulínicas (por autoclavagem) também chegou a conclusões semelhantes às de Cole (1962a), diferindo apenas na temperatura de máxima EPU, que no caso de Boucher foi de  $950^{\circ}\text{C}$ , o que provavelmente foi devido às diferenças de composição.

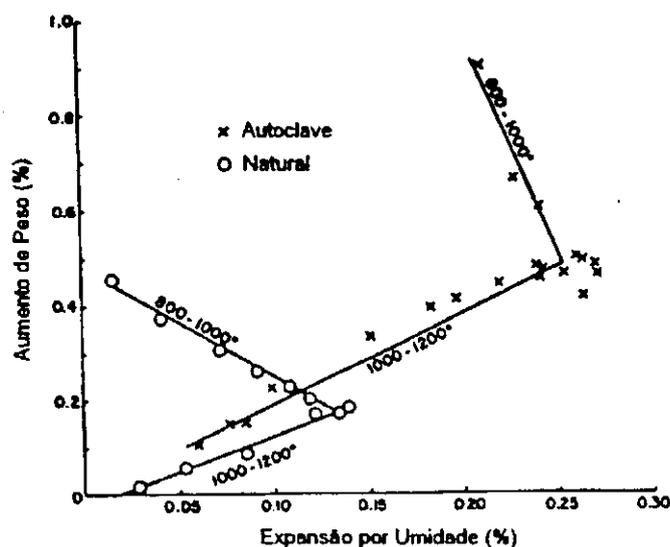


Figura 26 – Relação entre aumento de peso e expansão por umidade após autoclavagem por 2 e 8h e exposição natural por 90 dias (Cole, 1962a)

Os resultados acima ratificam que o comportamento de absorção de água e suas possíveis relações com a EPU, são altamente dependentes da composição química e da temperatura de queima do corpo cerâmico, sendo observado que não há uma correlação generalizada, que cada caso tem características próprias.

Slyh (1985) estudando a absorção de água de placas de revestimento por vinte e um anos, mostrou que o comportamento do corpo frente à absorção também é bastante dependente das condições de exposição a umidade. Observou-se que o aumento do peso, com o tempo, é bastante pequeno para corpos submersos em água, enquanto que há um aumento gradual com os anos, para os corpos submetidos à atmosfera saturada (Figura 27). A partir desse trabalho pode-se concluir que ao analisar a absorção deve ser dada especial ênfase ao tipo de tratamento ao qual o corpo foi submetido e se possível ter em mente o tipo de cinética que o tratamento envolve (taxa de absorção, valor da absorção inicial, etc.).

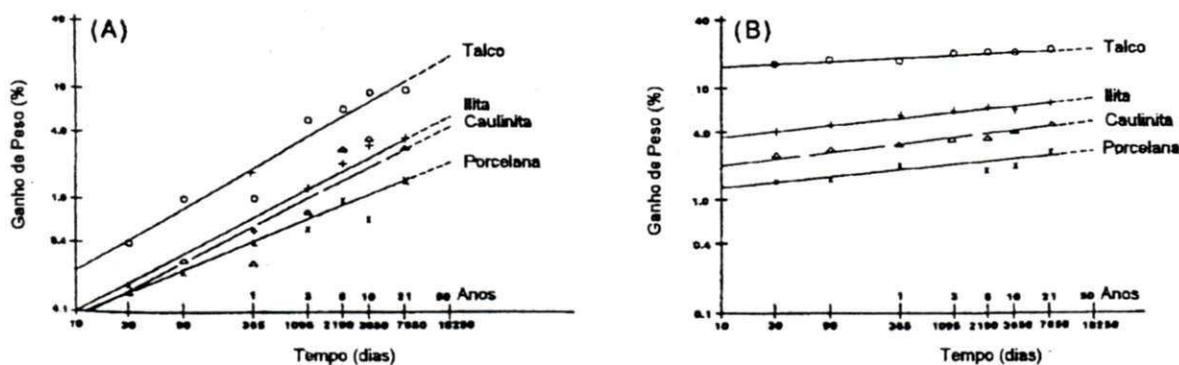


Figura 27 – Ganho de peso de produto cerâmico (A) em atmosfera saturada, (B) imerso em água (Slyh, 1985)

## 2.5 Expansão Térmica

A expansão térmica consiste na dilatação que ocorre, normalmente, durante o aquecimento de um material em decorrência do aumento nas vibrações térmicas dos átomos. É medida pelo coeficiente de expansão térmica, que expressa o aumento do corpo, relativo às suas dimensões originais, em função de determinada faixa de temperatura (Van Vlack, 1984).

A expansão térmica depende da natureza da ligação entre os átomos (quanto mais forte a ligação menor será a expansão) e do arranjo espacial, isto é da estrutura cristalina. Cada tipo de cristal tem um comportamento próprio e a expansão é dependente da direção cristalográfica, exceto nos cristais com simetria cúbica onde a expansão, por serem isométricos, é isotrópica. Em cristais anisotrópicos, que é o caso da grande maioria dos materiais cerâmicos, a expansão térmica varia com a orientação cristalográfica. Essa variação da expansão com a orientação cristalográfica, via de regra, tende a diminuir com o aumento da temperatura (Marino e Boschi, 1998b).

Alguns materiais fortemente anisométricos chegam a apresentar coeficiente de expansão negativo em certas direções e positivos em outras. Dessa forma a expansão média pode ser muito baixa e nesses casos, a baixa expansão está relacionada com o fato das estruturas serem altamente anisométricas.

Em estruturas policristalinas de cristais anisotrópicos, que apresentam diferentes expansões em diferentes direções, a retração nas direções de coeficiente de expansão térmica mais elevadas podem levar, durante o resfriamento, a um nível de tensão suficiente para provocar a geração de microtrincas e dessa forma produzir descontinuidade da fase sólida.

Mudanças de fase também podem dar origem ao aparecimento de microtrincas. Nessa categoria atenção especial é dada às mudanças de fase associadas à sílica cristalina devido principalmente às variações relativamente grandes de volume, à rapidez com que elas ocorrem e à presença quase que constante desse tipo de material nas chamadas cerâmicas tradicionais. Normalmente se o tamanho dos grãos é relativamente pequeno, o aparecimento de trincas é menos freqüente e a transformação é marcada pela presença de uma inflexão acentuada da curva dilatométrica. Se o tamanho dos grãos é relativamente grande, ou a mudança de volume associada com a transformação é considerável, a probabilidade de que aparecem microtrincas no interior do corpo aumenta. Essas microtrincas permitem o alívio da tensão provocada pela transformação o que geralmente leva a uma diminuição da intensidade com que o efeito é registrado pelo dilatômetro (Marino e Boschi, 1998b).

Microtrincas internas aumentam a resistência ao choque térmico mas diminuem a resistência mecânica e a dureza e podem provocar efeitos de histerese, devido ao fechamento e abertura das microtrincas em ciclos de aquecimento e resfriamento, fenômeno esse muito observado nas cerâmicas tradicionais (Marino e Boschi, 1998a).

Assim pode-se observar que a expansão térmica de materiais polifásicos é conseqüência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia), e o coeficiente de expansão é resultado do somatório dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente pela sua fração volumétrica, somados aos efeitos de microestrutura. Isto evidencia que nos materiais cerâmicos a composição química e os ciclos de queima são fatores determinantes na expansão térmica (Marino e Boschi, 1998c).

No que tange à composição química, vários trabalhos vêm se dedicando ao estudo do efeito de aditivos à massa cerâmica (Marino e Boschi, 1998c, 2000a, 2000b e 2000c), principalmente no que se refere ao carbonato de cálcio, dolomita e talco. Todavia generalizações não são aconselhadas já que há uma grande relação entre o efeito desses aditivos com toda a cinética de queima (Mariano e Boschi, 2000c).

O coeficiente de dilatação térmica linear, que mede a variação dimensional com a temperatura como já mencionado anteriormente, varia em geral de 4 a 8  $10^{-6} \text{C}^{-1}$ , para a maioria das placas cerâmicas para revestimento, o que significa que para um aumento de temperatura de um grau centígrado tem-se um aumento de comprimento variável entre 4 e 8 milésimos de milímetro por cada metro de comprimento inicial (Centro Cerâmico do Brasil, 1999).

A Tabela V ilustra alguns valores típicos de coeficientes de expansão térmica para alguns produtos e materiais cerâmicos.

Na Tabela VI são apresentados valores máximos permitidos do coeficiente de dilatação térmica, para grupos de absorção de água, segundo norma EN103 e EN155, salientando que os grupos de absorção de água da normalização europeia são semelhantes ao da normalização brasileira.

Tabela V – Coeficientes de dilatação térmica típicos de alguns produtos e materiais cerâmicos\*

Materiais	Coeficientes de Dilatação ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
	25 a 500°C	25 a 1000°C
Porcelanas-silício	4-7	5-8
Porcelanas-aluminosas	6-8	6-8
Cerâmicas multíticas	5-7	5-7
Alumina (99%)	7,4	8,0
Magnésia	10-12	11-13
Carbeto de Si	3,9	4,6
Carbono (grafite)	2-4	3-5
Vidro de janela	9	9
Vidro pyrex borossilicato	2,5-3,5	-

\*Fonte: Marino e Boschi, 1998b

Tabela VI – Valores de coeficientes de dilatação térmica de acordo com grupos de absorção de água, segundo norma EN 103/155\*

Grupos	AIa	AIla	AIlb	AIII	Bla/b	BIIa	BIIb	BIII
Coeficientes ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	13	12	10	10	9	9	9	9

\* Grupos de absorção semelhantes aos da norma brasileira NBR 13817

Os três métodos clássicos para determinar as alterações de corpos cerâmicos quando aquecidos são: a análise térmica diferencial, a termogravimétrica e a dilatometria. Todos fornecem informações valiosas a respeito de fenômenos susceptíveis de ocorrerem quando o material sob estudo é progressivamente aquecido, e em casos específicos, certas informações podem ser igualmente obtidas com o resfriamento da amostra depois do tratamento térmico (Cizeron, 1979).

A dilatometria é extremamente valiosa quando já se tem idéia dos fenômenos que podem ocorrer durante o aquecimento, podendo ser usada nesses casos para controlar a natureza e propriedades das amostras. As curvas dilatométricas registram alterações dimensionais da amostra, sejam elas simplesmente ligadas aos valores dos coeficientes de dilatação (térmica), sejam devidas às variedades de fenômenos que podem ocorrer, entre os quais; reações e transformações estruturais, sinterização, formação de fases viscosas ou líquidas, fluência e eliminação de constituintes (motivo pelo qual são usadas na determinação da EPU) (Cizeron, 1979). Sendo assim de grande importância na determinação das programações de queima por indicar as faixas de temperatura que o produto apresenta maiores variações dimensionais (Mítoff e Pask, 1954).

A avaliação da expansão térmica de um material deve levar em conta a curva dilatométrica e não pode ser resumida no coeficiente de expansão térmica até 350 ou 400°C, como é usual nos meios industriais. Em muitos casos, as curvas são pouco alteradas até esta temperatura, mas sofrem grandes alterações em temperaturas superiores (Marino e Boschi, 2000a).

A dilatometria da peça crua é denominada irreversível, pois se for registrado o comportamento da peça durante o aquecimento e resfriamento a curva obtida não percorrerá o mesmo caminho que no aquecimento. Isto se deve ao fato de que as reações ocorridas mudaram as fases presentes e conseqüentemente o material sendo resfriado não é mais o mesmo. Já a dilatometria da peça queimada é denominada reversível, em virtude da curva dilatométrica do resfriamento geralmente está muito próxima da correspondente ao aquecimento.

A dilatometria é uma importante ferramenta na medição da EPU dos materiais cerâmicos, possibilitando um melhoramento na precisão das determinações, tal como enfatizado por Bowman (1996) e evidenciado por Gomes, Amorim, Segadães e Ferreira (2000). Por isso essa técnica vem sendo utilizada como sistemática para determinação da EPU em algumas empresas nacionais de revestimento cerâmico. Todavia desde a década de 30 (Schurecht, 1928) que a expansão térmica é utilizada na determinação da EPU de materiais cerâmicos, tendo esta técnica adquirido maior evidência com o desenvolvimento de equipamentos com maiores precisões, sendo Inzigneri e Fusarini (1960) uns dos primeiros na utilização da dilatometria para o estudo da EPU de massas cerâmicas comerciais.

A Figura 28 ilustra uma curva típica de dilatometria para determinação da EPU. Esse gráfico mostra uma curva onde o material está sofrendo uma reversão da EPU a após

aquecimento a aproximadamente 500°C, sendo essa medida pela diferença entre os pontos inicial e final da curva.

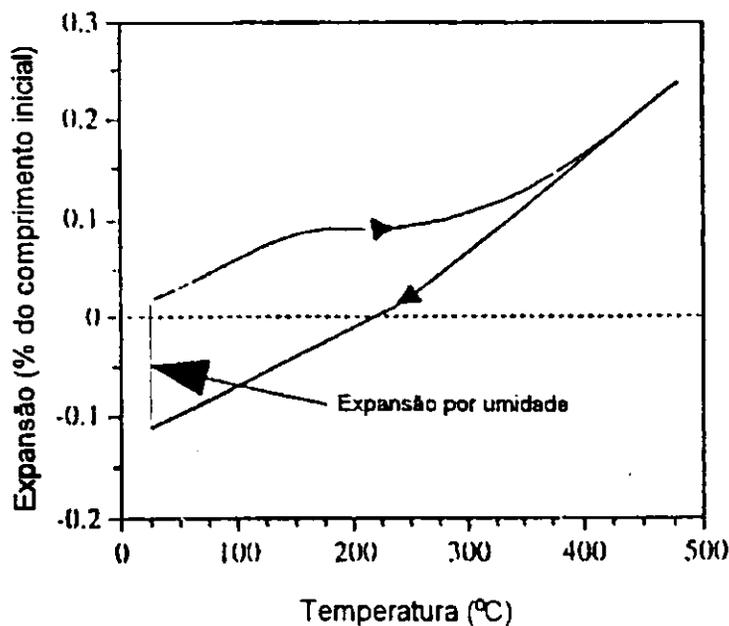


Figura 28 – Curva típica de peça que sofreu expansão por umidade (Bowman, 1996)

## 2.6 Gretamento do Vidrado

Vidrado é uma fina camada de vidro, fundido na superfície do corpo cerâmico, sendo aplicado com o intuito de torná-lo impermeável, resistente ao risco, quimicamente mais inerte, mais agradável ao tato e ao olho (Singer e Singer, 1971).

Já gretamento do vidrado pode ser definido como um defeito que ocorre em peças cerâmicas vidradas, que se apresenta como um sistema de trincas no vidrado. Este defeito é oriundo de tensões de tração, que a medida que aumentam provocam sistemas de trincas cada vez mais finos (Norton, 1973). O gretamento pode se manifestar de diferentes formas. A maioria das vezes chega até a superfície em forma de pequenas fissuras visíveis com solução aquosa de azul de metileno (ou outro corante adequado), outras, vezes as fissuras permanecem ocultas dentro da interface suporte-esmalte sem chegar à superfície (Centro Cerâmico do Brasil, 1999). A Figura 29 ilustra algumas linhas de gretamento a título de curiosidade.

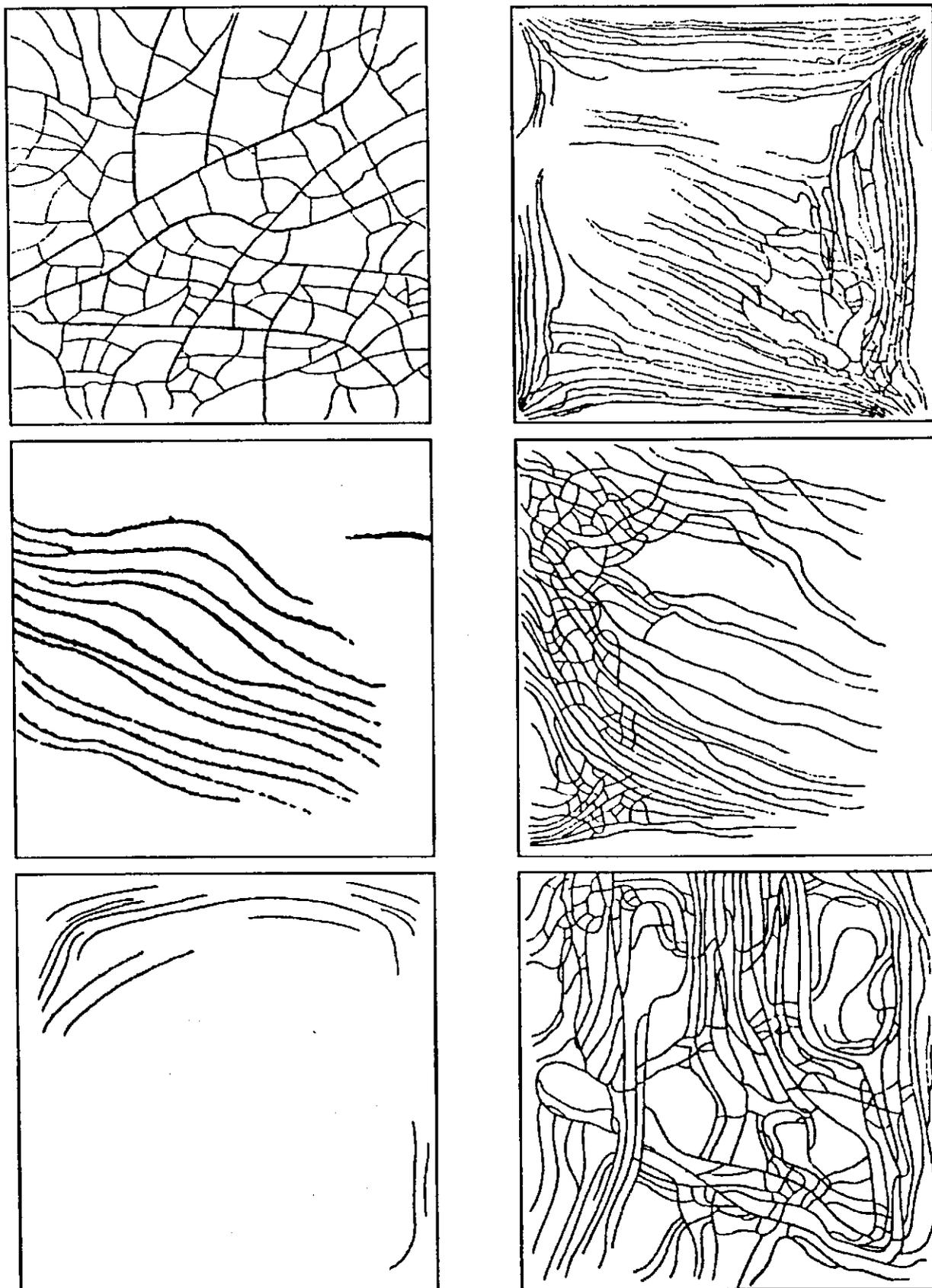


Figura 29 – Linhas de gretamento em revestimentos cerâmicos (Mellor, 1937)

Os materiais cerâmicos, via de regra, apresentam uma resistência a tração consideravelmente menor do que a compressão. Por outro lado, a camada de vidrado tem uma espessura muito menor que a base e portanto, principalmente por causa disso, possui uma resistência mecânica inferior. Assim sendo, é conveniente que as expansões térmicas da base e do esmalte sejam ajustadas de modo que o esmalte fique sob ligeira compressão após a queima, ou seja, que a base apresente uma expansão térmica ligeiramente maior que o vidrado. Esse acerto entre as expansões térmicas do vidrado e da base é conhecida como acordo massa-esmalte.

Se o acordo massa-esmalte não for ajustado corretamente pode dar origem ao gretamento, se o coeficiente de expansão térmica do esmalte for maior que o da base, ou ao lascamento, se o coeficiente de expansão térmica do esmalte for muito inferior ao da base (Marino e Boschi, 1998a). A tensão gerada pela diferença entre as expansões térmicas da base e do esmalte também pode levar ao empenamento da peça. Nesse sentido, não somente a diferença das expansões é importante mas também a espessura da camada de vidrado, assim como a espessura da base.

O gretamento do vidrado, como já evidenciado acima, resulta sem dúvida, de uma tensão gerada por expansões ou contrações desiguais, ente o vidrado e o corpo cerâmico. A capacidade do vidrado resistir a essas tensões depende de sua resistência mecânica, elasticidade, espessura e aderência ao corpo. Sendo muito rígido e com poucos centésimos de milímetro de espessura, não se pode esperar que suporte grandes tensões, portanto a forma mais efetiva de diminuir o número de falhas por gretamento é reduzindo as tensões a pontos inferiores à tensão de escoamento do vidrado e possibilitar o desenvolvimento de uma boa interface entre o vidrado e o corpo cerâmico. Deve-se ressaltar que essas expansões ou contrações desiguais, geradoras das tensões, podem surgir não só devido às variações de temperatura, mas também por adsorção de água (EPU), por cristalizações ou por forças compressivas no corpo (Merritt e Peters, 1926). Bullin e Green (1954) ressaltam que qualquer fator que tenda a reduzir a compressão do vidrado após este deixar o forno, tornará a peça mais susceptível de gretamento.

Assim, o gretamento pode ser subdividido em gretamento imediato e gretamento retardado. O gretamento imediato surge quando o vidrado a temperatura ambiente é tracionado pelo suporte a ponto de ocorrer o aparecimento de trincas, sendo observado logo após a saída do forno ou pouco tempo depois. O gretamento retardado ocorre quando a deformação sofrida pelo biscoito devido à umidade adsorvida (EPU) e/ou retração do cimento

ou argamassa de fixação, transforma o esforço de compressão a que estava inicialmente submetido o vidrado em um esforço de tração (Centro Cerâmico do Brasil, 1999).

Acreditava-se que o gretamento retardado ocorria devido às deformações geradas por tensões no vidrado, que provocavam sua falha por fadiga. Essa hipótese foi desconsiderada após os ensaios de Schurecht em 1928, quando se comprovou que eram as alterações das dimensões do corpo cerâmico quem provocavam o gretamento retardado. Posteriormente, Mattyasovszky-Zsolnay (1946) estudando várias composições de vidrados (algumas comerciais) durante cinco anos, comprovou que se os corpos cerâmicos forem mantidos fora do alcance da umidade não há alterações nas suas dimensões e nem gretamento retardado, comprovando as observações de Schurecht.

Assim, mesmo os vidrados com bom acordo dilatométrico com a base podem mostrar gretamento após exposição à umidade, em virtude da reidratação do corpo cerâmico e subsequente EPU, o que provoca uma ligeira dilatação e conseqüente aumento da tração no vidrado. Ressalta-se então o quanto é importante que o vidrado sofra uma compressão inicial (logo ao sair do forno) para se ter uma maior segurança de que, com a EPU posterior, este não será submetido à tração.

A retração do cimento ou argamassa sempre foi considerada como a principal causa do gretamento de revestimentos cerâmicos, mesmo quando não se tinha o perfeito entendimento deste mecanismo de gretamento (Bullin e Green, 1954). Sendo indicado na literatura que a EPU de peças cerâmicas, mesmo quando mantidas imersas em água, era sempre um fator secundário quando comparada com a retração do cimento. Todavia hoje, com a utilização de argamassas e adesivos especialmente desenvolvidos para o assentamento de revestimentos e com toda a normalização que rege o setor, o efeito da sua retração passa a ter uma influência bem menor no gretamento retardado das peças, passando a ser, as falhas de assentamento e execução de projetos, juntamente com a EPU as suas principais causas.

Vários estudos têm se dedicado ao estudo das causas e das formas de se evitar o gretamento, muitos deles inclusive, correlacionados com a análise da EPU das peças cerâmicas. O Departamento de Engenharia Civil (DEC) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) iniciou uma pesquisa em 1974 com 14 marcas de azulejos, com a finalidade de estudar o problema de gretamento e o seu comportamento em serviço, sendo publicados sucessivos trabalhos sobre o assunto, Ferreira e Baumgartner (1980), Ferreira e Machado (1983), Ferreira e Machado (1985) e Cavalcanti e Ferreira (1992). Todavia o estudo não abrangeu, posteriormente, as placas cerâmicas para revestimento usadas para piso, que também podem apresentar gretamento.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta secção serão abordados os materiais utilizados na pesquisa, suas procedências, tipos e classificação e ainda os ensaios a que foram submetidos. Também se descreverá a metodologia de execução dos ensaios de determinação da expansão por umidade, absorção de água, coeficiente de dilatação térmica e resistência ao gretamento, bem como a forma de estimativa da quantidade de fase vítrea formada durante a queima das amostras.

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados nessa pesquisa consistem em vinte três amostras de placas cerâmicas para revestimentos, referentes a dezenove marcas obtidas no comércio da cidade de Campina Grande – PB, oriundas de estados do sudeste e nordeste. As marcas utilizadas, suas dimensões, procedências, grupos de absorção de água (quando indicados pelos fabricantes) e referências (quando indicadas nas embalagens) são definidos abaixo.

- Cerâmica Ferreira Pisos e Revestimentos - Tipo A – III  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “Gênova”  
Cerâmica Ferreira Industria e Comércio Ltda., Rodovia Washington Luiz km 310
- Cerâmica Porto Rico - Tipo A  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Referenciado por “Parquet”  
Cerâmica Porto Rico, Cabo – PE
- Cordeiro Revestimentos Cerâmicos - Tipo A  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Sem referência  
Cerâmica Cordeiro do Nordeste S/A, Conde – PB
- Eliane - Tipo A – IIb  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Sem referência  
Indústria de Azulejos Eliane S/A, Londrina – PR
- Elizabeth Revestimentos Cerâmicos - Tipo A e C – Ambas IIb  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Referenciados por “Carrara Coral” (Tipo A) e “Carrara CZ” (Tipo C)  
Cerâmica Elizabeth S/A, João Pessoa – PB

- **Escurial Revestimentos Cerâmicos - Tipo A e C**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “Tobaco” (Tipo A e C)  
Cerâmica Sergipe S/A, Nossa Senhora do Socorro – SE
- **Iasa Terragrés - Tipo A – 5-7% (referência usada pelo fabricante)**  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Referenciado por “Terragres Alto Tráfego Sand”  
Ceramus Bahia S/A Produtos Cerâmicos, Camaçari – BA
- **ICF – Pisos Esmaltados - Tipo A – IIb**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Sem referência  
ICF Industrial Cerâmica Fortaleza Rio Claro Ltda., Rio Claro – SP
- **Incefra Pisos e Revestimentos - Tipo A – IIb**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “40-300”  
Indústria Cerâmica Fragnani Ltda., Cordeirópolis – SP
- **Incesa Revestimentos Cerâmicos - Tipo A – IIb**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “Olinda”  
Cerâmica Incesa Ltda., São Roque – ES
- **Incopiso - Tipo A – IIb**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “Guadalupe”  
Incopiso Indústria e Comercio de Pisos Ltda., Santa Gertrudes – SP
- **Porto Velho Revestimentos Cerâmicos - Tipo A e C**  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm (Tipo C) e 20cm x 30cm (Tipo A) – Referenciados por “Valencia Bege” e “Firence Bege” respectivamente  
Porto Velho Revestimentos Cerâmicos, Maracanui – CE
- **Samarsa - Tipo A**  
Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciado por “Marmo Dunas”  
Cerâmica Santa Márcia Ltda., Aracajú – SE
- **Sant’Ana - Tipo C**  
Dimensão Nominal: 20cm x 20cm Referenciado por “Ideal Silver”  
Santana S/A, Indústrias Gerais, Diadema – SP

- Santa Gertrudes - Tipo A

Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Sem referência

Grupo Santa Gertrudes, Pisos e Revestimentos Cerâmicos, Santa Gertrudes – SP

- Santa Maria Revestimentos Cerâmicos - Tipo A e C

Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Referenciados por “Chumbo” (Tipo C) e “Ouro” (Tipo A)

Cerâmica Santa Maria Ltda., João Pessoa – PB

- Smalt Color Pisos e Revestimentos - Tipo A

Dimensão Nominal: 20cm x 30cm – Sem referência

Smalt Color, Santa Gertrudes – SP

- Tatuí Revestimentos Cerâmicos - Tipo A - IIb

Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Referenciado por “Urlehns – Bege”

Indústria de Pisos Tatuí Ltda., Tatuí – SP

- Topázio - Tipo C

Dimensão Nominal: 20cm x 20cm – Referenciado por “Vigo Gris”

Cerâmica Topázio Ltda., Maracanui – CE

### 3.2 Metodologia

A etapa inicial da pesquisa abrangeu a aquisição das placas cerâmicas para revestimento, no comércio da cidade de Campina Grande, sem restrições quanto à região de procedência ou ao grupo de absorção de água.

Após aquisição das peças foram realizadas análises químicas das amostras e ensaios de determinação de absorção de água, expansão por umidade, coeficiente de dilatação térmica e resistência ao gretamento. Todos os ensaios seguiram a metodologia descrita na norma NBR 13818 (anexos B, J, K e F respectivamente).

A determinação da expansão por umidade, como já citado, seguiu o anexo J da norma supracitada; todavia também foi realizada medição através do uso de dilatômetro (dilatômetro da BP Engenharia modelo RB12).

O ensaio dilatométrico seguiu os ciclos de requeima e fervura indicados na normalização e teve resfriamento natural, sendo realizado com o intuito de comparação dos resultados obtidos. A única diferença entre a metodologia utilizada no ensaio com dilatômetro

e a descrita em norma, foi a utilização de uma requeima final para determinação da expansão após fervura. Esta última requeima, teve taxa de aquecimento de 150°C/h, patamar de 2h a 550°C e resfriamento natural, a semelhança da primeira.

O estudo buscou obter informações junto aos fabricantes sobre os ciclos de queima, temperatura máxima de queima e tempo do ciclo, todavia não foi obtida resposta da grande maioria das fábricas. As poucas informações obtidas indicam que os pisos são queimados em ciclos de queima de 20 a 30 minutos com temperaturas máximas variando de 1120 a 1170°C.

A seguir é feito um detalhamento da metodologia dos ensaios realizados.

### **Análise Química (Via Úmida)**

A análise química constou da determinação das percentagens dos seguintes óxidos; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O e do teor de perda ao fogo (Pr) e resíduos insolúveis (RI), sendo realizada pelo Laboratório de Análises Minerais do CCT/PRAI/UFPB.

### **Determinação da absorção de água**

Foram utilizadas cinco placas para a realização do ensaio. As placas foram cortadas em corpos de prova de 10cmx10cmxespessura da peça cm, que inicialmente foram secos a 110°C até que atingissem massa constante e posteriormente pesados. Em seguida foram imersos em recipiente contendo água destilada e submetidos a fervura durante 2h (de acordo com a NBR 13818). Após a fervura foi realizada nova pesagem, sendo a absorção de água determina pela diferença entre as pesagens, relativa à massa original e expressa em porcentagem. A exatidão das pesagens seguiu a Tabela VII, segundo dita a norma.

A fim de facilitar a comparação com os dados de EPU também foi determinada a absorção de água após fervura por 24h, sendo os procedimentos semelhantes aos descritos acima. A Figura VII ilustra o fluxograma do processo

Tabela VII – Exatidão de pesagem em função da massa

<b>Massa do corpo de prova – m (g)</b>	<b>Exatidão de pesagem (g)</b>
50 < m ≤ 100	0,001
100 < m ≤ 500	0,05
500 < m ≤ 1000	0,10
1000 < m ≤ 3000	0,30
m > 3000	1,00

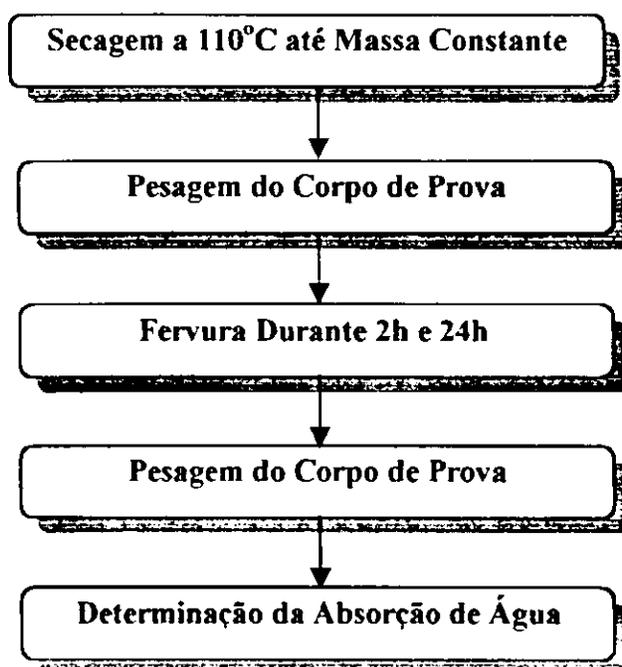


Figura 30 – Fluxograma da determinação da absorção de água

#### Determinação da expansão por umidade

Foram utilizadas cinco placas para realização do ensaio. Foi verificado se havia ou não a presença de trincas na placa, através do uso de solução de 1% de azul de metileno em água. As placas que não apresentaram trincas foram submetidas a corte a seco, sendo extraído quatro corpos de prova de cada placa, com dimensões de 10cm x 5cm x espessura da peça cm.

Os corpos de prova foram submetidos à secagem a 110°C por 24 h, medidos com paquímetro (resolução de 0,01mm) e com relógio comparador (resolução de 0,001mm) (a Figura 31 ilustra a montagem utilizada para medição com relógio comparador) e em seguida submetidos a requieima a 550°C, com uma taxa de aquecimento de 150°C/h, sendo mantidos nessa temperatura por 2h. Em seguida os corpos de prova foram mantidos na mufla para que resfriassem naturalmente até atingirem aproximadamente 70°C, sendo em seguida acomodados em dessecador até o resfriamento total (temperatura ambiente). Após resfriamento foi realizada nova medição (com paquímetro e relógio comparador) sendo determinada a expansão “atual” dos corpos de prova, pela diferença nos comprimentos antes e após requieima, relativas às dimensões após requieima.

Em seguida foram submersos em água destilada e submetidos a fervura por 24h. Após fervura foi efetuada uma nova medição e posterior determinação da expansão (expansão “potencial”) pela diferença nos comprimentos após requieima e após fervura, relativa a

dimensão após requeima. Sendo realizado nas amostras inspeção da existência de gretamento após fervura (esta última etapa não consta na normalização).

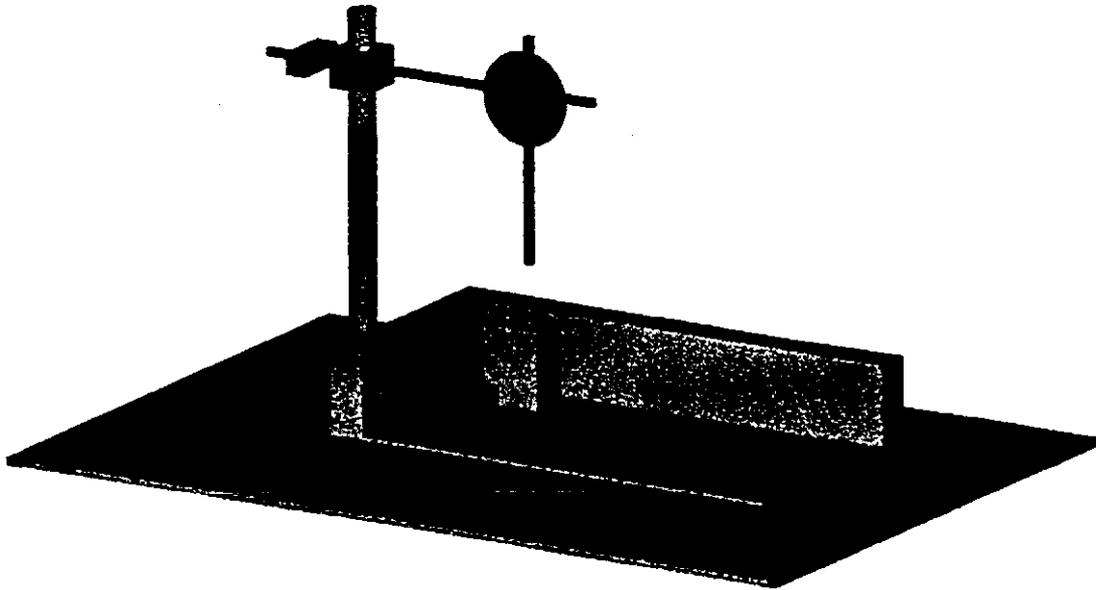


Figura 31 – Montagem utilizada para medição com relógio comparador

Foram retirados corpos de prova (perpendiculares entre si), com dimensões de 5,0cmx0,8cmx0,8cm de uma sexta placa cerâmica, para a determinação da expansão por umidade (tanto a “atual” como a “potencial”) através do uso de curvas dilatométricas. Foi utilizado um dilatômetro da BP Engenharia, modelo RB12 seguindo o mesmo roteiro de ensaio das amostras anteriores, com requeima e fervura conforme norma NBR 13818. Em geral utilizou-se dois corpos de prova, todavia quando ocorreu diferença nos resultados maiores que 0,005% foi utilizado um terceiro corpo de prova. A Figura 32 ilustra o fluxograma detalhado do processo.

A diferença básica da dilatometria com relação a medição com paquímetro ou relógio comparador, consiste: na utilização do próprio dilatômetro para se efetuar a requeima inicial, o qual após resfriamento já fornece a expansão “atual” e na realização de outra requeima (também no próprio dilatômetro) para se determinar a expansão sofrida após a fervura, expansão “potencial”.

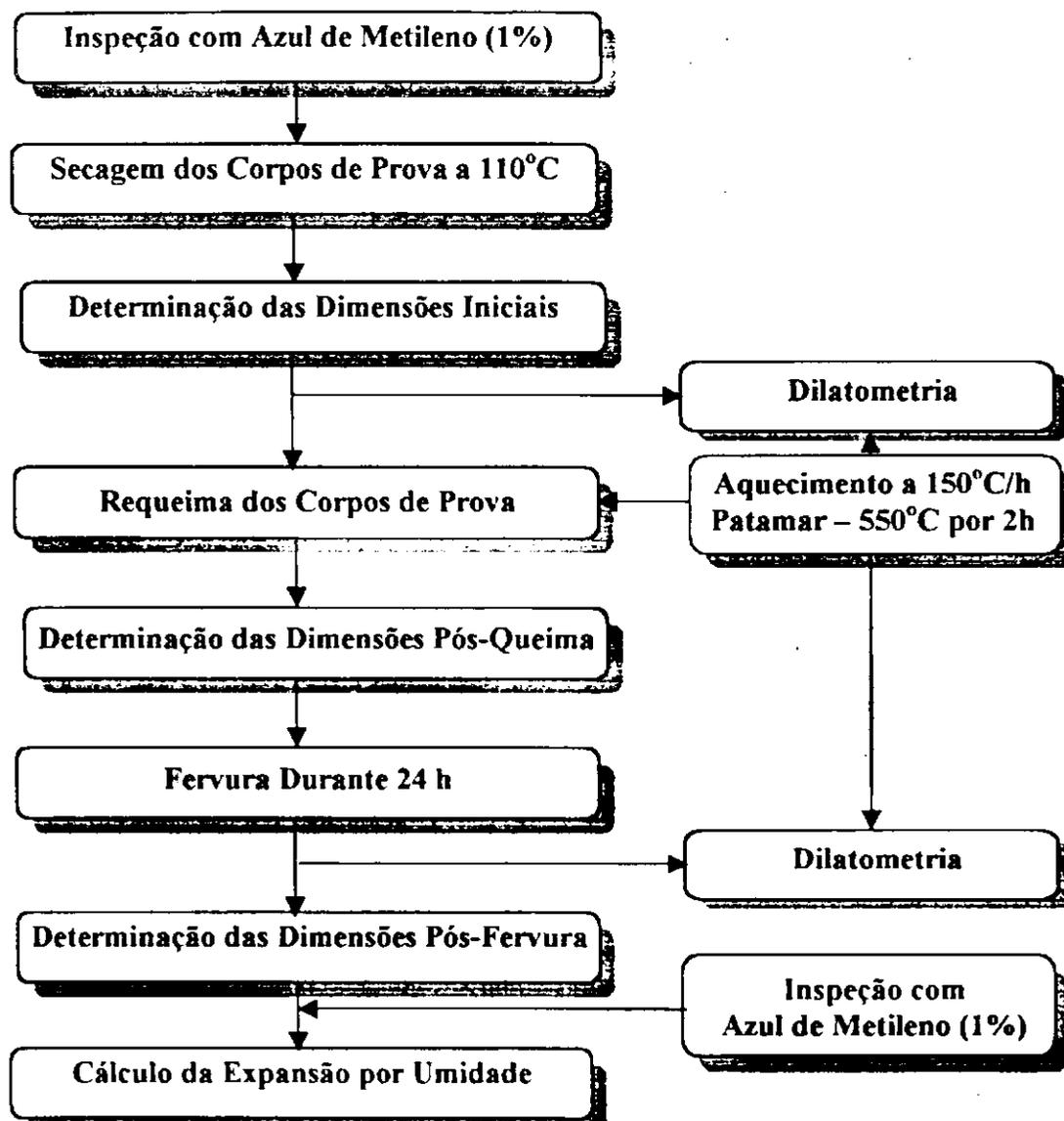


Figura 32 – Fluxograma da determinação da expansão por umidade

#### Determinação da resistência ao gretamento

Foram utilizadas no ensaio cinco placas cerâmicas cortadas em dimensões de 10cmx10cmxespessura da placa cm, a fim de facilitar a colocação na autoclave e na mufla (requeima). A Figura 33 ilustra o fluxograma do ensaio.

Foi inicialmente verificado se havia a presença de trincas nos corpos de prova, através da utilização de uma solução de 1% de azul de metileno, sendo os corpos com trincas, desprezados do ensaio. Em seguida os corpos de prova foram requeimados à temperatura de 500°C por 2h a uma taxa de aquecimento de 150°C/h.

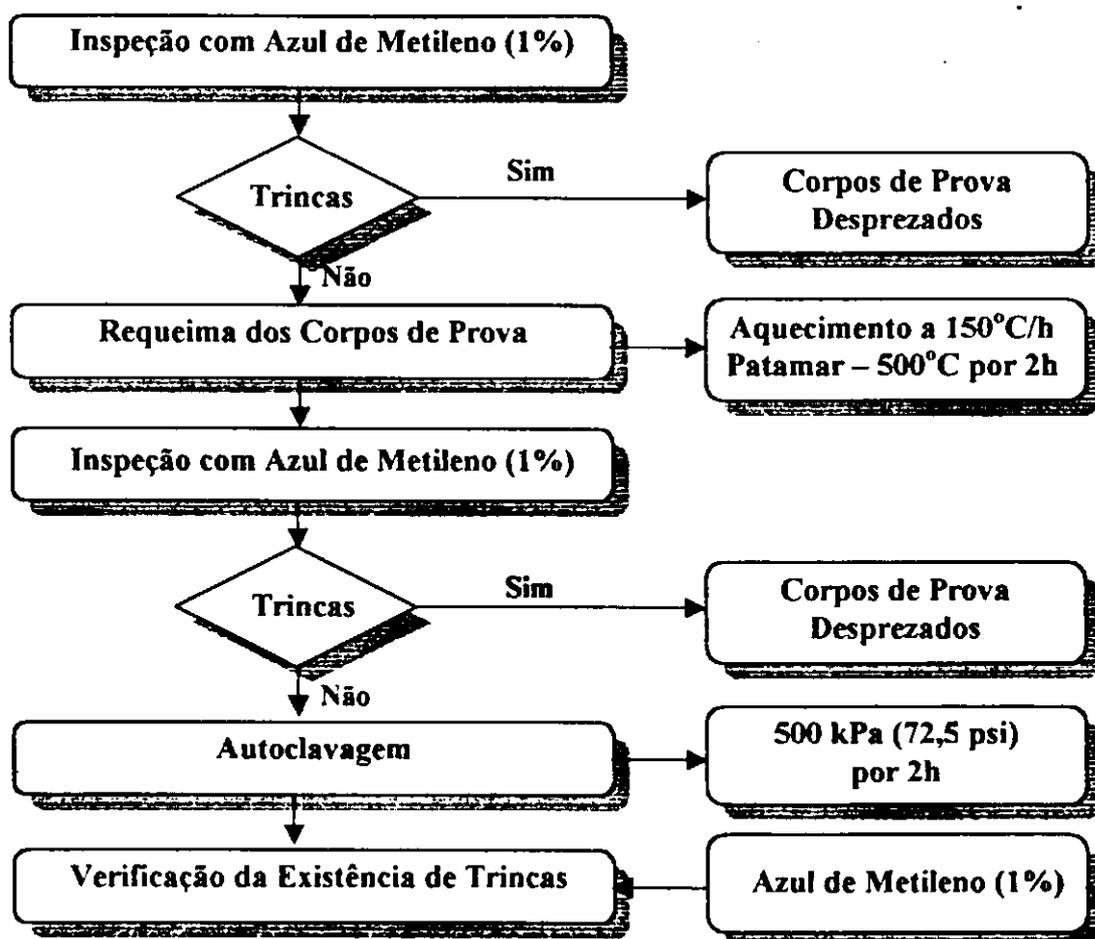


Figura 33 – Fluxograma da determinação da resistência ao gretamento

Após resfriamento os corpos de prova foram submetidos à nova verificação da presença de trincas. Os que não apresentaram trincas foram conduzidos a autoclavagem a uma pressão de 500 kPa (72,5 psi) por 2h. Ao término da autoclavagem os corpos de prova foram submetidos à solução de azul de metileno a fim de verificar se gretaram.

#### Determinação do coeficiente de dilatação térmica (linear)

Foram utilizados dois corpos de prova de 5,0cmx0,6cmx0,6cm retirados do centro de uma placa cerâmica, tendo orientações perpendiculares entre si. Antes da determinação da dilatação foi removido o esmalte das peças através de lixamento manual, em seguida, foi realizada a sua secagem a 110°C até massa constante. Os corpos de prova foram medidos com exatidão de 0,01mm, tal como especifica a norma NBR 13818.

O ensaio utilizou um dilatômetro da BP Engenharia modelo RB12, com velocidade de aquecimento de 5°C/min e intervalo de temperatura de 20 a 1000°C.

A Figura 34 ilustra o fluxograma do processo.

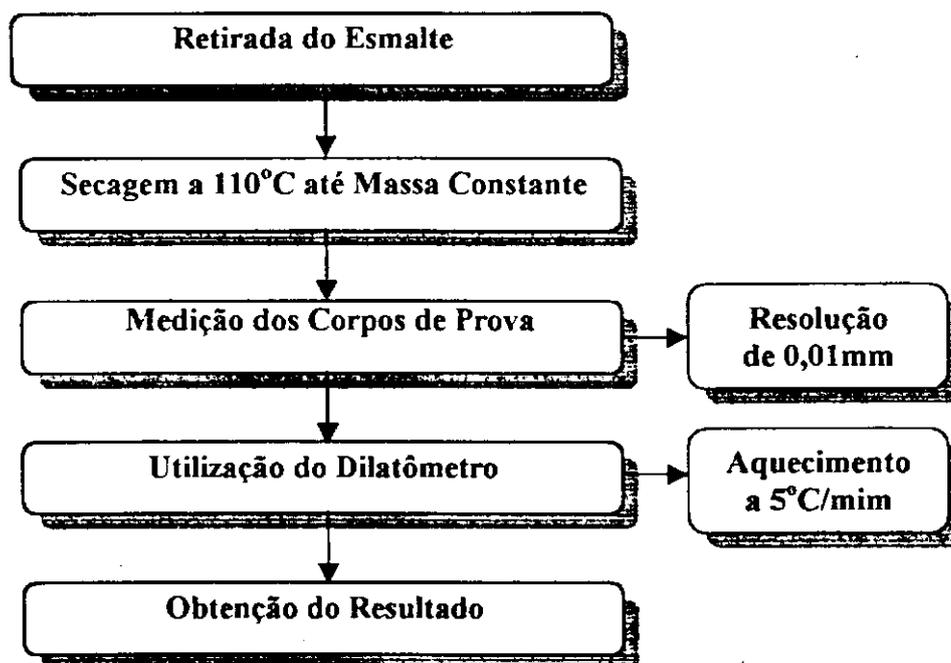


Figura 34 – Fluxograma da determinação do coeficiente de dilatação térmica (linear)

#### Estimativa da Quantidade de Fase Vítreas

Durante o desenvolvimento do trabalho foi realizada a estimativa da quantidade de fase vítrea presente nas amostras utilizando-se de diagramas de fases ternários. Com base no fato das amostras serem produzidas por ciclos de queima rápida (tempo de queimas em torno de 30 min), foi assumida a hipótese simplificadora de que a fase líquida formada na queima transformar-se-ia em fase vítrea, em virtude do rápido resfriamento das amostras.

A fim de ilustrar a forma de cálculo da porcentagem de fases em diagramas de fases ternários, é feita a seguir uma breve descrição do processo de cristalização de uma mistura hipotética M, com composição pertencente ao diagrama  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (Figura 35).

A cristalização inicia-se quando a composição da mistura intercepta a superfície liquidus a 1600°C. A mistura pertence ao volume de cristalização primária da mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e será esse o primeiro sólido a cristalizar. A linha descrita sobre a superfície liquidus pelas extremidades das sucessivas linhas conjugadas afasta-se em linha reta do ponto que representa a composição do sólido (mulita) passando pela posição referente a composição da mistura, até encontrar uma curva fronteira (ponto N). Nessa altura a aproximadamente 1470°C, a fase líquida também está saturada em sílica ( $SiO_2$ ), que vai começar a cristalizar. A quantidade de mulita primária depositada durante a cristalização primária e a quantidade de

líquido remanescente podem ser calculadas pela regra da alavanca aplicada à linha conjugada correspondente, AS.N:

$$\% \text{ mulita primária} = \frac{M.N}{AS.N} * 100 \quad \text{e} \quad \% \text{ líquido} = \frac{AS.M}{AS.N} * 100$$

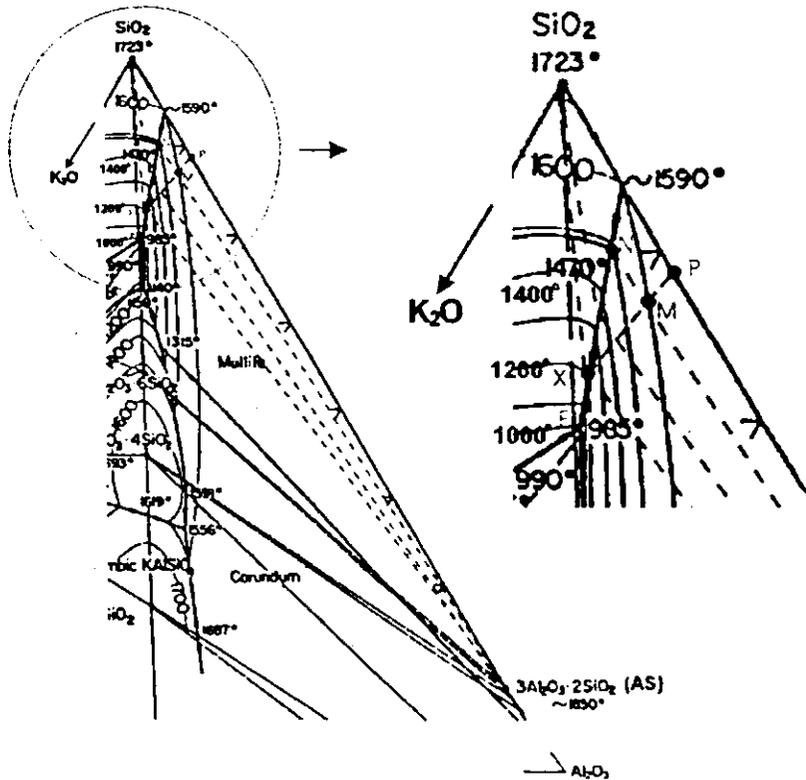


Figura 35 – Diagrama de fases do sistema  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

A partir do ponto N a mistura passa a ser constituída por três fases relacionadas por um triângulo conjugado: os vértices relacionados às fases sólidas (mulita e sílica) são fixos e o vértice do líquido acompanha a curva fronteira até atingir o eutético ternário (ponto E). Para se determinar a quantidade de qualquer uma das fases em uma temperatura específica (antes do eutético), aplica-se a regra da alavanca no triângulo conjugado correspondente, cujo vértice do líquido é o ponto da linha fronteira à temperatura desejada. Como exemplo tem-se que a quantidade de fase líquida a 1200°C (ponto X) é:

$$\% \text{ líquido} = \frac{P.M}{P.X} * 100 \quad \text{e} \quad \% \text{ sólido (mulita + sílica)} = \frac{M.X}{P.X} * 100$$

Assim a quantidade estimada de fase vítrea a uma temperatura específica, considerando um resfriamento muito rápido, é dada pela porcentagem de fase líquida determinada a essa temperatura específica, através da regra da alavanca.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será feita a apresentação e a discussão dos resultados obtidos para a análise química, absorção de água, EPU, resistência ao gretamento e dilatação térmica dos revestimentos cerâmicos estudados.

### 4.1 Composição Química

A Tabela VIII apresenta os resultados das análises químicas das amostras estudadas. Pode-se observar que as amostras apresentaram elevados teores de sílica, variando de 59,59 a 69,09% e quantidades de alumina situando-se na faixa de 15,02 a 22,90%, com predominância de valores acima de 19%.

Quanto à análise dos teores de ferro faz-se importante ressaltar que foram estudadas tanto amostras com base vermelha como amostras com base branca. As amostras com base branca apresentaram teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variando de 1,75 a 3,35% enquanto que as de base vermelha possuiriam quantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 4,31 e 9,18%.

Com base na Tabela VIII verifica-se que os teores de fundentes, óxidos de sódio e potássio, situaram-se de forma geral entre 0,7 e 3,5%, o que juntamente com as quantidades de óxido de ferro, perfazem um total de fundentes variando de 3,9 a 5,8%, no caso das placas com base branca e de 6,5 a 11,2% no caso das placas com base vermelha.

Os óxidos de cálcio e de magnésio são utilizados nas formulações das massas de queima rápida a fim de que reajam com as fases amorfas, formadas durante o processo de queima, originando fases cristalinas, tendo também o óxido de cálcio, a função de diminuir a retração de queima, todavia só foi observada a presença desses óxidos em algumas amostras, assumindo em geral valores em torno de 2%.

A fim de se analisar as possíveis correlações entre a EPU e a composição química, a semelhança do observado na literatura, foram calculadas as razões alumina/sílica (A/S), (óxidos de sódio + óxido de potássio)/alumina ((N+K)/A) e óxido de potássio/alumina (K/A). Os valores destas razões estão expressos na Tabela IX. Observa-se que as razões A/S e (N+K)/A variaram de 0,25 a 0,38 e de 0,03 a 0,19 respectivamente e que razão K/A situou-se entre 0,02 e 0,12.

Tabela VIII – Composição química das placas cerâmicas para revestimento estudadas

Amostras	Pr (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	RI (%)	Total (%)
Cordeiro	0,28	64,35	22,90	5,85	Traços	Traços	0,20	0,54	5,64	99,76
Eliane*	0,97	67,60	21,83	2,63	Traços	Traços	1,42	1,44	3,90	99,79
Elizabeth A	0,28	66,44	19,70	6,19	Traços	Traços	1,43	1,51	4,39	99,94
Elizabeth C	0,44	65,66	20,41	6,07	Traços	Traços	0,41	0,47	6,00	99,46
Escurial A	0,31	61,66	19,94	7,74	2,24	2,40	0,33	1,45	2,70	98,77
Escurial C	0,93	61,80	22,13	7,98	Traços	Traços	0,26	1,75	4,71	99,56
Ferreira	2,02	68,34	18,68	6,07	Traços	Traços	1,14	1,04	2,28	99,57
CF	1,20	68,84	18,27	4,31	Traços	Traços	2,10	1,35	3,78	99,85
Incefra	0,64	69,09	20,41	5,09	Traços	Traços	1,80	1,40	1,32	99,75
Incesa	1,04	63,14	19,50	6,95	Traços	2	1,69	1,94	3,56	99,82
Incopisos	0,64	64,94	19,64	5,99	Traços	Traços	1,35	2,08	4,66	99,30
Porto Rico	0,43	68,10	19,08	4,47	1,96	2,6	1,14	1,30	0,82	99,90
Porto Velho A	0,35	59,67	22,39	7,66	Traços	Traços	0,13	0,54	8,50	99,24
Porto Velho C	0,65	61,02	20,12	7,67	Traços	Traços	0,13	1,54	8,67	99,80
Samarasa	0,42	65,08	19,91	4,79	2,24	2,40	1,00	1,99	1,74	99,57
Santa Gertrudes	1,12	66,29	21,60	6,1	Traços	Traços	0,53	1,94	2,22	99,80
Santa Maria A	0,78	60,20	15,02	8,38	Traços	Traços	1,38	1,33	12,45	99,54
Santa Maria C	0,49	59,59	16,67	9,18	Traços	Traços	1,09	1,01	11,59	99,62
Sant'Ana*	0,64	65,60	24,30	1,75	Traços	Traços	0,13	2,06	5,28	99,76
Small Colon	0,91	67,47	19,26	4,79	Traços	Traços	1,48	2,11	3,70	99,72
Matuí	0,90	67,57	20,66	5,19	Traços	Traços	0,95	2,15	2,44	99,86
Perragres*	0,62	69,00	19,07	3,35	Traços	Traços	0,41	2,06	5,34	99,85
Opazzio	1,01	64,13	20,85	6,90	Traços	2,00	0,33	2,48	2,26	99,96

Placas de base branca

Em virtude da possibilidade de influência do quartzo livre na determinação da EPU, tal como comentado anteriormente, foi utilizada a fórmula indicada por Cole, Lancucki e Power (1971) (in Cole e Banks, 1991), ( $\text{Quartzo}\% = \text{SiO}_2\% - 1,24 \text{ Al}_2\text{O}_3\%$ ) para o cálculo de sua quantidade. Os valores obtidos estão presentes na Tabela IX. Pode-se observar que a quantidade estimada de quartzo livre variou entre 31,9 e 46,1%, valores elevados, todavia semelhantes ao observado na literatura (Cole e Banks, 1991) para placas cerâmicas de revestimento australianas.

Tabela IX – Razões alumina/silica (A/S), (óxido de sódio + óxido de potássio)/alumina ((N+K)/A), óxido de potássio/alumina (K/A) e quantidade de quartzo livre

Amostras	A/S	(N+K)/A	K/A	Si Livre (%)
Cordeiro	0,36	0,03	0,02	35,95
Eliane*	0,32	0,13	0,07	40,53
Elizabeth A	0,30	0,15	0,08	42,01
Elizabeth C	0,31	0,04	0,02	40,35
Escurial A	0,32	0,09	0,07	36,93
Escurial C	0,36	0,09	0,08	34,36
Ferreira	0,27	0,12	0,06	45,18
ICF	0,27	0,19	0,07	46,19
Incefra	0,30	0,16	0,07	43,78
Incesa	0,31	0,19	0,10	38,96
Incopisos	0,30	0,17	0,11	40,59
Porto Rico	0,28	0,13	0,07	44,44
Porto Velho A	0,38	0,03	0,02	31,91
Porto Velho C	0,33	0,08	0,08	36,07
Samarsa	0,31	0,15	0,10	40,39
Santa Gertrudes	0,33	0,11	0,09	39,51
Santa Maria A	0,25	0,18	0,09	41,58
Santa Maria C	0,28	0,13	0,06	38,92
Sant'Ana*	0,37	0,09	0,08	35,47
SmaltColor	0,29	0,19	0,11	43,59
Tatui	0,31	0,15	0,10	41,95
Terragres*	0,28	0,13	0,11	45,35
Topazzio	0,33	0,13	0,12	38,28

\* Placas de base branca

## 4.2 Absorção de Água

A Tabela X apresenta os resultados obtidos para a absorção de água dos revestimentos estudados, segundo norma NBR 13818. Pode-se observar que os valores variaram de 2,24 a 12,42% aproximadamente, abrangendo os grupos de absorção Ib, IIa e IIb. Todavia nas faixas de absorção entre 0,5 e 3,0% (grupo Ib) e 3,0 e 6,0% (grupo IIa) foi observado apenas a presença de duas amostras, Sant'Ana e Iasa Terragrés respectivamente. A Figura 36 ilustra a distribuição das absorções obtidas em função dos grupos de classificação.

Tabela X – Valores de absorção de água dos revestimentos cerâmicos estudados

Amostras	Absorção de Água (%)	Amostras	Absorção de Água (%)
Cordeiro	11,60 ± 0,63	Porto Rico	6,37 ± 0,55
Eliane (IIb*)	6,42 ± 0,30	Porto Velho A	10,11 ± 1,36
Elizabeth A (IIb*)	8,82 ± 0,19	Porto Velho C	9,23 ± 1,45
Elizabeth C (IIb*)	8,90 ± 0,29	Samarsa	12,42 ± 0,56
Escurial A	10,81 ± 0,80	Sant'Ana	2,24 ± 0,56
Escurial C	11,50 ± 0,76	Santa Gertrudez	8,61 ± 1,37
Ferreira (III*)	8,17 ± 0,91	Santa Maria A	9,25 ± 0,64
Iasa Terragrés (5-7%*)	5,27 ± 0,18	Santa Maria C	9,71 ± 0,72
ICF (IIb*)	9,85 ± 0,61	SmaltColor	8,79 ± 0,91
Incefra (IIb*)	7,83 ± 0,50	Topazzio	7,37 ± 1,12
Incesa (IIb*)	6,01 ± 0,58	Tatui (IIb*)	7,87 ± 1,01
Incopisos (IIb*)	8,54 ± 1,27		

\* Grupo de absorção de água indicado pelo fabricante (IIb refere-se a absorção de 6-10% e III a absorção >10%)

\* Referência usada pelo fabricante para indicar a absorção de água

Comparando os resultados obtidos com os grupos de absorção a que as peças pertencem, indicados pelos fabricantes nas suas embalagens, observa-se que apenas o resultado da absorção da amostra "Ferreira" não está em perfeito acordo com o indicado nas embalagens, já que o valor obtido para a marca a coloca no grupo de absorção IIb e não no grupo III, tal como descrito na caixa. Algumas amostras não apresentaram em suas embalagens o grupo de absorção de água a que pertencem, tal como dita a norma NBR 13 818, o que impede uma maior comparação dos resultados.

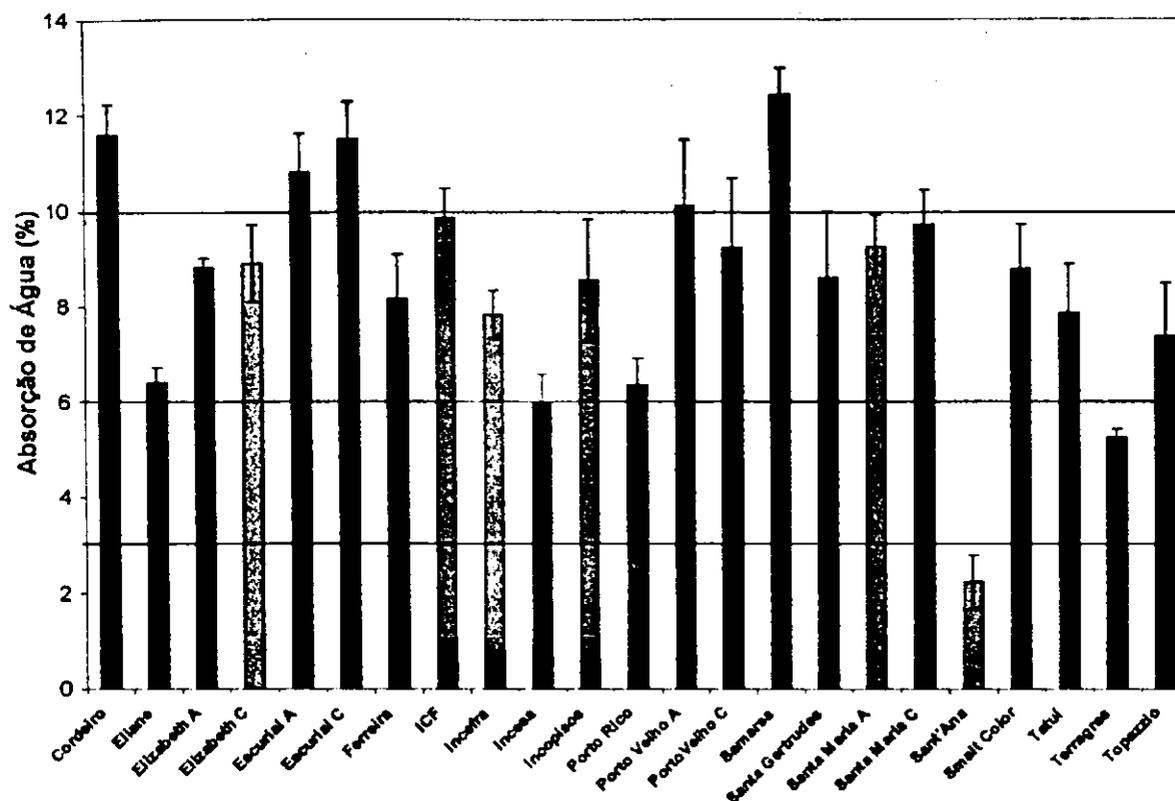


Figura 36 – Distribuição das absorções de água

Analisando os resultados obtidos com relação aos revestimentos tipos A e C, observa-se que seus valores são semelhantes, o que está relacionado ao fato de ambos os tipos serem oriundos de um mesmo fabricante, e possuírem, provavelmente, formulações de massas e características de queima semelhantes. Todavia deve-se ressaltar que, como indicado no capítulo de Materiais e Métodos, os tipos A e C referem-se a produtos com designações diferentes (provavelmente devido ao tipo de esmalte utilizado) e que portanto devem ser analisados como produtos distintos.

Com o intuito de possibilitar uma melhor análise entre os valores de absorção de água e a EPU também foi calculada a absorção após 24h de fervura, já que é esta a metodologia do ensaio de determinação da EPU. Os valores obtidos para a absorção de água após 24h estão indicados na Tabela XI, que também apresenta os resultados obtidos após 2h de fervura, a fim de facilitar a comparação.

Com base na Tabela XI pode-se observar que os valores de absorção após 24h, a exceção dos obtidos para as amostras Sant'Ana e Topazio, foram semelhantes aos referentes a fervura por 2h, com os maiores aumentos situando-se de forma geral em torno de 10-11%. Todavia, se forem levados em consideração os valores de desvio padrão das absorções

inerentes a fervura por 2h e o fato de não ter sido determinado o desvio padrão para os valores obtidos com a fervura por 24h (em virtude do pequeno número de corpos de prova) a diferença entre as absorções certamente tornar-se-ia bem menor. O que é evidenciado pela redução dos valores de absorção de algumas amostras quando da fervura por 24h.

Os resultados explanados acima indicam que a corrosão da fase vítrea durante a fervura não aparenta ser muito severa. Todavia essas observações só podem ser ratificadas com um estudo da cinética de corrosão da fase vítrea, auxiliado pelo acompanhamento da evolução da área específica das amostras durante a fervura.

Tabela XI – Absorção de água após 2h e 24h de fervura

Amostras	2h (%)	24h (%)	Amostras	2h (%)	24h (%)
Cordeiro	11,60	12,99	Porto Velho A	10,11	9,77
Eliane	6,42	7,11	Porto Velho C	9,23	9,33
Elizabeth A	8,82	9,39	Samarsa	12,42	13,13
Elizabeth C	8,90	9,44	Santa Gertrudes	8,61	8,73
Escorial A	10,81	12,76	Santa Maria A	9,25	9,92
Escorial C	11,50	10,64	Santa Maria C	9,71	9,87
Ferreira	8,17	8,32	Sant'Ana	2,25	3,44
ICF	9,85	9,38	Smalt Color	8,79	9,22
Incefra	7,83	7,06	Tatui	7,87	8,30
Incesa	6,01	6,81	Terragres	5,27	5,90
Incopisos	8,54	8,86	Topazzio	7,37	8,72
Porto Rico	6,37	6,68			

#### 4.3 Resistência ao Gretamento

A Tabela XII apresenta os resultados obtidos com o ensaio de resistência ao gretamento, conforme norma NBR 13818. Foi verificado que sete amostras apresentaram trincas no vidro, após serem submetidas ao ensaio de autoclavagem. As amostras que gretaram apresentaram desde uma trinca em uma das peças a sistemas severos de trincas, tal como ilustra a Figura 37.

As amostras “Santa Maria C” e “Topázio” ao serem inspecionadas antes da requieima apresentaram todas as suas peças com gretamento, sendo assim descartadas do ensaio de resistência ao gretamento.

Tabela XII – Resultado do ensaio de resistência ao gretamento dos revestimentos cerâmicos estudados

<b>Marcas</b>	<b>Observações</b>	<b>Resultados</b>
Cordeiro	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Eliane	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Elizabeth A	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Elizabeth C	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Escurial A	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Escurial C	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Ferreira	Sistema de trincas	Apresentou gretamento
Iasa Terragrés	Sem presença de trincas	Sem gretamento
ICF	Trincas das extremidades para o centro	Apresentou gretamento
Incefra	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Incesa	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Incopisos	Sistema de trincas bem desenvolvido	Apresentou gretamento
Porto Rico	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Porto Velho A	Sistema de trincas bem desenvolvido	Apresentou gretamento
Porto Velho C	Sistema de trincas bem desenvolvido	Apresentou gretamento
Samarsa	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Sant'Ana	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Santa Gertrudez	Trinca em uma peça	Apresentou gretamento
Santa Maria A	Sistema de trincas muito finas	Apresentou gretamento
Santa Maria C*	Todas as peças apresentaram gretamento antes da requeima	
SmaltColor	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Tatui	Sem presença de trincas	Sem gretamento
Topazzio*	Todas as peças apresentaram gretamento antes da requeima	

\* Conforme a norma NBR 13818 as peças que apresentarem gretamento na inspeção antes da requeima não devem ser conduzidas ao ensaio de resistência ao gretamento

Ao se analisar os resultados observa-se que cerca de trinta por cento das amostras não apresentaram resistência ao gretamento (segundo ensaio da ABNT), valor esse que não levou em consideração o fato de duas amostras terem todas as suas peças com esmalte gretado. Se estas amostras forem incluídas na estatística, verifica-se que a porcentagem de peças que estão em desacordo com a normalização sobe para aproximadamente quarenta por cento. Esta

é uma situação absurda independentemente das peças serem de tipo A ou C, ou voltadas para o setor mais popular, já que todas as peças devem estar de acordo com a normalização independentemente do público a que se destinam.

Outro ponto interessante que deve ser ressaltado é o fato das amostras que não satisfizeram o ensaio de resistência ao gretamento não terem sua procedência detida a um estado ou região, havendo ocorrência de falhas em peças de vários estados do Nordeste mas também de peças oriundas do Sudeste. Todavia observa-se leve maioria de amostras que gretaram procedentes da região Nordeste, quando são levadas em consideração as amostras que apresentaram gretamento do vidrado mesmo antes do ensaio.

Não foi observada correlação entre a absorção de água das peças cerâmicas (conforme norma NBR 13818) e o gretamento (ou seu grau de severidade) o que evidencia a influência de outros fatores no gretamento das peças, tais como o estado de tensões dos vidrados, presença de defeitos que funcionem como concentradores de tensões e a interação vidrado-biscoito. No que se refere à composição química também não foi observada nenhum tipo de correlação.

Estes resultados levam a concluir que um adequado acordo dilatométrico vidrado-biscoito não foi conseguido durante a fabricação de grande quantidade das peças. E que o eventual gretamento que venha a ocorrer após utilização terá sua origem principal na falta desse acordo e não em alterações após fabricação que as peças experimentem (como a EPU).

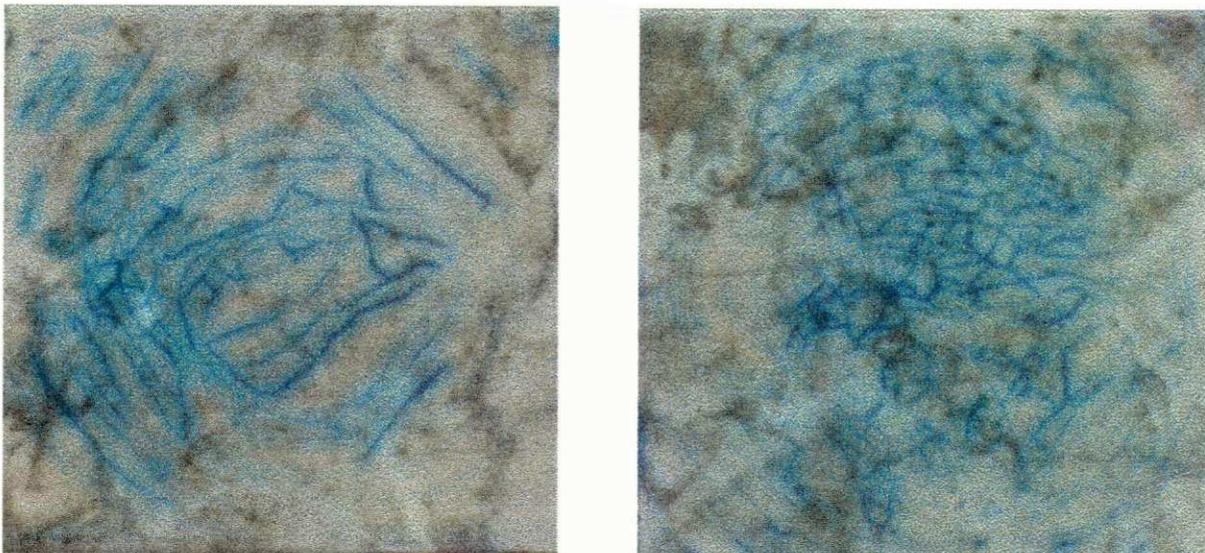


Figura 37 – Peças com gretamento após ensaio de autoclavagem

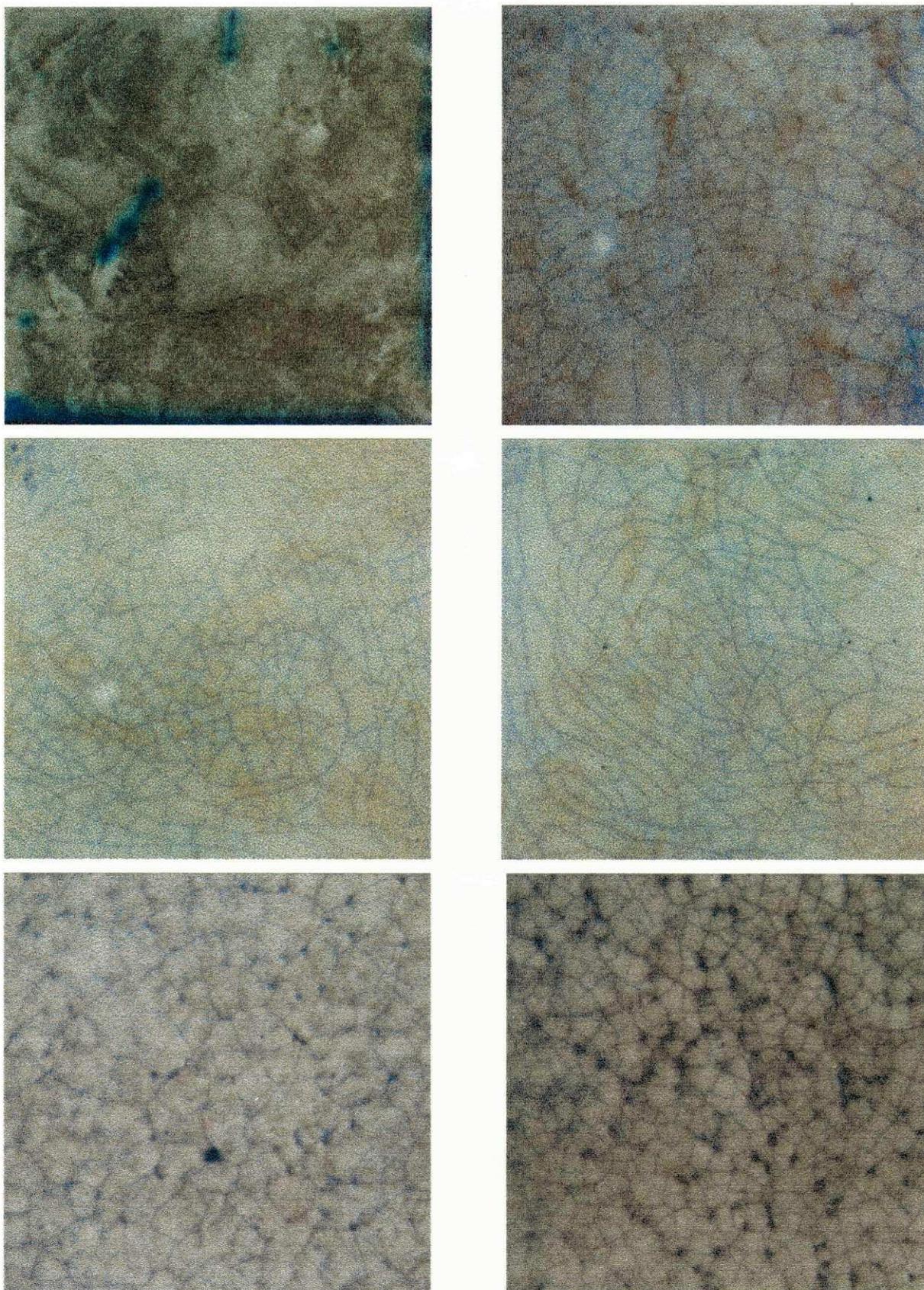


Figura 37 – Peças com gretamento após ensaio de autoclavagem (continuação)

#### 4.4 Expansão por Umidade (EPU)

A EPU foi determinada através da utilização de paquímetro, relógio comparador e dilatômetro, tal como já mencionado no capítulo de Materiais e Métodos. Assim, será feita inicialmente a exposição dos dados obtidos por cada método e em seguida uma análise comparativa de todos os dados.

As amostras “Santa Maria C” e “Topázio” ao serem inspecionadas antes da requieima apresentaram todas as suas peças com gretamento, todavia foram submetidas ao ensaio de determinação de EPU, apesar de que de acordo com a norma NBR 13818 as peças que apresentarem gretamento na inspeção antes do ensaio devem ser descartadas.

A Tabela XIII apresenta os resultados obtidos com o uso do paquímetro. Pode-se observar que os valores referentes à expansão “Atual” das amostras variaram de 0,01 a 0,08% e que os dados inerentes à expansão “Potencial” situaram-se entre 0,00 e 0,08%, com grande concentração dos resultados no intervalo de 0,01 a 0,04% em ambos os casos. A única amostra que apresentou expansão após fervura (potencial) superior ao valor limite aconselhado pela norma NBR 13818 (0,06%) foi a “Topazzio” que, de acordo com o paquímetro, expandiu 0,08%.

Com base na Tabela XIII verifica-se que a utilização do paquímetro gera valores com elevado desvio padrão, com ordens de grandeza que chegam a igualar-se aos valores médios determinados para a EPU (o que pode estar relacionado ao arranjo utilizado para medição, que conduziu a desvio nos valores). Observa-se também a presença de valores de desvio padrão iguais a zero, o que parece ser uma incoerência, mas que pode ser explicado pelo fato da resolução do paquímetro utilizado ser de apenas 0,01mm, que aparentemente é pequena para a medição das expansões, o que torna as medições insensíveis às variações devido a umidade gerando valores de zero para os desvios quando da realização dos arredondamentos. É importante ressaltar que a insensibilidade do paquímetro também é a responsável pela grande quantidade de valores de expansões iguais a 0,01%.

Comparando os resultados obtidos para a expansão “Atual” e a “Potencial” pode-se observar que grande quantidade das amostras apresentaram valores praticamente iguais para ambas e que uma proporção considerável apresentou valores de expansão “Potencial” inferior aos obtidos para a “Atual”. Estes fatos sugerem que pode estar ocorrendo falha nas medições, lixiviação dos corpos de prova durante a fervura (o que diminuiria suas dimensões e por conseguinte a EPU) ou que o ensaio de fervura não tem a severidade suficiente para conduzir

o material após fervura a um estado de EPU igual ou superior ao que ele possuía antes da requeima.

Tabela XIII – Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através de paquímetro

Amostras	Expansão por Umidade (%)				
	Atual	Potencial	Amostras	Atual	Potencial
Cordeiro	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	Porto Velho A	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Eliane	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	Porto Velho C	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Elizabeth A	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	Samarsa	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,00*
Elizabeth C	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	Santa Gertrudes	0,01 ± 0,00*	0,00 ± 0,00*
Escurial A	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	Santa Maria A	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Escurial C	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	Santa Maria C	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Ferreira	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	Sant’Ana	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01
ICF	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	Smalt Color	0,02 ± 0,00*	0,01 ± 0,01
Incefra	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	Tatui	0,05 ± 0,00*	0,05 ± 0,01
Incesa	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	Terragres	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01
Incopisos	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	Topazzio	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,02
Porto Rico	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01			

\* Valores de zero devido ao arredondamento

Analisando a EPU dos corpos de prova individuais observa-se que alguns valores foram negativos, evidenciando-se que provavelmente o que pode ocorrer é a lixiviação dos corpos pelas correntes de convecção da água, a semelhança do que ocorre com os refratários aos serem molhados e desgastados pelo metal líquido. Ressalte-se que os corpos de prova foram mantidos separados durante a fervura, eliminado-se assim a possibilidade de desgaste por atrito entre eles. Todavia em virtude da pequena resolução do paquímetro uma análise mais aprofundada torna-se dificultada, necessitando-se então de determinações em aparelho com maior resolução.

A Tabela XIV apresenta os resultados obtidos para a EPU determinada através de relógio comparador. Pode-se observar que os valores das expansões “Atual” e “Potencial” variaram de 0,006 a 0,099% e de 0,006 a 0,082% respectivamente. A semelhança do observado quando da utilização do paquímetro, grande maioria das amostras apresentaram

valores de expansão entre 0,010 e 0,040%, tanto no que se refere às expansões “Atual” como na “Potencial”. E que também, apenas a amostra “Topazzio” possuiu valor de expansão após fervura superior ao indicado pela NBR 13818 (0,06%), com o valor de 0,082%.

Observa-se que os valores dos desvios padrão apresentaram-se em uma faixa de variação de valores, em virtude do relógio possuir uma resolução (0,001mm) mais sensível as variações de dimensões devido a EPU. Todavia, tal como no caso do paquímetro, observa-se valores elevados de desvio, chegando a ser superiores às próprias expansões médias. Acredita-se que essa dispersão dos dados está fortemente relacionada a vibrações na bancada de análise, que possam ter vindo a provocar pequenas variações na calibração do relógio comparador, ao posicionamento dos corpos de prova no momento das medições (já que estes não possuem um esquadro perfeito de 90° o que é extremamente desejável para uma perfeita medição) e a possível lixiviação dos corpos de prova, que aumenta a dispersão dos valores.

Tabela XIV – Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através do relógio comparador

Expansão por Umidade (%)					
Amostras	Atual	Potencial	Amostras	Atual	Potencial
Cordeiro	0,011 ± 0,007	-0,001 ± 0,005	Porto Velho A	0,048 ± 0,008	0,016 ± 0,005
Eliane	0,008 ± 0,004	0,011 ± 0,010	Porto Velho C	0,030 ± 0,005	0,016 ± 0,016
Elizabeth A	0,008 ± 0,004	-0,003 ± 0,009	Samarsa	0,014 ± 0,011	0,007 ± 0,008
Elizabeth C	0,008 ± 0,008	-0,002 ± 0,005	Santa Gertrudes	0,010 ± 0,005	0,005 ± 0,007
Escurial A	0,022 ± 0,023	0,019 ± 0,026	Santa Maria A	0,032 ± 0,010	0,038 ± 0,007
Escurial C	0,016 ± 0,012	0,011 ± 0,019	Santa Maria C	0,010 ± 0,003	-0,001 ± 0,006
Ferreira	0,034 ± 0,020	0,023 ± 0,029	Sant'Ana	0,009 ± 0,005	-0,006 ± 0,004
ICF	0,017 ± 0,012	0,004 ± 0,032	Smalt Color	0,004 ± 0,002	0,006 ± 0,003
Incefra	0,028 ± 0,014	0,041 ± 0,020	Tatui	0,030 ± 0,010	0,039 ± 0,011
Incesa	0,023 ± 0,021	0,009 ± 0,032	Terragres	0,006 ± 0,005	0,007 ± 0,007
Incopisos	0,030 ± 0,015	0,035 ± 0,019	Topazzio	0,099 ± 0,013	0,082 ± 0,009
Porto Rico	0,020 ± 0,007	0,009 ± 0,007			

Comparando os resultados obtidos para a expansão “Atual” e a “Potencial”, através do relógio, observa-se que grande quantidade das amostras apresentaram valores de EPU “Potencial” inferiores aos obtidos para a EPU “Atual”, chegando-se a atingir valores de expansão “Potencial” negativos, o que reforça a hipótese de lixiviação. A fim de analisar essa

questão a Tabela XV apresenta os valores das EPU's "Potencial" e "Atual" dos corpos de provas de algumas amostras.

Com base na Tabela XV verifica-se que há grande quantidade de corpos de prova com valores negativos para a expansão "Potencial", em todas as três amostras, ressaltando-se que as amostras foram medidas em períodos diferentes e por conseguinte com calibrações distintas do relógio, o que descarta a possibilidade dos valores negativos serem devido a erros no equipamento ou falhas de execução.

Cofirmando essa análise a Tabela XVI apresenta as expansões "Atual" e "Potencial" dos corpos de prova de algumas outras amostras, que foram ensaiadas em conjunto com as amostras que apresentaram valores de EPU "Potencial" negativos. Com base nas Tabelas XV e XVI observa-se que a lixiviação realmente é um fator de influência nos resultados de determinação da expansão após fervura.

Tabela XV – Expansão por umidade dos corpos de prova de amostras que se apresentaram mais intensamente afetadas pela lixiviação

Cordeiro		Incesa		Santa Maria A	
Atual (%)	Potencial (%)	Atual (%)	Potencial (%)	Atual (%)	Potencial (%)
0,020	-0,005	0,005	-0,002	0,010	-0,004
0,008	0,006	0,010	0,009	0,011	-0,004
0,010	-0,004	0,037	0,004	0,011	-0,002
0,006	-0,006	0,013	0,022	0,011	0,009
0,016	0,001	0,015	-0,012	0,008	-0,003
0,011	0,009	0,014	0,002	0,014	-0,002
0,002	-0,004	0,024	-0,006	0,009	-0,002
0,004	0,001	0,018	-0,048	0,012	0,002
0,024	-0,007	0,066	0,077	0,012	-0,001
0,021	-0,001	0,060	0,068	0,009	-0,007
0,014	-0,007	0,003	0,005	0,005	-0,001
0,007	0,003	0,004	-0,002	0,013	-0,010
0,002	0,002	*	*	0,013	-0,005
0,013	-0,005	*	*	0,007	0,012
0,004	0,002	*	*	*	*

\* As EPU's de alguns corpos de prova foram descartadas em virtude da análise estatística dos dados

É interessante ressaltar que a lixiviação é um efeito que se faz mais pronunciado em métodos de medida que levam em consideração menores áreas de contato na execução das medições, tal como o que ocorre com o relógio comparador em comparação com o paquímetro, já que a lixiviação não provoca uma "erosão" uniforme na superfície do corpo de

prova, e sim pontos na superfície mais lixiviados que outros. Exemplo disso são valores negativos de EPU “Potencial” (média) de algumas amostras obtidos através do relógio que não são observados quando da utilização do paquímetro.

No início da discussão sobre a possibilidade de influência da lixiviação no ensaio, também foi levantada outra hipótese, a do fato da fervura não ser um ensaio muito severo, que também pode ser responsável pelas EPU “Potencial” aquém da EPU “Atual”. Todavia com o efeito da lixiviação em grande parte dos corpos de prova há o mascaramento desse efeito, dificultando sua distinção e até mesmo sua evidênciação. Todavia essa hipótese pode ser melhor analisada através de ensaio de dilatométrica, por ser uma metodologia que não é influenciada pela lixiviação.

Tabela XVI – Expansão por umidade dos corpos de prova de amostras que se apresentaram pouco afetadas pela lixiviação

Incefra		Santa Getrudes		Tatuí	
Atual (%)	Potencial (%)	Atual (%)	Potencial (%)	Atual (%)	Potencial (%)
0,041	0,087	0,029	0,036	0,032	0,039
0,017	0,029	0,057	0,055	0,036	0,040
0,024	0,027	0,035	0,037	0,024	0,033
0,012	0,016	0,030	0,041	0,010	0,015
0,002	0,027	0,036	0,041	0,032	0,040
0,025	0,033	0,036	0,044	0,050	0,056
0,028	0,052	0,024	0,036	0,031	0,038
0,042	0,067	0,034	0,028	0,029	0,050
0,026	0,059	0,009	0,041	0,031	0,044
0,024	0,028	0,024	0,034	*	*
0,048	0,053	0,029	0,031	*	*
0,026	0,025	0,033	0,036	*	*
0,057	0,032	0,034	0,040	*	*
0,028	0,049	*	*	*	*
0,023	0,028	*	*	*	*

\* As EPU de alguns corpos de prova foram descartadas em virtude da análise estatística dos dados

Nos ensaios de dilatométrica foram construídas as curvas de dilatométrica das amostras, com o acompanhamento não só do aquecimento mas também do resfriamento, sendo obtida a EPU das amostras pela diferença de dimensão das amostras na temperatura de início de ensaio. A Figura 38 apresenta algumas dessas curvas, que ilustram o comportamento geral observado. De acordo com os resultados obtidos foi construída a Tabela XVII que apresenta os valores das expansões “Atual” e “Potencial” determinadas por dilatométrica.

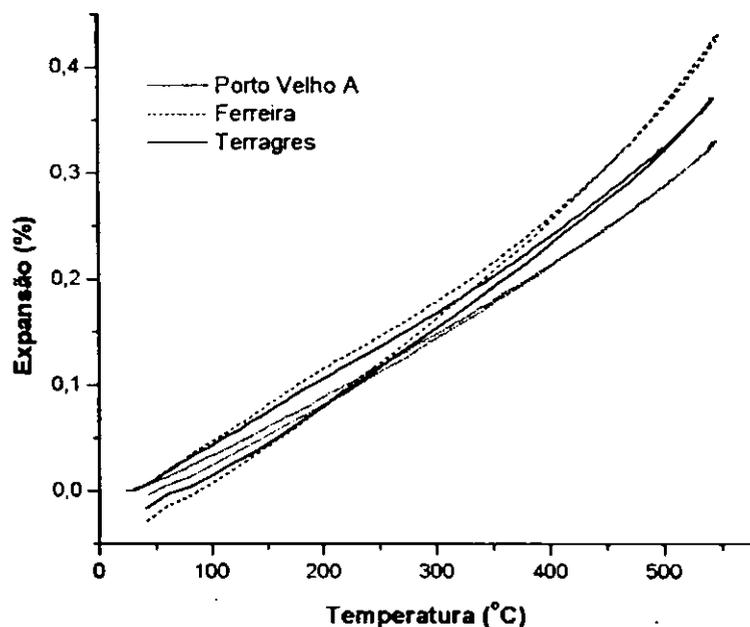


Figura 38 – Curvas de dilatométrica para determinação da EPU “Atual”

Com base na Tabela XVII observa-se que os valores da EPU “Atual” e “Potencial” variaram entre 0,004 e 0,095% e 0,004 e 0,096% respectivamente, havendo grande concentração de dados entre 0,010 e 0,040%, tanto na expansão “Atual” como na “Potencial”. Verifica-se também que apenas a amostra “Topazzio” apresentou valor de EPU “Potencial” superior ao limite recomendado pela NBR 13818 (0,06%), com valor de 0,096%. Pode-se constatar que os dados obtidos pela dilatométrica foram bem semelhantes aos obtidos com o relógio, apesar do grande desvio padrão apresentado pela maioria das determinações obtidas com o relógio, principalmente no que se refere a EPU “Atual”. A Figura 39 apresenta os resultados obtidos por dilatométrica e pelo relógio para a EPU “Atual”.

Os resultados das determinações com paquímetro e relógio comparador evidenciaram que a lixiviação era um fator que influenciava significativamente a determinação da EPU (Potencial) de algumas amostras e que a possibilidade de analisar se o ensaio de fervura conduzia o corpo a um estado além daquele em que se encontrava antes da requeima era dificultada. Os resultados da dilatométrica permitem que se analise mais claramente a questão, observando-se que realmente algumas amostras após fervura apresentaram valores de EPU “Potencial” apenas iguais ou ligeiramente inferiores aos valores da EPU “Atual”. O que permite salientar que aparentemente o ensaio de fervura não impõe às peças condições muito severas de expansão.

Tabela XVII– Expansão por umidade “Atual” e “Potencial” determinada através da dilatometria

Expansão por Umidade (%)					
Amostras	Atual	Potencial	Amostras	Atual	Potencial
Cordeiro	0,013	0,015	Porto Velho A	0,030	0,033
Eliane	0,004	0,013	Porto Velho C	0,027	0,031
Elizabeth A	0,010	0,010	Samarsa	0,012	0,012
Elizabeth C	0,009	0,004	Santa Gertrudes	0,011	0,008
Escurial A	0,011	0,018	Santa Maria A	0,032	0,043
Escurial C	0,019	0,012	Santa Maria C	0,006	0,006
Ferreira	0,044	0,045	Sant'Ana	0,011	0,007
ICF	0,014	0,011	Smalt Color	0,013	0,017
Incefra	0,029	0,040	Tatui	0,046	0,047
Incesa	0,015	0,014	Terragres	0,010	0,011
Incopisos	0,023	0,022	Topazzio	0,095	0,096
Porto Rico	0,013	0,007			

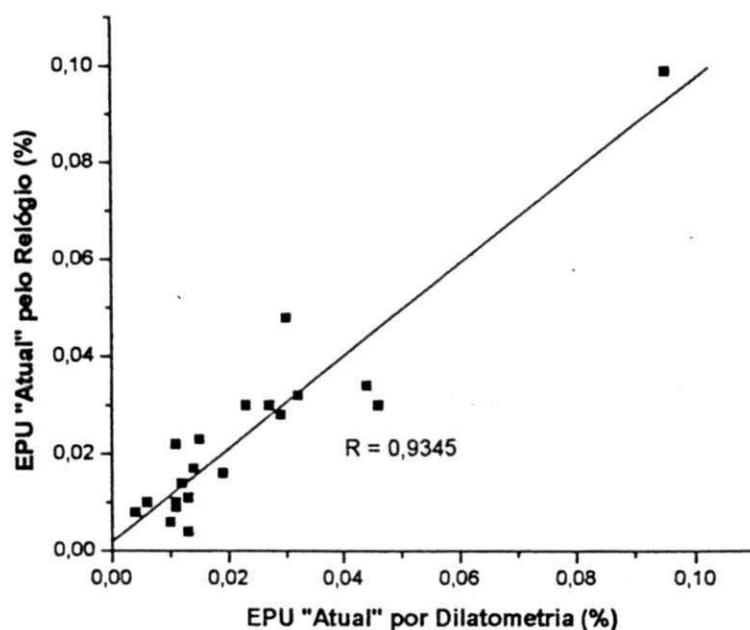


Figura 39 – EPU “Atual” obtida por dilatometria e pelo relógio comparador

Com base no exposto acima, pode-se ressaltar que a “não severidade” do ensaio de fervura implica em pontos positivos e negativos, no primeiro aspecto tem-se que o fato da expansão “Potencial” ser semelhante a “Atual” é indicativo que o ensaio de fervura não conduz a valores não realistas, como muitas vezes é criticado o ensaio de autoclavagem. No entanto a determinação de expansões “Potencial” muito próximas ou até inferiores a “Atual” pode ser inadequada, já que o corpo durante sua vida útil pode expandir-se e então a estimativa passa a ser não realista, no sentido de subestimar a expansão. A suposição das placas expandirem muito mais durante sua vida útil (bem mais que a EPU “Atual”), é bem pequena devido o comportamento logarítmico da EPU, todavia não se sabe a que condições serão submetidas as peças e por quanto tempo, o que evidencia que deve-se ter sempre em mente que o corpo pode expandir.

Comparativamente pode-se observar que o ensaio de dilatométrica possui grande vantagem sobre o paquímetro (com resolução de 0,01mm), quando se trabalha com materiais com expansões não muito maiores que 0,03% como é o caso das placas para revestimento estudadas, por possibilitar uma maior sensibilidade às variações dimensionais. Já frente ao relógio comparador a dilatométrica está livre da influência da lixiviação, o que permite que os dados sejam analisados bem mais claramente, havendo além disso, uma maior facilidade na execução do ensaio.

O ensaio de dilatométrica pode, todavia, ser influenciado pela presença de quartzo livre no material e pela temperatura de queima, já que pode haver expansões irreversíveis durante os ciclos de queima, em virtude da formação de microtrincas quando do “descolamento” das partículas de quartzo da matriz vítrea provocado pela inversão  $\alpha \leftrightarrow \beta$  do quartzo. Essas expansões fazem-se evidentes na dilatométrica pelo caminho percorrido pelo segmento da curva correspondente ao resfriamento. Se tal segmento se mantiver abaixo do segmento referente ao aquecimento é sinal que não há o “descolamento”, caso contrário haverá indicações da possibilidade da formação das microtrincas, havendo assim interferência nas determinações de EPU.

Algumas amostras já na sua primeira requeima (determinação da EPU “Atual”) apresentaram um “loop” nas suas curvas de dilatométrica, quando da passagem do aquecimento para o resfriamento, o que foi indicativo da possibilidade do “descolamento” do quartzo. No que se refere à segunda requeima (determinação da EPU “Potencial”) foi verificado que praticamente todas as amostras apresentaram curvas de dilatométrica com esse comportamento. É importante ressaltar que a temperatura de queima utilizada foi a ditada na norma NBR 13818, 550°C, que teoricamente evita a inversão do quartzo (573°C). Todavia as

amostras permaneceram a 550°C por 2h o que pode ter induzido a transformação  $\alpha \leftrightarrow \beta$  de alguma quantidade de quartzo.

A Figura 40 ilustra esse comportamento em algumas curvas referentes a requieima para determinação da EPU “Potencial”. Esse comportamento de “histerese” de queima observado na dilatométrica vem de encontro às indicações de elevadas quantidades de sílica, observadas na Análise Química, com forte possibilidade de se tratar em grande parte de quartzo livre. Esse fato só poderia ser confirmado pela análise mineralógica (DRX) das amostras.

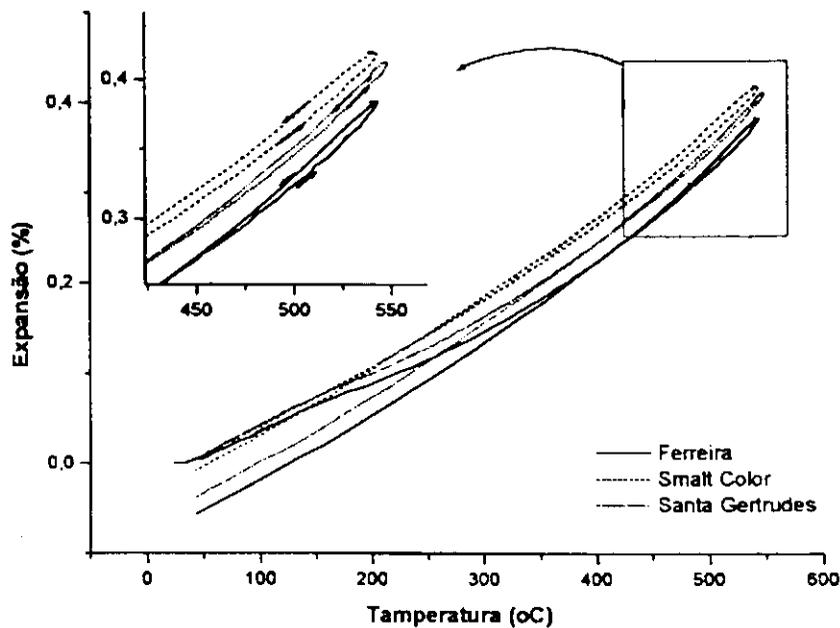


Figura 40 – Curvas de dilatométrica para determinação da EPU “Potencial”

Sem dúvida alguma esse comportamento apresentado pela grande maioria das amostras quando do resfriamento, influencia as determinações da EPU, todavia a quantificação de sua influência passa a ser uma questão muito mais complexa, sendo apenas evidente que a intensidade dessa “histerese” está fortemente relacionada com a textura das partículas de quartzo presentes nas amostras.

Com base no exposto acima, pode-se indagar se os dados de EPU referentes à dilatométrica são realmente confiáveis. Todavia baseando-se nos fatos que, a temperatura de inversão do quartzo não foi ultrapassada, que o “loop” observado nas curvas de dilatométrica foi em geral pequeno e que o fator “lixiviação” não influencia a dilatométrica tal como o faz com as determinações através do relógio e paquímetro e que os dados oriundos do relógio

comparador possuem elevados desvio padrão, pode-se considerar os valores obtidos com a dilatometria os mais indicados para utilização. A Tabela XVIII resume os resultados obtidos, com o paquímetro, relógio e dilatômetro.

#### EPU e o Gretamento das Amostras

Após o ensaio de fervura para determinação da EPU “Potencial” foi verificado se as peças gretaram com a fervura. A Tabela XIX apresenta as amostras que gretaram após fervura e suas respectivas EPU “Potencial”, determinadas por dilatometria e absorções de água (de acordo com a NBR 13818).

Tabela XIX – Amostras que gretaram após fervura e respectivas EPU “Potencial” e absorções de água

Amostras	EPU (%)	Absorção (%)	Amostras	EPU (%)	Absorção (%)
Escurial A	0,018	10,81	Porto Velho A	0,033	10,11
ICF	0,011	9,85	Porto Velho C	0,031	9,23
Incopisos	0,022	8,54	Santa Maria A	0,006	9,25

Como mostra a Tabela XIX apenas seis amostras apresentaram gretamento após o ensaio de fervura. E que, comparativamente ao ensaio de resistência ao gretamento, utilizando autoclavagem, menos amostras gretaram, o que está de acordo com o esperado, já que acredita-se que o ensaio de fervura tem menor severidade que a autoclavagem. Interessante ressaltar que as amostras que gretaram com a fervura também gretaram com a autoclavagem, a exceção da amostra “Escurial A”, não sendo observada uma explicação plausível para o fato, aparentemente incoerente.

No que se refere às possíveis relações entre a absorção de água e a EPU com o gretamento após fervura, não foi observada relação tanto no âmbito da absorção como da expansão, já que materiais que possuíram maiores absorções e/ou EPU não gretaram após fervura. Assim confirma-se que a resistência ao gretamento é afetada por outros fatores além da própria absorção ou EPU, notadamente o estado de tensões do vidrado e da interação vidrado-biscoito.

Tabela XVIII – Resultados da EPU “Atual” e “Potencial” através do Paquímetro, Relógio Comparador e Dilatômetro

Amostras	Paquímetro		Relógio Comparador		Dilatômetro	
	EPU Atual	EPU Potencial	EPU Atual	EPU Potencial	EPU Atual	EPU Potencial
Cordeiro	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,011 ± 0,007	-0,001 ± 0,005	0,013	0,015
Eliane	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	0,008 ± 0,004	0,011 ± 0,010	0,004	0,013
Elizabeth A	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,008 ± 0,004	-0,003 ± 0,009	0,010	0,010
Elizabeth C	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,008 ± 0,008	-0,002 ± 0,005	0,009	0,004
Escurial A	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,022 ± 0,023	0,019 ± 0,026	0,011	0,018
Escurial C	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	0,016 ± 0,012	0,011 ± 0,019	0,019	0,012
Ferreira	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,034 ± 0,020	0,023 ± 0,029	0,044	0,045
Grifoneira	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,017 ± 0,012	0,004 ± 0,032	0,014	0,011
Incefra	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,028 ± 0,014	0,041 ± 0,020	0,029	0,040
Incesa	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,023 ± 0,021	0,009 ± 0,032	0,015	0,014
Incopisos	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,030 ± 0,015	0,035 ± 0,019	0,023	0,022
Porto Rico	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,020 ± 0,007	0,009 ± 0,007	0,013	0,007
Porto Velho A	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,048 ± 0,008	0,016 ± 0,005	0,030	0,033
Porto Velho C	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,030 ± 0,005	0,016 ± 0,016	0,027	0,031
Samarãsa	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,00*	0,014 ± 0,011	0,007 ± 0,008	0,012	0,012
Sant'Ana	0,01 ± 0,00*	0,00 ± 0,00*	0,010 ± 0,005	0,005 ± 0,007	0,011	0,008
Santa Gertrudes	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,032 ± 0,010	0,038 ± 0,007	0,032	0,043
Santa Maria A	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,010 ± 0,003	-0,001 ± 0,006	0,006	0,006
Santa Maria C	0,01 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	0,009 ± 0,005	-0,006 ± 0,004	0,011	0,007
Sinal Color	0,02 ± 0,00*	0,01 ± 0,01	0,004 ± 0,002	0,006 ± 0,003	0,013	0,017
Statuí	0,05 ± 0,00*	0,05 ± 0,01	0,030 ± 0,010	0,039 ± 0,011	0,046	0,047
Tetragrés	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,006 ± 0,005	0,007 ± 0,007	0,010	0,011
Tropazzio	0,08 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,099 ± 0,013	0,082 ± 0,009	0,095	0,096

Valores de zero devido ao arredondamento

### **EPU e a Composição Química das Amostras**

São observadas na literatura várias relações entre a EPU e a composição química dos corpos cerâmicos, sendo as mais conhecidas as evidenciadas por Young and Brownell (1959) que indicam uma relação linear crescente entre a EPU e a razão (Óxido de Sódio + Óxido de Potássio)/Alumina e outra decrescente com relação a razão Alumina/Silica.

No presente trabalho foi pesquisada uma possível relação entre a EPU e a composição química das amostras estudadas, tanto no que se refere as razões Alumina/Silica e Óxidos Alcalinos/Alumina, como no que tange as quantidades de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos isoladamente e as quantidades de fundentes (somatório da quantidade de fundentes). Com base nos gráficos obtidos não foram observadas correlações entre a EPU e a composição química, havendo grande dispersão dos dados. Acredita-se que isso está relacionado às características peculiares de queima de cada amostra, as quais não são conhecidas e ao fato de se trabalhar com composições químicas muito semelhantes o que dificulta a análise de possíveis tendências.

Caso fossem conhecidos todos os ciclos de queima, poder-se-ia tanto agrupar as amostras de acordo com as temperaturas de queima, tendo assim grandes possibilidades de obter-se correlações entre a EPU e a composição, bem como analisar a influência da temperatura e tempo de queima sobre a EPU das placas cerâmicas para revestimento estudadas.

### **EPU e a Absorção de Água das Amostras**

No que se refere à relação entre a EPU e a absorção de água, faz-se necessário que se abra um parêntese na discussão, a fim de se analisar alguns pontos quanto a absorção de água. Foi determinada a absorção após 2h (conforme norma NBR13818) e após 24h (segundo a metodologia descrita na NBR. 13818, todavia com fervura por 24h), tal como indicado no capítulo de Materiais e Métodos, apresentado anteriormente. O ensaio de determinação da absorção após 2h de fervura levou em consideração um maior número de corpos de prova que o ensaio com fervura por 24h. Em virtude do reduzido número de corpos de prova utilizados no ensaio com 24h de fervura não foi determinado o desvio padrão dos valores médios, diferentemente do ocorrido no ensaio com fervura por 2h. Ademais os valores das absorções após 2h e 24h de fervura são bastante semelhantes, salvo duas exceções, as amostras "Sant'Ana" e "Topazzio". Assim, foi considerado mais adequado a utilização da absorção após 2h na tentativa de correlação com a EPU.

De acordo com os valores de EPU "Potencial", determinados por dilatométrica e da absorção de água após 2h de fervura, foi construída a Tabela XX, que está ilustrada graficamente na Figura 41.

Com base na Figura 41 observa-se que se pode agrupar as amostras em três grupos, dois deles apresentando relação decrescente entre a absorção e a EPU e o terceiro evidenciando uma relação crescente. As tendências apresentadas na Figura 41 estão de acordo com resultados descritos na literatura, notadamente os referidos por Cole (1962a). Esse comportamento é facilmente explicável pelas curvas de EPU em função da temperatura de queima, havendo ainda uma maior facilidade se nessas curvas houver indicação quanto ao desenvolvimento da porosidade (ou área específica) dos corpos em função da temperatura de queima.

Tabela XX – Valores de absorção de água após 2h de fervura e EPU "Potencial" obtida por dilatométrica

Amostras	Absorção (%)	EPU (%)	Amostras	Absorção (%)	EPU (%)
Cordeiro	11,60	0,015	Porto Velho A	10,11	0,033
Eliane	6,42	0,013	Porto Velho C	9,23	0,031
Elizabeth A	8,82	0,010	Samarsa	12,42	0,012
Elizabeth C	8,90	0,004	Santa Gertrudes	8,61	0,008
Escurial A	10,81	0,018	Santa Maria A	9,25	0,043
Escurial C	11,50	0,012	Santa Maria C	9,71	0,006
Ferreira	8,17	0,045	Sant'Ana	2,24	0,007
ICF	9,85	0,011	Smalt Color	8,79	0,017
Incefra	7,83	0,040	Tatui	7,83	0,047
Incesa	6,01	0,014	Terragres	5,27	0,011
Incopisos	8,54	0,022	Topazzio	7,37	0,096
Porto Rico	6,37	0,007			

De forma geral pode-se dizer que as curvas presentes na Figura 41 ilustram o seguinte comportamento: com a queima em baixas temperaturas, o material apresenta-se altamente poroso (o que implica alta absorção) todavia sem a presença de fases amorfas (que conduzem a elevadas EPU's), sendo este estado referente à zona I das seqüências 1 e 2; com o aumento da temperatura de queima há o desenvolvimento de fases vítreas que diminuem a porosidade (e a absorção), ocorrendo no entanto um aumento gradual da EPU, já que as fases vítreas são

De acordo com os valores de EPU "Potencial", determinados por dilatométria e da absorção de água após 2h de fervura, foi construída a Tabela XX, que está ilustrada graficamente na Figura 41.

Com base na Figura 41 observa-se que se pode agrupar as amostras em três grupos, dois deles apresentando relação decrescente entre a absorção e a EPU e o terceiro evidenciando uma relação crescente. As tendências apresentadas na Figura 41 estão de acordo com resultados descritos na literatura, notadamente os referidos por Cole (1962a). Esse comportamento é facilmente explicável pelas curvas de EPU em função da temperatura de queima, havendo ainda uma maior facilidade se nessas curvas houver indicação quanto ao desenvolvimento da porosidade (ou área específica) dos corpos em função da temperatura de queima.

Tabela XX – Valores de absorção de água após 2h de fervura e EPU "Potencial" obtida por dilatométria

Amostras	Absorção (%)	EPU (%)	Amostras	Absorção (%)	EPU (%)
Cordeiro	11,60	0,015	Porto Velho A	10,11	0,033
Eliane	6,42	0,013	Porto Velho C	9,23	0,031
Elizabeth A	8,82	0,010	Samarsa	12,42	0,012
Elizabeth C	8,90	0,004	Santa Gertrudes	8,61	0,008
Escurial A	10,81	0,018	Santa Maria A	9,25	0,043
Escurial C	11,50	0,012	Santa Maria C	9,71	0,006
Ferreira	8,17	0,045	Sant'Ana	2,24	0,007
ICF	9,85	0,011	Smalt Color	8,79	0,017
Incefra	7,83	0,040	Tatuí	7,83	0,047
Incesa	6,01	0,014	Terragres	5,27	0,011
Incopisos	8,54	0,022	Topazzio	7,37	0,096
Porto Rico	6,37	0,007			

De forma geral pode-se dizer que as curvas presentes na Figura 41 ilustram o seguinte comportamento: com a queima em baixas temperaturas, o material apresenta-se altamente poroso (o que implica alta absorção) todavia sem a presença de fases amorfas (que conduzem a elevadas EPU's), sendo este estado referente à zona I das seqüências 1 e 2; com o aumento da temperatura de queima há o desenvolvimento de fases vítreas que diminuem a porosidade (e a absorção), ocorrendo no entanto um aumento gradual da EPU, já que as fases vítreas são

mais susceptíveis à EPU que as fases cristalinas, zona II das seqüências 1 e 2; continuando o aumento da temperatura, se atingiria um máximo de EPU, relacionado a formação de fases amorfas, oriundas de transformações nas fases presentes no corpo cerâmico, não podendo ser indicado esta zona nos gráficos da Figura 41.

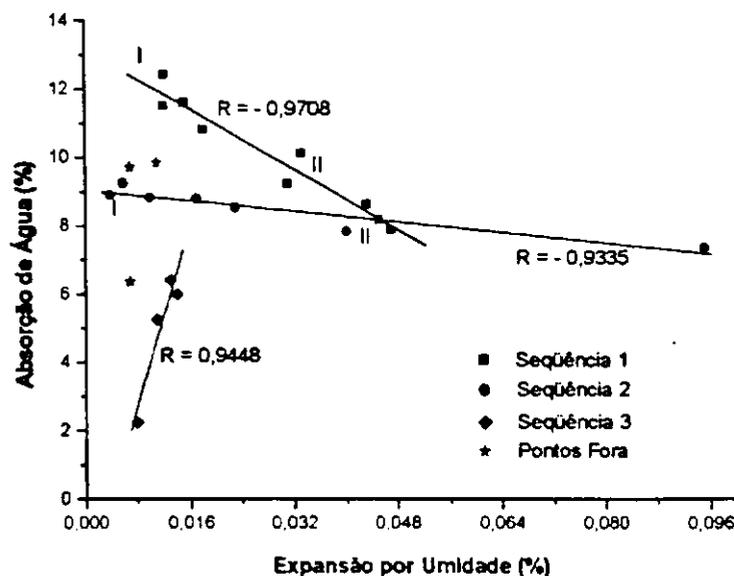


Figura 41 – Absorção de água versus EPU “Potencial”

A partir dessa temperatura onde ocorre um máximo de EPU, tende a haver o decréscimo da EPU com o aumento da temperatura de queima, em virtude da reação das fases amorfas, transformando-se em cristalinas, bem como da cristalização de fases vítreas também presentes, havendo simultaneamente uma diminuição da absorção de água em virtude de uma maior consolidação do corpo, com uma porosidade cada vez menor. Este comportamento é ilustrado pela seqüência 3 onde se pode observar essa diminuição conjunta (proporcionalidade conjunta) de EPU e absorção.

Assim pode-se inferir que as amostras que compõem as seqüências 1 e 2 possuíram ciclos de queima semelhantes, no que se refere ao fato de não terem atingido temperaturas ou tempos de maturação adequados para a formação de uma estrutura bem consolidada, sendo provavelmente formadas por grande quantidade de fases vítreas e amorfas. Enquanto que a seqüência 3 provavelmente se refere a amostras que foram queimadas em temperaturas que possibilitaram, comparativamente as demais seqüências, estados de consolidação das estruturas bem mais acentuados. Esse fato vem de encontro ao fato das amostras que

compõem a seqüência 3 serem basicamente (três amostras) de peças com base branca, que são em geral materiais queimados em temperaturas mais elevadas do que as de base vermelha e com ciclos de queima mais lentos.

Pode-se dizer que a existência de mais de uma tendência decrescente e a presença de amostras (pontos no gráfico) que não se enquadraram em nenhuma das seqüências, é devida às peculiaridades composicionais e de queima de cada amostra, que permitem agrupar algumas em função de características semelhantes, mas que também preservam as particularidades de cada peça cerâmica, gerando amostras que aparentemente não se agrupam (no que se refere às características aqui analisadas) nas tendências observadas.

### **EPU e Diagrama de Fases**

A EPU está diretamente relacionada às fases formadas durante a queima e suas quantidades após arrefecimento. Os diagramas de fases, mesmo trabalhando com relações de equilíbrio, fornecem uma série de informações que facilitam a interpretação e entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a queima de corpos cerâmicos. Assim levando-se em conta as particularidades de queima dos corpos e suas composições químicas pode-se utilizar os diagramas de fase para se ter uma melhor visão do comportamento da EPU frente à composição química dos corpos e dos tipos de fases formadas.

As composições químicas dos materiais estudados, já discutidas em seção anterior, evidenciam que são compostos basicamente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tendo como fundentes o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Então a análise por diagramas de fases deve-se basear em diagramas que envolvam  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e um terceiro componente (as análises detiveram-se em diagramas ternários). Analisando o terceiro componente como sendo o óxido de ferro, seja na sua forma reduzida ou oxidada, observa-se que os eutéticos, referentes aos triângulos de compatibilidade a que pertencem as composições, estão em torno ou acima dos  $1200^\circ\text{C}$ . Já ao analisar o terceiro componente como sendo o  $\text{K}_2\text{O}$  ou o  $\text{Na}_2\text{O}$ , verifica-se que os eutéticos, referentes aos triângulos de compatibilidade a que pertencem as composições, situaram-se em torno de  $985$  e  $1050^\circ\text{C}$  respectivamente.

Sendo os materiais estudados, revestimentos cerâmicos que em geral são queimados entre  $1100$  e  $1200^\circ\text{C}$ , torna-se mais adequado utilizar como terceiro componente ou o  $\text{K}_2\text{O}$  ou o  $\text{Na}_2\text{O}$ . Partindo desse ponto tem-se a necessidade de se analisar qual dos diagramas (qual dos óxidos) utilizar, já que, mesmo sendo diagramas semelhantes possuem particularidades que podem conduzir a resultados distintos. Sabendo que ao se fazer uma formulação de compostos (matéria primas), esta terá como eutético uma temperatura inferior as dos eutéticos

iniciais. Evidenciando-se ser mais indicado utilizar então o diagrama com o menor eutético, na região onde se localizam as composições estudadas, que é o diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ .

Com base no exposto acima foi feita a redução das composições químicas para uma base ternária,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ , e marcado no diagrama as localizações de cada amostra. A Figura 42 ilustra a região do diagrama em que as composições se localizaram. Todavia ao se analisar a redução a base ternária, observa-se que algumas amostras apresentaram teores elevados de  $\text{Na}_2\text{O}$ , relativamente as quantidades de  $\text{K}_2\text{O}$ , chegando a atingir valores superiores aos do  $\text{K}_2\text{O}$ .

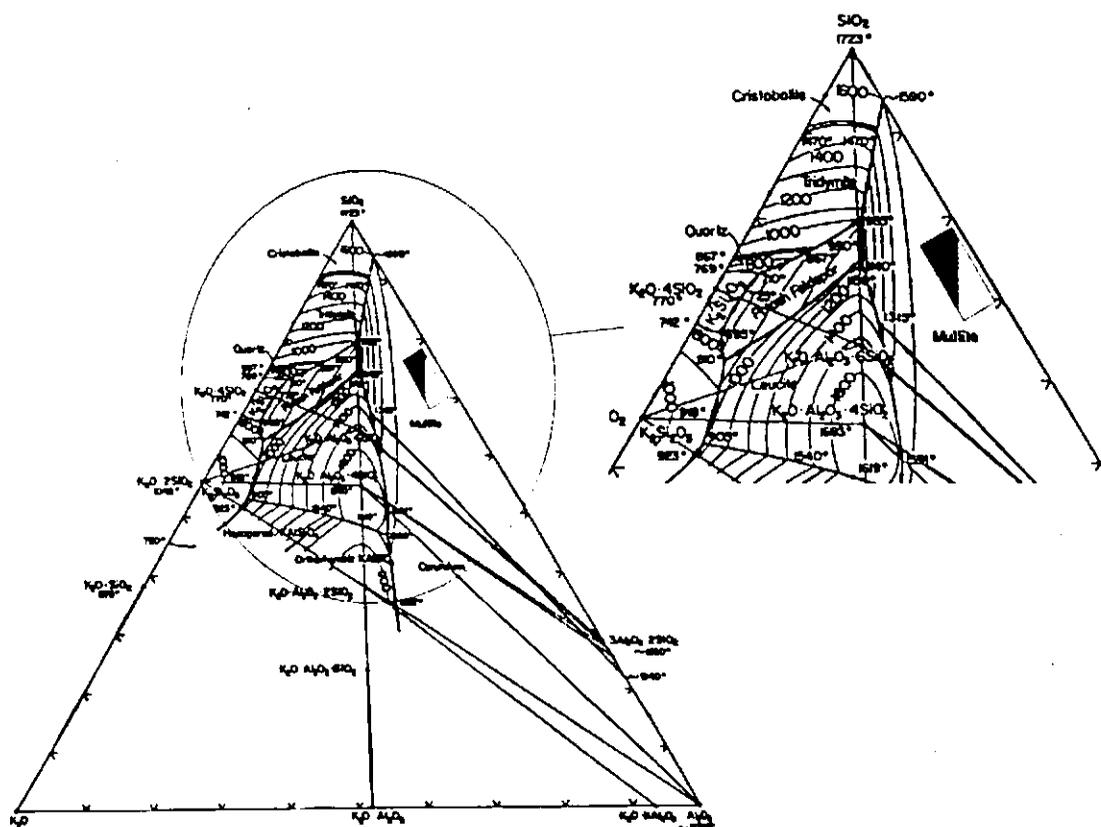


Figura 42 – Diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  e a região em que as composições das amostras se localizaram

A utilização apenas dos teores de  $\text{K}_2\text{O}$  como terceiro componente, poderia assim, conduzir a discrepâncias nos dados finais, principalmente nas amostras com grande quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ . A fim de minimizar os possíveis erros foi feita a análise das composições tentando levar em consideração os efeitos dos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Para isso a quantidade do terceiro componente foi considerada como a soma do  $\text{Na}_2\text{O}$  e do  $\text{K}_2\text{O}$ , sendo mantido o mesmo diagrama de fases. A região do diagrama correspondente aos novos teores do terceiro componente é semelhante a já ilustrada na Figura 42.

Com base no diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  foi realizada a estimativa de fase vítrea presente nas amostras. Levou-se em consideração que se tratam de materiais com curto ciclo de queima, assumindo-se assim, que a quantidade de fase líquida formada na queima manter-se-á em forma vítrea após o resfriamento rápido. É importante ressaltar que sabe-se que parte da fase líquida formada durante a queima poderá cristalizar, todavia como se pretende fazer apenas uma aproximação do comportamento real das amostras, foi utilizada a hipótese simplificadora de fase líquida transformar-se em fase vítrea.

Nesse sentido outro ponto que merece atenção é qual temperatura deve ser utilizada a fim de se fazer a estimativa da quantidade de fase líquida formada durante a queima, já que não se tem informações sobre os ciclos de queima das amostras. Como os revestimentos cerâmicos são em geral queimados entre 1100 e 1200°C em ciclos em torno de 30 minutos, foi escolhida a temperatura de 1100°C para se fazer a estimativa, com o intuito de não superestimar a quantidade de fase vítrea.

Considerando a discussão anterior foi construída a Tabela XXI que apresenta a quantidade estimada de fase vítrea presente nas amostras, levando em consideração apenas os teores de  $\text{K}_2\text{O}$  e os teores somados de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ . A referida tabela contém também a EPU "Potencial" determinada por dilatométrica e a absorção de água após fervura por 2h.

Também foi feita uma análise buscando considerar o efeito fundente do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas composições. Nesta análise o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi somado aos teores de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , sendo utilizado o diagrama  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  e a mesma temperatura de queima, 1100°C. Todavia observou-se que as quantidades estimadas de fase vítrea atingiam valores muito altos, chegando a porcentagens da ordem de 75%, que aparentemente superestimam as quantidades de fases vitreas presentes nas amostras. Assim, esses dados não foram considerados na presente análise.

Com base na Tabela XXI foi construída a Figura 43 que ilustra o comportamento da absorção de água das amostras frente a quantidade estimada de fase vítrea. Na Figura 43 foi levada em consideração a quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ , todavia foi observado um comportamento semelhante ao ilustrado nesta figura quando se usou as estimativas de fase vítrea, baseadas apenas nos teores de  $\text{K}_2\text{O}$ .

Tabela XXI – Porcentagem estimada de fase vítrea, EPU “Potencial” e absorção de água após 2h de fervura

Amostras	Fase Vítrea Estimada (%)		EPU e Absorção de Água (%)	
	K <sub>2</sub> O*	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O**	EPU “Potencial”	Absorção
Cordeiro	9,87	12,35	0,015	11,60
Eliane	18,75	26,13	0,013	6,42
Elizabeth A	27,50	38,20	0,010	8,82
Elizabeth C	6,06	10,14	0,004	8,90
Escurial A	20,00	23,17	0,018	10,81
Escurial C	22,58	25,00	0,012	11,50
Ferreira	11,86	16,92	0,045	8,17
ICF	13,79	38,46	0,011	9,85
Incefra	14,90	25,77	0,040	7,83
Incesa	25,00	41,00	0,014	6,01
Incopisos	32,93	43,43	0,023	8,54
PortoRico	15,87	26,03	0,007	6,37
PortoVelho A	6,09	11,63	0,033	10,11
PortoVelho C	12,99	13,92	0,031	9,23
Samarsa	25,30	38,27	0,012	12,42
Sant' Ana	25,00	25,00	0,008	2,25
Santa Gertrudes	24,70	27,77	0,043	8,61
Santa Maria A	14,54	29,23	0,006	9,25
Santa Maria C	11,46	28,76	0,007	9,71
SmaltColor	32,89	41,86	0,017	8,79
Tatui	25,31	27,38	0,047	7,87
Terragres	26,09	28,16	0,011	5,27
Topazzio	29,21	31,91	0,095	7,37

\* Porcentagem levando em consideração apenas a quantidade de K<sub>2</sub>O

\*\* Porcentagem levando em consideração a soma das quantidades de K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O

Com base na Figura 43 pode-se observar que há uma tendência de decréscimo da absorção de água com o aumento da fase vítrea, o que se faz evidente pelas seqüências 1 e 2 ilustradas no gráfico. Esse comportamento é justificado pelo fato de que com o aumento da fase vítrea há uma diminuição da porosidade do material e por conseguinte da acessibilidade

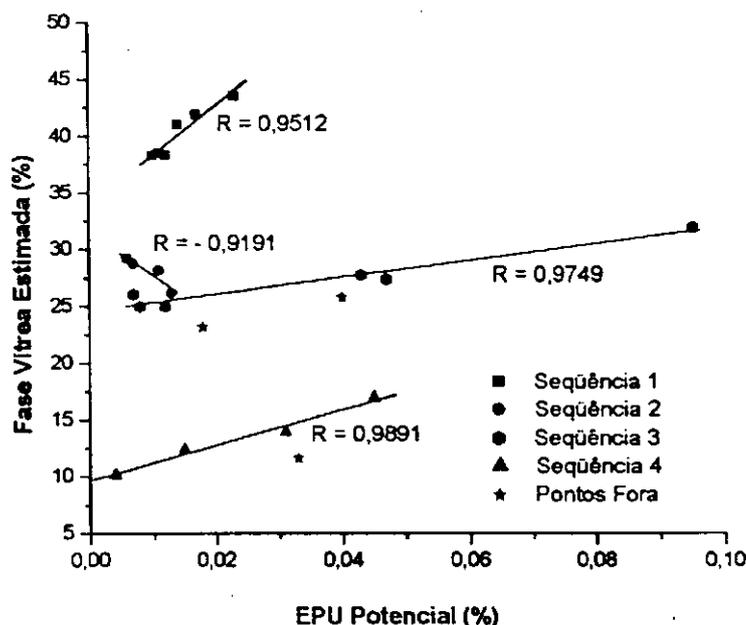


Figura 44 – Quantidade estimada de fase vítrea versus a EPU “Potencial”

Com base na Figura 44 pode-se observar a existência de comportamentos distintos entre a EPU e a quantidade estimada de fase vítrea. A maioria das amostras apresentou uma relação crescente entre a EPU e a porcentagem de fase vítrea, comportamento esse, ilustrado pelas seqüências 1, 3 e 4, já uma pequena parcela evidenciou uma relação decrescente entre a EPU e a quantidade de material vítreo, o que é ilustrado pela seqüência 2. Considerando que o aumento da fase vítrea é acompanhado por uma diminuição da área específica, em virtude da diminuição da porosidade, pode-se dizer que os dados estão de acordo com os relatados na literatura, notadamente os referidos por Vaughan e Dinsdale (1962), no que se refere a relação entre a área específica e a EPU.

Pode-se explicar o comportamento ilustrado pelas curvas da Figura 44 como a combinação de dois efeitos, a porosidade e a composição mineralógica, frente a temperatura de queima. Quando os materiais cerâmicos são queimados em baixas temperaturas sua estrutura apresenta-se altamente porosa, propensa à penetração da água, todavia sem necessariamente a presença de fases amorfas ou vítreas, fases susceptíveis a EPU, tendo portanto baixa EPU. Com a elevação da temperatura de queima ocorre um gradual aumento no teor de fase vítrea com preenchimento dos poros e também a formação de fases amorfas (oriundas de reações no corpo cerâmico). E mesmo com a redução da porosidade, o aumento

no teor de fase vítrea e a formação de fases amorfas provocam uma elevação da EPU. Este comportamento é evidenciado pelas seqüências 1, 3 e 4.

Com o contínuo aumento de temperatura o teor de fase vítrea aumenta ainda mais, havendo a diminuição da área específica e porosidade, enquanto que as fases amorfas formadas anteriormente transformem-se em cristalinas e/ou vítreas, possibilitando que o efeito de redução de porosidade provoque a diminuição da EPU com o aumento da quantidade de fase vítrea. Sendo esse comportamento ilustrado pela seqüência 2.

Assim, evidencia-se a importância da porosidade e da composição mineralógica como fatores fundamentais para o entendimento do comportamento dos materiais cerâmicos quanto a EPU, e que o grau de influência dos dois fatores está diretamente relacionado a temperatura de queima.

Ainda com base na Figura 44, deve ser ressaltado que a grande maioria das amostras se apresentarem agrupadas em tendências que evidenciam uma relação crescente entre a EPU e o teor de fase vítrea. O que é indicativo que a maioria dos materiais analisados não passam durante a queima por um processo adequado de maturação (materiais "mal" queimados). Outro ponto interessante a evidenciar é a presença de poucos pontos compondo a seqüência 2, que teoricamente é a que relacionar-se-ia com materiais com um maior grau de maturação, assim como a possibilidade de um maior erro na estimativa dos teores de suas fases vítreas, já que, se tratam de materiais com uma estrutura mais bem consolidada, parte da fase líquida formada na queima pode ter se transformado em fases cristalinas ou até mesmo a temperatura usada na estimativa da fase líquida pode não ser a mais adequada.

Comparativamente pode-se observar que as relações ilustradas pelas curvas presentes na Figura 44 estão em acordo com as curvas de absorção versus EPU, presentes na Figura 40, cujo comportamento teve explicação semelhante à descrita anteriormente. Traçando um paralelo verifica-se que em ambas as figuras há indicações que a maioria das amostras são compostas por materiais que não atingiram uma adequada maturação e que as demais são compostas basicamente por revestimentos de base branca.

#### 4.5 Expansão Térmica

A Figura 45 ilustra algumas das curvas dilatométricas das amostras estudadas, tendo essas forma semelhante às demais obtidas. Examinando as curvas nota-se uma expansão linear inicial até aproximadamente 500°C, seguida de uma inflexão correspondente à transformação do quartzo  $\alpha \rightarrow \beta$ , o que ocasiona um brusco aumento das dimensões e, após 650°C um novo patamar, com inclinação menor que a anterior. Assim a curva total foi subdividida em faixas de temperaturas, onde foram efetuados os cálculos do coeficiente de expansão térmica dos corpos de prova. A primeira faixa corresponde ao intervalo de 25-500°C, a segunda situa-se entre 500 e 650°C e a terceira segue desde 650°C até a temperatura de início de “resinterização”, que variou de acordo com a amostra estudada.

Algumas amostras apresentaram curvas dilatométricas com um comportamento diferenciado das demais, tal com ilustrado nas curvas contidas na Figura 46. Com base na Figura 46 observa-se que as curvas apresentam uma inflexão na região referente à primeira faixa de temperaturas (25-500°C), correspondente a perda de água referente a EPU “Atual” das amostras ou até mesmo água residual devido a queima deficiente. Assim para as amostras que apresentaram essa inflexão a região da curva referente à primeira faixa de temperaturas foi subdividida em duas, correspondentes aos intervalos de 25-200°C e 25-500°C, a fim de facilitar as comparações com as outras amostras.

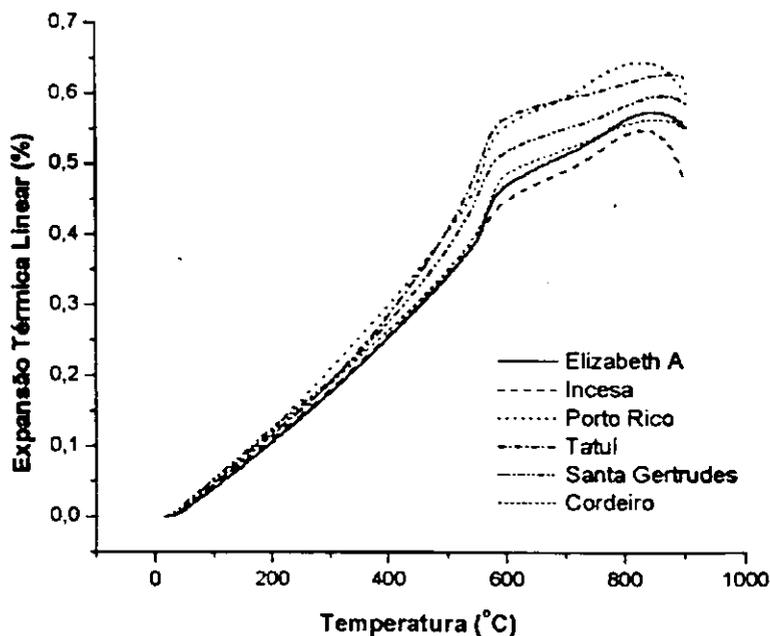


Figura 45 – Curvas de dilatação térmica de alguns revestimentos cerâmicos estudados

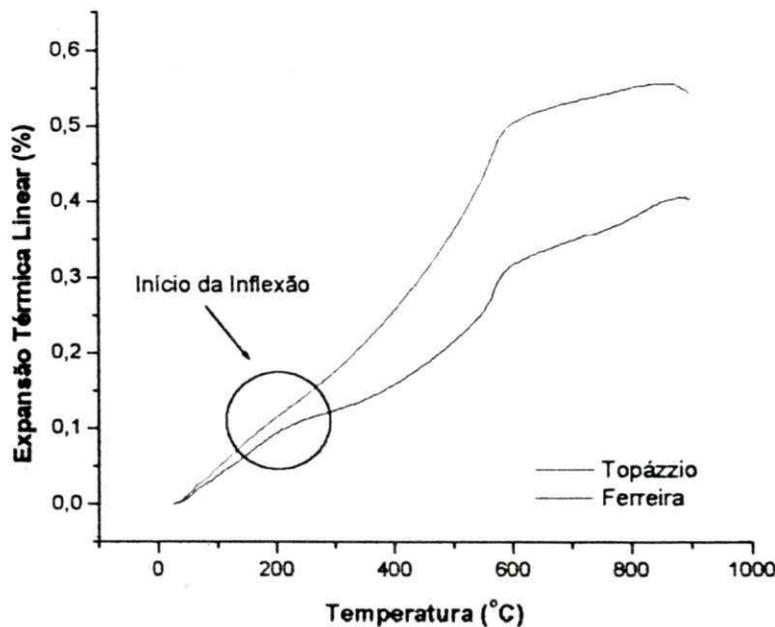


Figura 46 – Curvas de dilatação térmica dos revestimentos cerâmicos estudados com inflexão devido a EPU

Com na base nas curvas de dilatação térmica linear, foi construída a Tabela XXII, que apresenta os valores dos coeficientes de dilatação térmica linear obtidos para os intervalos de temperatura nos quais as curvas foram subdivididas.

Pode-se observar que os valores dos coeficientes referentes a faixa de temperaturas entre 25 e 500°C situaram-se basicamente entre  $6$  e  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , com exceção da amostra “Topazzio”, que apresentou coeficiente em torno de  $4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , provavelmente devido à inflexão da curva referente à EPU. Que aqueles correspondentes ao intervalo de 500 a 650°C apresentaram-se de forma geral entre  $8$  e  $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e que os coeficientes relativos à última faixa abrangeram o intervalo de  $1,5$  a  $4,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Os coeficientes correspondentes à região de 25 a 200°C, situaram-se entre aproximadamente  $5,5$  e  $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , com valores bem semelhante aos obtidos ao se calcular o coeficiente das amostras sem inflexão acentuada, na faixa de temperaturas de 25 a 500°C ( $6$  e  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Os coeficientes totais ( $\alpha_T$ ) variaram de  $6$  a  $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , estando todos de acordo com o indicado pela norma europeia ( $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), bem como dentro da faixa de valores referenciada na literatura ( $4$  a  $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Tabela XXII – Coeficientes de dilatação térmica linear das amostras estudadas

Marcas	Intervalos de Temperatura	Coeficientes de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )	
		$\alpha$ direções $\perp$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
Cordeiro	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,451	6,950
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,082	9,795
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,374	2,974
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,254	7,224
Eliane	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	8,099	8,170
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	11,190	11,190
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	1,616	1,771
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,468	7,553
Elizabeth A	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,117	7,292
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,128	10,060
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,600	4,275
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,119	7,161
Elizabeth C	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,204	7,234
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,236	10,201
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,338	4,090
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,123	7,086
Escurial A	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	6,691	6,936
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,172	10,375
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,183	4,706
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,885	7,112
Escurial C	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,152	7,027
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,138	10,304
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,248	3,615
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,164	6,985
Ferreira	$\alpha_1$ (25 a 200 $^\circ\text{C}$ )	6,663	6,597
	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,640	7,635
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,804	10,861
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	2,016	1,980
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,160	7,170

Tabela XXII – Coeficientes de dilatação térmica linear das amostras estudadas (continuação)

Marcas	Intervalos de Temperatura	Coeficientes de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )	
		$\alpha$ direções $\perp$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
Iasa Terragrés	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	6,312	6,400
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	9,235	9,211
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,633	3,815
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,308	6,459
ICF	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,843	7,947
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	9,877	9,652
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,575	5,231
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,602	7,757
Incefra	$\alpha_1$ (25 a 200 $^\circ\text{C}$ )	6,988	7,104
	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,835	7,862
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,059	10,205
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	2,117	2,104
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,188	7,215
Incesa	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,189	7,150
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	8,573	8,734
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,703	4,872
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,992	7,001
Incopisos	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,410	7,483
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,261	10,627
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,949	3,713
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,304	7,363
Porto Rico	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	8,497	8,537
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	11,531	11,572
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,345	4,238
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	8,298	8,312

Tabela XXII – Coeficientes de dilatação térmica linear das amostras estudadas (continuação)

Marcas	Intervalos de Temperatura	Coeficientes de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )	
		$\alpha$ direções $\perp$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
Porto Velho A	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	6,763	6,670
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,382	10,138
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,450	3,622
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,624	6,723
Porto Velho C	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,083	7,176
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,533	10,533
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,146	3,014
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,991	7,073
Samarsa	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,387	7,092
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,485	10,495
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,155	4,449
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,395	7,253
Sant'Ana	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,676	7,775
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	11,229	11,214
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,797	3,751
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,588	7,357
Santa Gertrudes	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,969	7,845
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,442	10,215
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,017	2,910
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,224	7,077
Santa Maria A	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	5,987	5,918
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	8,119	7,895
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	5,517	5,310
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,322	6,208
Santa Maria C	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	5,844	5,717
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	7,953	7,869
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	5,227	4,627
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	6,167	5,959

Tabela XXII – Coeficientes de dilatação térmica linear das amostras estudadas (continuação)

Marcas	Intervalos de Temperatura	Coeficientes de dilatação térmica linear ( $\alpha$ )	
		$\alpha$ direções $\perp$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	
Smalt Color	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	7,892	7,886
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	10,298	10,000
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,014	2,981
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,424	7,364
Tatui	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	8,567	8,948
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	11,698	11,844
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	2,102	2,094
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	7,568	7,803
Topazzio	$\alpha_{11}$ (25 a 200 $^\circ\text{C}$ )	5,552	5,580
	$\alpha_1$ (25 a 500 $^\circ\text{C}$ )	4,582	4,339
	$\alpha_2$ (500 a 650 $^\circ\text{C}$ )	8,095	8,193
	$\alpha_3$ (650 a 800 $^\circ\text{C}$ )	3,261	3,234
	$\alpha_T$ (25 a 800 $^\circ\text{C}$ )	4,894	4,776

Ao se analisar os valores dos coeficientes referentes ao primeiro intervalo de temperaturas (25 a 500 $^\circ\text{C}$ ) frente aos valores de EPU “Atual”, observa-se que parte das amostras apresentaram um comportamento de decréscimo deste coeficiente com relação ao aumento da EPU. Este comportamento ressalta-se quando se analisa as amostras que apresentaram acentuada inflexão na primeira parte da curva de dilatométrica, sendo indicativo de elevada EPU, já que a EPU provoca uma diminuição na expansão registrada pelo dilatômetro. A Figura 47 ilustra a correlação observada entre a EPU “Atual” e o coeficiente de dilatação referente ao intervalo de 25 a 500 $^\circ\text{C}$

A relação observada na Figura 47 não incluiu várias amostras, além do que não apresentou elevado coeficiente de correlação, o que evidencia que a EPU, obtida durante o aquecimento é apenas uma fração da total, sendo sim, necessário a permanência em um patamar de queima, a fim de que toda a água adsorvida (e que provoca a expansão) seja eliminada, mesmo que isso venha a provocar a indução da transformação  $\alpha \leftrightarrow \beta$  de parte do quartzo livre presente na amostra.

No que tange ao coeficiente relacionado ao segundo intervalo de temperaturas, que é influenciado mais diretamente pela transformação de fase do quartzo, tentou-se analisar o seu

comportamento frente as quantidade indicadas de quartzo livre, todavia não foi observada nenhuma relação, havendo grande dispersão dos dados.

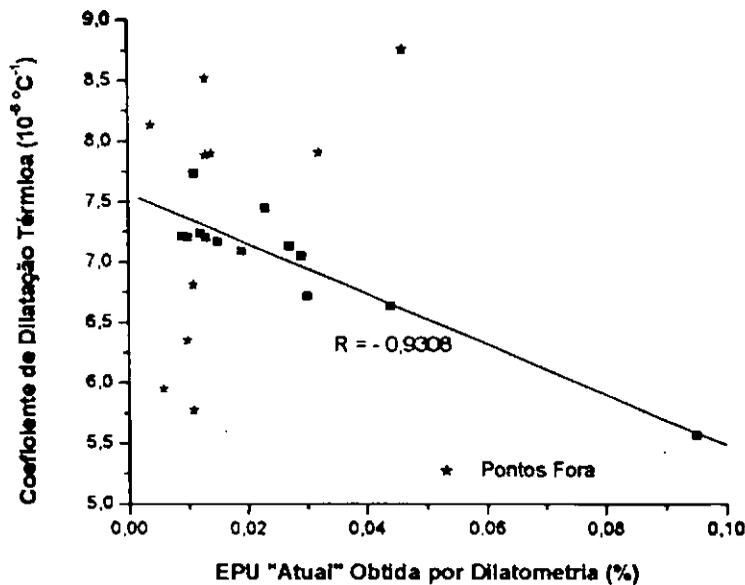


Figura 47 – EPU "Atual" versus coeficiente de dilatação térmica entre 25 e 500°C

Outro ponto de análise que se refere aos coeficientes de dilatação é a magnitude dos seus valores em relação a EPU. Pode-se observar que os coeficientes referentes ao intervalo de temperatura entre 25 e 500°C variaram de 6 a  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , assim observa-se que no que se refere às medições da EPU, realmente é necessário um controle de temperatura, já que variações de 4 a 5°C, tomando como referência um valor de  $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , conduzem a variações dimensionais em torno de 0,003% a 0,004% o que em conjunto com erros inerentes aos equipamentos pode conduzir a diferenças consideráveis, principalmente quando se trabalha com EPUs da ordem de 0,01%.

Ademais se tem que valores da ordem de  $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  para o coeficiente de dilatação podem conduzir a dilatações térmicas de magnitude considerável frente a EPU quando de variações térmicas consideradas normais em clima tropical. Tomando-se como exemplo uma variação de 15°C (supondo de 20 a 35°C) esta pode levar a uma variação dimensional de 0,012%, que agindo em conjunto com a EPU, pode conduzir a valores que ultrapassem os limites de expansão considerados adequados para os revestimentos cerâmicos.

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por fim estudar a EPU e características cerâmicas correlatas (absorção de água, resistência ao gretamento e expansão térmica) de pisos cerâmicos comerciais, podendo-se chegar às seguintes conclusões.

### Conclusões Gerais

Com base no estudo realizado pode-se concluir de forma geral que:

- a EPU das placas cerâmicas para revestimento é uma característica que pode ter importante influência na vida útil desses materiais, principalmente quando não é levada em consideração durante o processamento dos materiais ou projeto das construções. E não pode ser tratada de forma generalizada para todos os materiais cerâmicos, já que é fortemente dependente da composição química, temperatura de queima, características estruturais e condições de serviço, devendo seu estudo ser particularizado para cada tipo de cerâmica e se possível de forma diferenciada de acordo com as matérias primas e o processamento;
- a EPU é influenciada pela absorção de água já no que diz respeito à resistência ao gretamento, ela atua influenciando o estado de tensões no vidro. Não sendo mencionada na literatura relação direta entre a EPU e a absorção de água ou a resistência ao gretamento;
- com base nas análises químicas das amostras pode-se constatar que estas eram constituídas basicamente por silico-aluminatos, apresentando no entanto grande teor de sílica, e que o teor de fundentes situou-se em geral entre 7 e 10% nas peças de base vermelha e entre aproximadamente 3,5 e 6% nas peças de base branca;
- no que se refere aos ensaios de absorção de água constatou-se que basicamente as amostras apresentaram absorção acima dos 6% com grande quantidade tendo absorções acima dos 10%, sendo enquadradas assim nos grupos de absorção IIb e III. Observou-se também que apenas cerca da metade dos fabricantes indicaram nas embalagens os grupos de absorção a que pertencem suas peças, todavia houve concordância das absorções encontradas com as que foram indicadas pelos fabricantes;
- com base nos ensaios de resistência ao gretamento, observou-se que cerca de 30% das amostras não resistiram ao ensaio e gretaram e que, se for levado em consideração às amostras que apresentaram gretamento mesmo antes do ensaio, essa porcentagem sobe para próximo de 40%. Verificou-se também que as amostras que gretaram não são oriundas de uma região específica, abrangendo peças tanto do nordeste como do sudeste;

- com base no ensaio de determinação da EPU verificou-se que apenas uma das amostras estudadas apresentou valor de EPU após fervura superior ao valor indicado pela norma NBR 18818 como adequado (0,06%). E que os valores de EPU de forma geral situaram-se entre 0,010 e 0,040% seja na EPU após fervura, seja na “Atual”;

- observou-se também que os equipamentos de medição devem ter preferencialmente resoluções da ordem da 0,001mm, a fim de facilitar a análise de baixos valores de EPU, tal como foi a grande parte dos dados;

- verificou-se que o ensaio de fervura propicia um fator indesejável na determinação da EPU, a lixiviação do material. A lixiviação foi comprovadamente observada em alguns corpos de prova de algumas amostras, mascarando os dados de EPU e em alguns casos impossibilitando a determinação de valores confiáveis de EPU após fervura;

- a metodologia utilizando a dilatometria para cálculo da EPU mostrou ser a mais adequada para minimizar os efeitos da lixiviação sobre os corpos de prova, evidenciando também, que a fervura aparentemente não é um ensaio muito severo no sentido de induzir a EPUs muito acima das expansões sofridas pelas placas até o momento da retirada das embalagens. O que pode ser positivo do ponto de vista de não gerar valores não realistas, mas que também poder ser negativo no sentido que pode propiciar estimativas futuras levemente inferiores aos já observados hoje;

- os resultados da dilatometria são aparentemente influenciados pelo quartzo livre (formação de microtrincas durante o resfriamento), principalmente no que diz respeito a segunda requeima, todavia não se pode quantificar esse grau de influência;

- não foi observada uma relação direta entre a EPU e a resistência ao gretamento, seja esta ensaiada por autoclavagem ou fervura, o que evidencia a importância de fatores, tais como o estado de tensões do corpo cerâmico e a interação vidrado-biscoito;

- foi observada uma relação linear entre EPU e a absorção de água da maioria das amostras, sendo todavia, crescente no que se refere a um grupo de amostras e decrescente no que tange o restante das amostras. Já no que diz respeito à composição química não foi observado nenhuma relação com a EPU, seja ela “Atual” ou “Potencial”;

- a análise utilizando diagramas de fases, indicou haver uma relação decrescente entre a absorção de água e a quantidade estimada de fase vítrea nas amostras;

- com base na análise com diagramas de fase verificou-se que a maioria das amostras apresentou um comportamento crescente entre a EPU, após fervura, e a quantidade estimada de fase vítrea;

- através da utilização de diagramas de fases observou-se uma indicação que as amostras estudadas não apresentaram uma adequada maturação de sua estrutura durante o processo de queima;

- os valores obtidos para os coeficientes de dilatação térmica linear situaram-se na faixa entre  $6-8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , o que está de acordo com o observado na literatura e com os máximos admitidos em norma;

- a magnitude dos coeficientes pode interferir nas determinações da EPU se não houver um controle da temperatura onde são realizadas as medições. E que foi observada uma leve correlação entre os coeficientes relativos a faixa de 25 a 500°C, com a EPU “Atual” dos materiais estudados.

### **Conclusões por Fabricante:**

No que se refere aos resultados por marca estudada pode-se concluir que:

- a marca Cerâmica Ferreira Pisos e Revestimentos, apresentou uma absorção de água de 8,17%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,045% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Cerâmica Porto Rico, apresentou uma absorção de água de 6,37%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,007% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $8,30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Cordeiro Revestimentos Cerâmicos, apresentou uma absorção de água de 11,60%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,015% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,22 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Eliane, apresentou uma absorção de água de 6,42%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,013% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,47 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Elizabeth Revestimentos Cerâmicos – Tipo A, apresentou uma absorção de água de 8,82%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,010% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Elizabeth Revestimentos Cerâmicos – Tipo C, apresentou uma absorção de água de 8,90%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,004% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,09 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Escurial Revestimentos Cerâmicos – Tipo A, apresentou uma absorção de água de 10,81%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,018% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,89 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Escurial Revestimentos Cerâmicos – Tipo C, apresentou uma absorção de água de 11,50%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,012% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Iasa Terragres, apresentou uma absorção de água de 5,27%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,011% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,31 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca ICF – Pisos Esmaltados, apresentou uma absorção de água de 9,85%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,011% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,60 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Incefra Pisos e Revestimentos, apresentou uma absorção de água de 7,83%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,040% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a

0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,19 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Incesa Revestimentos Cerâmicos, apresentou uma absorção de água de 6,01%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,014% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,99 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Incopisos, apresentou uma absorção de água de 8,54%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,022% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Porto Velho Revestimentos Cerâmicos – Tipo A, apresentou uma absorção de água de 10,11%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,033% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,62 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Porto Velho Revestimentos Cerâmicos – Tipo C, apresentou uma absorção de água de 9,23%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,031% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,99 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Samarsa, apresentou uma absorção de água de 12,42%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,012% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Sant'Ana, apresentou uma absorção de água de 2,24%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,008% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,36 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );

- a marca Santa Gertrudes, apresentou uma absorção de água de 8,61%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,043% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,08 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

- a marca Santa Maria A, apresentou uma absorção de água de 9,25%, gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,006% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $6,21 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

- a marca Santa Maria C, apresentou uma absorção de água de 9,71%, gretamento antes da requeima inicial, EPU após fervura de 0,007% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $5,96 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

- a marca Smalt Color Pisos e Revestimentos, apresentou uma absorção de água de 8,79%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,017% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,37 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

- a marca Tatuí Revestimentos Cerâmicos, apresentou uma absorção de água de 7,87%, resistência ao gretamento após ensaio de autoclavagem constante na norma NBR 13818, EPU após fervura de 0,017% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $7,57 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

- a marca Topázio, apresentou uma absorção de água de 7,37%, gretamento antes da requeima inicial, EPU após fervura de 0,096% (a norma NBR 13818 indica ser adequado que a EPU seja inferior a 0,06%) e coeficiente de dilatação térmica (25-800°C) de  $4,77 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (a norma EN 103 prescreve coeficiente menor que  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

## 6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam um maior entendimento e interpretação do fenômeno de EPU dos materiais cerâmicos bem como dos seus métodos de determinação, pode-se sugerir os seguintes pontos:

- estudo da evolução da área específica dos materiais cerâmicos durante os ensaios de fervura e autoclavagem, a fim de avaliar o comportamento de lixiviação das fases vítreas, comparando o grau de severidade entre os métodos e analisando a cinética de corrosão;
- analisar o efeito das requeimas durante os ensaios de determinação de EPU na área específica dos materiais, a fim de descobrir se há alteração na estrutura após requeimas sucessivas;
- realizar a caracterização mineralógica com o intuito de verificar a presença de quartzo livre (e sua magnitude) e determinar as fases cristalinas presentes nos materiais estudados a fim de se estimar o grau de consolidação da estrutura das amostras estudadas;
- através de microscopia eletrônica de varredura tentar verificar se há a formação de microtrincas em torno dos grãos de quartzo nas amostras estudadas, durante as requeimas para determinação da EPU, principalmente no que se refere ao ensaio de dilatométrica, verificando se ocorre a determinação de EPU subestimadas em virtude da expansão irreversível provocada pelo descolamento dos grãos de quartzo da matriz vítrea.

**7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 13816 **Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia**, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 13817 **Placas cerâmicas para revestimento – Classificação**, Rio de Janeiro, 1997.

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

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO (Anfacer), [www.anfacer.org.br](http://www.anfacer.org.br), 15 de Jan, 2000.

BAUER, R. J. F.; RAGO, F. **Expansão por Umidade de Placas Cerâmicas para Revestimento**, *Cerâmica Industrial*, 5 (3) 41, 2000.

BERNETT, F. E. **Effects of Moisture Expansion of Installed Quarry Tile**, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (12) 1039, 1976.

BOSCHI, A. O. **Tecnologia de Cerâmicas Avançadas Aplicada a Revestimentos Cerâmicos**, *Cerâmica Industrial*, 1 (2) 7, 1996.

BOUCHER, P. S. **Unrestrained Moisture Expansion of Unglazed Split Tiles**, CSIR Research Report, Petroria, 1986.

BOUCHER, P. S. **Accelerated Unrestrained Moisture Expansion of Unglazed Split Tiles**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 23 (1) 27, 1987.

BOWMAN, R. **The Need for Determination of the Relevant Moisture expansion of a Brick**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 21 (1) 13, 1985.

BOWMAN, R. **Melhorando a Precisão das Determinações da Expansão por Umidade**, *Cerâmica Industrial*, 1 (4/5) 25, 1996.

BOWMAN, R. **Moisture Expansion Kinetics as a Function of Conditioning**, [www.infotile.com.au](http://www.infotile.com.au), 25 de Mar, 1999a

BOWMAN, R. **The Importance of Kinetics of Moisture Expansion**, [www.dbce.csiro.au](http://www.dbce.csiro.au), 24 de Mar, 1999b.

BOWMAN, R. **The Need for Establishing a Moisture expansion Convention for the Analysis of Tiling System Failures**, [www.dbce.csiro.au](http://www.dbce.csiro.au), 24 de Mar, 1999c.

BRINDLEY, G. W.; UDAGAWA, S. **High-Temperature Reactions of Clays Mineral Mixtures and their Ceramic Properties: I, Kaolinite-Mica-Quartz Mixture with 25 Weight % Quartz**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 (2) 59, 1960.

BULLIN, L.; GREEN, K. **Crazing of Wall Tiles**, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53 (1) 39, 1954.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. **A Indústria Cerâmica Brasileira**, *Cerâmica Industrial*, 5 (3) 31, 2000.

CAMPOS, L. F. A.; MACEDO, R. S.; FERREIRA, H. C. **Variação do Comportamento de Cerâmica Vermelha em Função da Expansão por Umidade (EPU)**, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, 1999, Florianópolis, Anais, Associação Brasileira de Cerâmica, 1999, p. 801.

CAVALCANTI, M. S. L. **Estudo do Fissuramento do Vidrado de Azulejos em Serviço**, 1993, Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPB, Campina Grande.

CAVALCANTI, M. S. L.; FERREIRA, H. C. **Estudo do Fissuramento do Vidrado de Azulejos em Serviço**, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36, 1992, Caxambu, Anais, Associação Brasileira de Cerâmica, 1992, p. 318.

**CENTRO CERÂMICO DO BRASIL (CCB) Ensaio para Certificação de Revestimentos Cerâmicos Segundo Norma NBR 13818, 1999.**

**CERÂMICA PORTO FERREIRA Análise Crítica das Novas Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos, Cerâmica Industrial, 5 (1) 7, 2000.**

**CHEW, M. Y. L. Factors Affecting Ceramic Tile Adhesion for External Cladding, Construction and Building Materials, 13 293, 1999.**

**CHIARI, L. C.; OLIVEIRA, C. J.; MONTEIRO, C.; FORJAZ, N. V.; BISCARO, E.; BOSCHI, A. O. Expansão por Umidade – Parte I: O Fenômeno, Cerâmica Industrial, 1 (1) 6, 1996a.**

**CHIARI, L. C.; OLIVEIRA, C. J.; MONTEIRO, C.; FORJAZ, N. V.; BISCARO, E. J.; MARINO, L. F.; BOSCHI, A. O. Expansão por Umidade – Parte II: Efeito da Adição de Calcita, Cerâmica Industrial, 1 (3) 35, 1996b.**

**CIZERON, G. Análise Dilatométrica do Comportamento Térmico das Argilas, Cerâmica, 25 (111) 62, 1979.**

**COLE, W. F. Moisture Expansion Relationships for a Fired Kaolinite-Hydrous Mica-Quartz Clay, Nature, 192 (4804) 737, 1961.**

**COLE, W. F. Moisture Expansion Characteristic of a Fired Kaolinite-Hydrous Mica-Quartz Clay, J. Am. Ceram. Soc., 45 (9) 428, 1962a.**

**COLE, W. F. Moisture Expansion of a Ceramic Body and Its Internal Surface Area, Nature, 196 (4850) 127, 1962b.**

**COLE, W. F. The Contribution of CSIRO to the Study of the Moisture Expansion of Bricks, J. Aust. Ceram. Soc., 22 (1) 45, 1986a.**

**COLE, W. F. A Note on Residual Moisture Expansion of Bricks, J. Aust. Ceram. Soc., 22 (1) 55, 1986b.**

- COLE, W. F. **On the Predictions of Long-Term natural Moisture Expansion of fired Clay Bricks**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 24 (1) 81, 1988.
- COLE, W. F.; BANKS, J. P. **Studies on the Moisture Expansion of Monocottura Floor Tiles of Australian Manufacture**, *Key Engineering Materials*, 53-55 185, 1991.
- COLE, W. F.; BIRTWISTLE, R. **Kinetics of Moisture Expansion of Ceramic Bodies**, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 48 (12) 1128, 1969.
- COLE, W. F.; CROOK, D. N. **High-Temperature Reactions of Clay Mineral Mixtures and their Ceramic Properties: IV, Dimensional and Weight Changes on Refiring and the Pore-Size Distribution of fired Kaolinite-Muscovite-quartz Mixtures with 25 Wt% Quartz**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (2) 79, 1968.
- CORNWALL, M.; EVERILL, J. B. **The Measurements of Moisture Expansion**, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 78 (96) R12, 1979.
- CROOK, D. N. **A Study of Fired Kaolinite-Muscovite-Quartz Bodies: I Moisture Expansion, Pore Structure and Thermal Expansion**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 18 (1) 10, 1982.
- CROOK, D. N.; CLARKE, L. N.; DONALDSON, R. **A Study of Fired Kaolinite-Muscovite-Quartz Bodies: II Scanning Electron Microscopy, Acoustic Emission and Moisture Expansion**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 20 (1) 13, 1984.
- CULLEN, G. V.; KLUCIS, E. S.; McDOWALL, I. C. **Accelerated Moisture Expansion in Clay Brick**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 415, 1964.
- DEMEDIUK, T.; COLE, W. F. **Contribution to the Study of Moisture Expansion in Ceramic Materials**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 (7) 359, 1960.
- ENRIQUE, J.; FELIU, C.; AGRAMUNT, J. V. **Metodologia de Classificação de Placas Cerâmicas Segundo o Uso**, *Cerâmica Industrial*, 1 (2) 39, 1996.

EUROPEAN STANDARD, EN 155 Ceramic tiles – Determination of Moisture expansion using boiling water – Unglazed tiles, 1991.

FERREIRA, H. C.; BAUMGARTNER, J. B. A. Insuficiência dos Ensaios de Choque Térmico e Autoclavagem para Caracterizar o Fendilhamento do Vidrado de Azulejos após Fixação, *Cerâmica*, 26 (130) 263, 1980.

FERREIRA, H. C.; MACHADO, E. C. C. Características de Azulejos Fixados com Argamassa e Adesivo – Um Estudo de Correlações pelo Método dos Mínimos Quadrados entre Diversas Propriedades, *Cerâmica*, 29 (168) 331, 1983.

FERREIRA, H. C.; MACHADO, E. C. C. Evolução do Fissuramento do Vidrado de Azulejos Fixados com Argamassa e com Adesivo, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 21, 1987, Brasília, Anais, Associação Brasileira de Cerâmica, 1987, p.1195.

FORTH, J. P.; BROOKS, J.J.; TAPSIR, S. H. The Effect of unit Water Absorption on Long-Term Movements of Masonry, Cement & Concrete Composites, 22 273, 2000.

GELLER, R. F.; CREAMER, A. S. Note on Moisture Expansion of Ceramic Whiteware in Storage and in Service, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24 (3) 77, 1941.

GOMES, C. M.; AMORIM, L. V.; SEGADÃES, A. M. C. B.; FERREIRA, H. C. Estudos Preliminares Visando o Uso da Dilatometria na Determinação da Expansão por Umidade (EPU), In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 14, 2000, São Paulo, Anais, No Prelo.

GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*, 2<sup>o</sup> ed, McGraw-Hill Book, New York, 1968.

GRIMM, C. T. Moisture Expansion in Brick Masonry, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 82 (1) 16, 1983.

HECK, C. **Grés Porcelanato**, *Cerâmica Industrial*, 1 (4/5) 21, 1996.

HOLSCHER, H. H. **Effects of autoclave Treatments on Ceramic Bodies and Clays**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 14 (3) 207, 1931.

HOSKING, J. S. **Ceramic Bodies and their Chemically Sorbed Water**, *J. Aust. Ceram. Soc.*, 15 (1) 1, 1979.

HOSKING, J. S.; HUEBER, H. V. **Permanent Moisture Expansion of Clays Products on Autoclaving**, *Nature*, 182 (4643) 1142, 1958.

HOSKING, J. S.; HUEBER, H. V. **Permanent Moisture Expansion of Clays Products on Natural Exposure**, *Nature*, 184 (4696) 1373, 1959.

HOSKING, J. S.; HUEBER, H. V. **Moisture Expansion, "Moisture Movement" and "Drying Shrinkage" of Structural Clay Products**, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 59 107, 1960

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 13006 **Ceramic Tiles – Definitions, Classification, Characteristics and Marking**, 1998.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 10545 **Ceramic Tiles – Part 1 – 16**, 1999.

INZIGNERI, M.; FUSARINI, E. **Alcune Esperienze di Invecchiamento Artificiale su Paste di Terraglia Forte. Riduzione Degli Effetti Nocivi Mediante L'Aggiunta do Correttivi**, *Trans. VII Internacional Ceramic Congress*, p 53, 1960.

LIRA, C.; ALARCON, O. E.; SILVEIRA, M. D. M.; BIANCHI, J. A. A.; HONORATO, E. L.; COSTA, L. **Efeitos da Composição e da Temperatura de Queima na Expansão por Umidade de Corpos Cerâmicos**, *Cerâmica Industrial*, 2 (1/2) 27, 1997.

- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos – Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa**, *Cerâmica Industrial*, 3 (1/2) 17, 1998a.
- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos – Parte II: Efeito das Condições de Fabricação**, *Cerâmica Industrial*, 3 (3) 23, 1998b.
- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos – Parte III: Efeito da Adição de Calcita**, *Cerâmica Industrial*, 3 (4-6) 18, 1998c.
- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos – Parte IV: Efeito da Adição de Dolomita**, *Cerâmica Industrial*, 5 (1) 43, 2000a.
- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos – Parte V: Efeitos da Adição de Talco**, *Cerâmica Industrial*, 5 (5) 47, 2000b.
- MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos – Parte VI: Comparação Entre os Efeitos das Adições de Calcita, Dolomita e Talco**, *Cerâmica Industrial*, 5 (6) 21, 2000c.
- MARRAS, S. I.; IHTIARIS, I. A.; HATZITRIFON, N. K.; SIKALIDIS, K.; AIFANTIS, E. **C. A Preliminary Study of Stress-Assisted Fluid Penetration in Ceramic Bricks**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 489, 2000.
- MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, L. **Investigations on Crazeing, I-III**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 29 (7) 200, 1946.
- McBURNEY, J. W. **Masonry Cracking and Damage Caused by Moisture Expansion of Structural Clay Tile**, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 54 1219, 1954.
- McNEILLY, T. **Brick Expansion: Aspects of The Australian Experience**, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 82 (1) 14, 1983.

MELLOR, J. W. **The Crazing of Glazed Wall-Tiles in Service**, Trans. Brit. Ceram. Soc., 36 443, 1937.

MERRITT, G. E.; PETERS, C. G. **Interferometer Measurements of Thermal Dilatation of Glazed Ware**, J. Am. Ceram. Soc., 9 (6) 327, 1926.

MILNE, A. A. **Expansion of Fired Kaolin When Autoclaved and Effect of Additives**, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57 148, 1958.

MIRANDA, F. S.; AMORIM, L. V.; NEVES, G. A.; OLIVEIRA, R. A.; FERREIRA, H. C. **Estudos das Causas da Falência Estrutural de Edifício em Alvenaria Estrutural**, Anais 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, No prelo, São Pedro, SP, 2000.

MITOFF, S. P.; PASK, P. A. **Thermal Strains During Firing of a Ceramic Body**, J. Am. Ceram. Soc., 37 (4) 168, 1954.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNO, L. C. **Panorama das Matérias-Primas Utilizadas na Indústria de Revestimentos Cerâmicos: Desafio ao Setor Produtivo**, Cerâmica Industrial, 3 (4-6) 30, 1998.

NORTON, F. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**, Edgard Blücher e Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

OLIVEIRA, A. P. N. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**, Cerâmica Industrial, 5 (6) 37, 2000.

PALMER, L. A. **Volume Changes in Brick Mansory Materials**, J. Am. Ceram. Soc., 14 541, 1931.

PIVA, M. A.; PACHECO, A. C. B. **O que as Indústrias de Revestimento Cerâmico da Região de Santa Gertrudes Esperam das Instituições de Ensino, Pesquisa e Desenvolvimento**, Cerâmica Industrial, 2 (5/6) 7, 1997.

RIGBY, G. R. **Changes in the Size of Tiles and Bricks on Treatment With Water**, Trans. Brit. Ceram. Soc., 33 527, 1934.

ROBINSON, G. C. **The Reversibility of Moisture Expansion**, Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (5) 712, 1985.

SANCHEZ, E.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; NEGRE, F. **Aspectos a Serem Melhorados nas Características e Homogeneidade de Argilas Vermelhas Empregadas na Fabricação de Placas Cerâmicas**, Cerâmica Industrial, 1 (3) 13, 1996.

SEGADÃES, A. M.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA H. C. **Moisture Expansion Interpreted in Terms of Phase Equilibrium Diagrams**, Am. Ceram Soc. Bull., No Prelo

SCHURECHT, H. G. **Methods for Testing Crazing of Glazes by Increases in Size of Ceramic Bodies**, J. Am. Ceram. Soc., 11 (5) 271, 1928.

SCHURECHT, H. G.; POLE, G. R. **Effect of Water in Expanding Ceramic Bodies of Different Compositions**, J. Am. Ceram. Soc., 12 (9) 596, 1929.

SINGER, F.; SINGER, S. S. **Industrial Ceramics**, Chapman and Hall, London, 1971.

SLYH, J. A. **Twenty-Year Moisture Expansion of Quarry Tile**, Am. Ceram. Soc. Bull., 63 (12) 1495, 1984.

SLYH, J. A. **Sorption-Desorption of Water on Porous Ceramics**, Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (8) 1148, 1985.

SMITH, A. N. **Investigations on the Moisture Expansion of Porous Ceramics Bodies**, Trans. Brit. Ceram. Soc. 54 (5) 300, 1955.

SMITH, R. G. **Moisture Expansion of Structural Ceramics – IV Expansion of Unrestrained Fletton Brickwork**, Trans. Brit. Ceram. Soc. 72 191, 1973.

- TANNO, L. C.; MOTTA, J. F. M. **Panorama Setorial – Minerais Industriais**, *Cerâmica Industrial*, 5 (3), 2000.
- THIEMECKE, H. **Thermal and Moisture Expansion of Kaolins and Bodies Fired to Different Temperatures**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24 (2) 69, 1941.
- THIEMECKE, H. **Thermal and Moisture Expansion of Ball Clays and Bodies Fired to Different Temperatures**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 26 (6) 173, 1943.
- THIEMECKE, H. **Notes on Moisture Expansion**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27 (12) 355, 1944.
- TREISCHEL, C. C. **Some Notes on Moisture Expansion Tests**, *Ceramic Age*, 25 (2) 46, 1935.
- VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, 3<sup>o</sup> ed, Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- VAUGHAN, F.; DINSDALE, A. **Adsorption and Desorption of Moisture in Fired Ceramic Materials**, *Nature*, 183 (4661) 600, 1959.
- VAUGHAN, F.; DINSDALE, A. **Moisture Expansion**, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 61 (1) 1, 1962.
- YEKTA, B. E.; ALIZADEH, P. **Effects of Carbonates on Wall Tile Bodies**, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75 (5) 84, 1996.
- YOUNG, J. E.; BROWNELL, W. E., J. **Moisture Expansion of Clays Products**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (12) 571, 1959.
- ZSEMBERY, S.; McNEILLY, T. **The Moisture Expansion of Bricks and Walls**, *Key Engineering Materials*, 53-55 202, 1991.