

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

**ESTUDO DE COMPOSIÇÃO DE ARGILAS NATURAIS  
COM DIFERENTES TEORES DE CÁLCIO PARA  
UTILIZAÇÃO EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS E  
SEUS EFEITOS NA EXPANSÃO POR UMIDADE**

---

**HÉBERT RODRIGUES PEREIRA**

**Campina Grande - Paraíba  
Fevereiro de 2002**

---

DIGITALIZAÇÃO:  
SISTEMOTECA - UFCG

P436e      Pereira, Hébert Rodrigues  
Estudo de composição de argilas naturais com diferentes teores de cálcio para a utilização em revestimentos cerâmicos e seus efeitos na expansão por umidade/Hébert Rodrigues Pereira. - Campina Grande: UFPB, 2002.  
91p.: il.

Dissertação (Mestrado). UFPB/CCT  
Inclui bibliografia

1. Revestimentos cerâmicos 2. Expansão por umidade 3. Argilas I. Título

CDU: 666.3.052

**ESTUDO DE COMPOSIÇÃO DE ARGILAS NATURAIS COM  
DIFERENTES TEORES DE CÁLCIO PARA UTILIZAÇÃO EM  
REVESTIMENTOS CERÂMICOS E SEUS EFEITOS NA  
EXPANSÃO POR UMIDADE**

Dissertação apresentada ao curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
título de Mestre.

Área de Concentração: **Tecnologia de Materiais Não-Metálicos**

Orientador: **Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira**

**Campina Grande - Paraíba  
Fevereiro de 2002**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO  
ALUNO **Hérbert Rodrigues Pereira**

TÍTULO: Estudo da Composição de Argilas Naturais com Diferentes Teores de  
Cálcio para Uso de Revestimento Cerâmico e seus Efeitos na Expansão  
por Umidade

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Hélio de Lucena Lira (Doutor)

Orientador

Aprovado

Prof. Heber Carlos Ferreira (Doutor)

Examinador Interno

Aprovado

Prof. Aluísio Braz de Melo (Doutor)

Examinador Externo

Aprovado

Prof. Carlos Alberto Paskozimas/Doutor

Examinador Externo

Aprovado

Campina Grande, 18 de fevereiro de 2002

*Aos meus pais, Vivaldo e Vanira, pela  
oportunidade que me concederam e  
pela paciência durante toda uma vida.*

A Deus.

A minha esposa Márcia e aos meus filhos Tayane, Nicolas e Lucas pelo incentivo e pela compreensão durante esta jornada.

Ao Professor e Orientador Hélio de Lucena Lira pela paciência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Elson Longo e todos os Técnicos do LIEC/UFSCar pelo apoio na realização dos ensaios.

Ao amigo e parceiro Prof. Carlos Paskocimas pelo incentivo no desenvolvimento desta pesquisa e na elaboração do projeto do Pólo Cerâmico de Campina Grande.

Aos companheiros de Diretoria na APG-CG pela luta em defesa dos direitos dos Pós-Graduandos.

Aos Diretores da Cerâmica Sergipe, Sadi Castiel e Luiz Eduardo pela confiança e apoio profissional.

A todos os professores do Mestrado em Engenharia Química e a Secretaria do Curso.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Na atual economia mundial globalizada, o Brasil se consolida como o maior mercado ocidental de revestimentos cerâmicos e como terceiro maior exportador mundial de revestimentos cerâmicos. Inserido neste cenário, o estado de Sergipe é hoje um dos pólos cerâmicos do país. Grande parte das argilas disponíveis no estado possui um elevado teor de carbonato de cálcio, que internacionalmente sofre restrições na sua utilização no processo de fabricação de revestimentos semiporosos e gressificados, por monoqueima rápida. O presente trabalho estudou composições de três argilas naturais vermelhas com diferentes teores de carbonato de cálcio utilizados por uma unidade industrial do estado de Sergipe. Uma ampla caracterização destas argilas foi realizada tanto na forma de pó, quanto nos corpos cerâmico sinterizados, onde se evidenciou a influência da composição mineralógica no fenômeno de expansão por umidade. A aplicação da dilatométrica se mostrou viável como ferramenta para o desenvolvimento de formulações cerâmicas a partir de argilas naturais. Outro aspecto evidenciado no estudo é que um aumento nos teores de carbonato na formulação da massa cerâmica proporciona uma diminuição da expansão por umidade à medida que favorece a formação de fases cristalinas de aluminossilicatos de cálcio e uma menor formação de fases vítreas. Foi também verificado o efeito de aditivos, pressão de compactação e ciclo de queima na identificação da melhor formulação para utilização industrial. Definiu-se então uma composição que atendeu as exigências das normas, possibilitando o emprego destas argilas calcíticas no processo de fabricação, com um ciclo de queima muito rápido, o que propiciará um forte retorno econômico para a unidade industrial.

In the world actual economy, Brazil appears as the biggest occidental market for ceramic tiles covers and as the third major world exporter of these products. Inserted in this scenery, the state of Sergipe is nowadays one of the ceramics poles of Brazil. A large quantity of available clay in Sergipe has a high percentage of calcium carbonate that is not well accepted in the manufacturing of semi porous and vitrified tiles covers, due to single fast firing. This report studied composition of three natural red clays with different rates of calcium carbonate used in one industrial plant in the state of Sergipe. A broad characterization of these clays has been made not only as a powdered shape but also as in the sinterized ceramics body, resulting the evidence of the influence of the mineralogical composition on the moisture expansion phenomena. The application of the dilatometer showed itself as a tool for the development of ceramics formulations based on the natural clays. Another aspect became evident on the studies, so as the increasing on the rates of carbonate in the ceramics mass provides a decrease in the moisture expansion while it enables the forming of crystalline phases of calcium aluminum silicates and a smaller formation of vitreous phase. Has been also observed that the effect of additives, compacting pressure and the firing cycle, during identification of the best formulation for industrial uses. Has been defined also a composition that attended the exigencies of normal standards, enabling the use of these calcites clays in the production process, deriving a very short firing cycle, which will provide a strong economical return rate for the industrial plant.

## **1. Introdução 1**

## **2. Objetivos 3**

## **3. Revisão Bibliográfica 3**

### **3.1 Introdução 3**

### **3.2 Processamento de Revestimentos Cerâmicos 6**

### **3.3 Argilas Naturais 10**

#### 3.3.1 Minerais Presentes nas Argilas Naturais 10

##### 3.3.1.1 Minerais de Origem Primária 10

##### 3.3.1.2 Minerais de Origem Secundária 10

##### 3.3.1.3 Componentes Químicos 10

#### 3.3.2 Carbonatos 14

##### 3.3.2.1 Carbonato de Cálcio 14

### **3.4 Caracterização de Matérias-Primas Utilizadas na Fabricação de Revestimentos Cerâmicos 17**

#### 3.4.1 Ensaaios Cerâmicos 19

##### 3.4.1.1 Umidade da matéria-prima: 19

##### 3.4.1.2 Prensagem de corpos de prova 19

##### 3.4.1.3 Ensaaios realizados com os corpos de prova 20

##### 3.4.1.4 Cor de queima 20

##### 3.4.1.5 Módulo de ruptura à flexão 20

##### 3.4.1.6 Retração linear após queima 21

##### 3.4.1.7 Perda ao fogo 21

##### 3.4.1.8 Absorção de água 22

#### 3.4.2 Técnicas Especiais de Caracterização 22

##### 3.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura 22

##### 3.4.2.2 Difração de Raios-X 23

##### 3.4.2.3 Análises Térmicas 24

##### 3.4.2.4 Distribuição de Tamanho de Poros e de partículas 25

- 3.4.2.5 Análise de Tamanho de Partícula e de Poros 26
- 3.4.2.6 Análise granulométrica 26
- 3.4.2.7 Porosimetria de Mercúrio 27
- 3.4.2.8 Análise Superficial de Partícula (BET) 29

### **3.5 Expansão Por Umidade 29**

- 3.5.1 Reversibilidade 33
- 3.5.2 Métodos de Aceleração e Medição 34

## **4. Metodologia e Procedimento Experimental 38**

### **4.1 Metodologia adotada 38**

### **4.2 Procedimento Experimental 40**

- 4.2.1 Ensaios de Caracterização Mineralógica, Térmica e Microestrutural 40
  - 4.2.1.1 Difração de Raios – X 40
  - 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Energia Dispersiva 41
  - 4.2.1.3 Análise Superficial de Partícula (BET) e Porosimetria de Mercúrio 41
  - 4.2.1.4 Análises Térmicas 42
  - 4.2.1.5 Análise Química 42
  - 4.2.1.6 Ensaios de Expansão por Umidade (EPU) 42

## **5. Resultados e Discussões 43**

### **5.1 Caracterização do Pó 43**

- 5.1.1 Análise Química 43
- 5.1.2 Difração de raios - X 47
- 5.1.3 Microscopia Eletrônica de varredura 48
- 5.1.4 Análise Térmica 50
- 5.1.5 Análise da Área Específica (BET) 55

### **5.2 Caracterização do Corpo Após a Queima 56**

- 5.2.1 Análise Química 56

5.2.2 Difração de Raios – X 58

5.2.3 Microscopia Eletrônica de varredura 60

5.2.4 Microanálise por Energia Dispersiva 61

5.2.5 Porosimetria de Mercúrio 64

5.2.6 Expansão por Umidade (EPU) 65

5.2.3 Etapa Pós - Caracterização 68

5.2.3.1 Estudo Dilatométrico das Composições 68

5.2.3.2 Avaliação dos Efeitos da Curva de Queima e Aditivos 77

**6. Conclusões 85**

**7. Perspectivas do Trabalho 88**

**8. Referências Bibliográficas 89**

Figura 1.1 - Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos – 1999 .....	1
Figura 3.1 - Esquema de produção de revestimentos cerâmicos.....	7
Figura 3.2 - Forno a rolos utilizado para queima de revestimentos cerâmicos. (a) Entrada do forno, com módulo de alimentação e vista do pré-forno e sistema de aspiração de gases; (b) detalhe do sistema de movimentação de rolos por engrenagem; (c) Módulo de queima com alto rendimento térmico com recuperação de ar quente; (d) Módulo padrão de queima: altamente isolante e rolos perfeitamente alinhado em ambas extremidades; (e) Módulo de resfriamento lento e de resfriamento direto: projetado para otimização da curva de resfriamento; (f) Seção final do forno com módulo de resfriamento final e saída do revestimento cerâmico.....	9
Figura 3.3 - Diagrama de equilíbrio CaO -SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15
Figura 3.4 - Curva de Gresificação de uma argila com elevado teor de CaCO <sub>3</sub> .....	15
Figura 3.5 - Diagramas de absorção d'água e retração linear p/ teores de 0,3 e 6% de CaO.....	16
Figura 3.6 - Difração de raios-x por um cristal.....	24
Figura 3.7 - Comparação entre a expansão por umidade em autoclave (3 h, 295 lb/cm <sup>2</sup> , 2,03 Mpa em vapor saturado a 213 °C) e a expansão atmosférica (4 meses de exposição) de materiais argilosos.....	35
Figura 3.8 - Expansão por umidade em função de tempo de tratamento após a queima em três temperaturas.....	36
Figura 4.1 - Rotina utilizada na caracterização das amostras.....	39
Figura 4.2 - Metodologia empregada na etapa pós-caracterização.....	39
Figura 5.1 - Difratoogramas das Amostras.....	47
Figura 5.2 - Micrografia da amostra Carminha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.....	48
Figura 5.3 - Micrografia da amostra Carminha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 5.000x.....	48
Figura 5.4 - Micrografia da amostra Lira na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.....	49
Figura 5.5 - Micrografia da amostra Lira na forma de pó não sinterizado com ampliação de 3.000x.....	49

---

Figura 5.6 - Micrografia da amostra Ventinha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.....	50
Figura 5.7 - Micrografia da amostra Ventinha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 5.000x.....	50
Figura 5.8 - Análise Térmica Diferencial da Amostra Carminha.....	51
Figura 5.9 - Análise Termogravimétrica da Amostra Carminha.....	51
Figura 5.10 - Análise Térmica Diferencial da Amostra Lira.....	52
Figura 5.11 - Análise Térmica Diferencial da Amostra Ventinha.....	52
Figura 5.12 - Análise Dilatométrica das Amostras Antes da Queima.....	53
Figura 5.13 - Difractogramas das amostras após a queima.....	59
Figura 5.14 - Micrografia da amostra Carminha após queima com ampliação 50x.....	60
Figura 5.15 - Micrografia da amostra Carminha após queima com ampliação de 500x.....	60
Figura 5.16 - Micrografia da amostra Lira após queima com ampliação de 50x.....	61
Figura 5.17 - Micrografia da amostra Lira após queima com ampliação de 1000x.....	61
Figura 5.18 - Mapeamento químico da argila Lira.....	62
Figura 5.19 - Espectro da microanálise da argila Lira.....	63
Figura 5.20 - Espectros EDS das argilas.....	63
Figura 5.21 - Porosimetria das Amostras.....	64
Figura 5.22 - Gráficos da dilatométrica correspondentes as matérias-primas puras Carminha, Ventinha e Lira.....	69
Figura 5.23 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à série Ventinha/Lira.....	71
Figura 5.24 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à série Ventinha/Carminha.....	71
Figura 5.25 - Gráficos dilatométricos correspondentes à série Ventinha/Lira e Ventinha/Carminha.....	72
Figura 5.26 - Gráficos de dilatométrica correspondentes a primeira série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.....	74
Figura 5.27 - Gráficos de dilatométrica correspondentes a segunda série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.....	75
Figura 5.28 - Gráficos de dilatométrica correspondentes a terceira série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.....	75

Figura 5.29 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à sobreposição das três séries Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.....	76
Figura 5.30 - Curvas de queima adotadas no estudo de caracterização das propriedades físicas e mecânicas das formulações VCL-2 e VCL-2c.....	78
Figura 5.31 - Difractogramas das Amostras das formulações combinado Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c) e sem adição de feldspato (VCL-2), após a queima a 1120 °C.....	80
Figura 5.32 - Mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira sem feldspato (VCL-2).....	81
Figura 5.33 - Mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c).....	82

Tabela 3.1 - Classificação dos Revestimentos Cerâmicos (Normas CEN).....	4
Tabela 3.2 - Correlação entre qualidade do produto e custo de produção.....	5
Tabela 4.1 - Geocronologia e Litoestatigrafia das amostras.....	38
Tabela 5.1 - Análise química das argilas Lira, Carminha e Ventinha sob forma de pó na fração granulometria de malhas mesh Tyler #80 e #325.....	44
Tabela 5.2 - Valores Analíticos Médios das Argilas Naturais de Sassuolo – Itália....	45
Tabela 5.3 - Valores Críticos de Parâmetros Químicos.....	45
Tabela 5.4 - Valores Analíticos Médios das Argilas Lira, Ventinha, Carminha.....	46
Tabela 5.5 - Área Específica das Amostras.....	55
Tabela 5.6 - Análise química das amostras após queima.....	56
Tabela 5.7 - Razões calculadas a partir dos dados da tabela 5.5 para álcalis/alumina ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) / $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alumina/sílica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ ), alcalinos terrosos/álcalis ( $(\text{CaO}+\text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} +\text{K}_2\text{O})$ ) e quartzo livre.....	57
Tabela 5.8 - Resultados da Porosimetria.....	64
Tabela 5.9 - Resultado do ensaio de EPU.....	65
Tabela 5.10- Série de composições tendo como referência a Ventinha.....	70
Tabela 5.11 - Série de formulações combinado Ventinha,Carminha e Lira com e sem adição de feldspato.....	73
Tabela 5.12 - Resultados de Porosidade Aparente (PA), Densidades Aparente (DA) e Real (DR) e Absorção de Água (AA).....	79
Tabela 5.13 - Resultados da Resistência a Flexão, MRF (MPa).....	79
Tabela 5.14 - Expansão por Umidade das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c) e sem adição de feldspato (VCL-2).....	83

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira desempenha papel importante no mercado externo, configurando o país como o 3º maior pólo exportador de revestimentos cerâmico. Em 1999, o Brasil ocupou o 4º lugar no mundo, em volume de produção de cerâmica de revestimento, com uma produção de 428,5 milhões de m<sup>2</sup>. A Figura 1.1 demonstra estes resultados, com base nos dados do relatório da ANFACER (Associação Nacional dos Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos)[1].

Mais de 75% da capacidade instalada de produção do país concentra-se nos estados de Santa Catarina e São Paulo. Os outros pólos emergentes estão localizados no nordeste, especificamente nos estados da Paraíba e Sergipe. O processo de fabricação predominante adotado em Santa Catarina e na Paraíba é o processamento por via úmida, com uma composição formulada da massa cerâmica. Já no pólo de São Paulo e no estado de Sergipe, o processo de fabricação utilizado é o processamento por via seca, com a utilização de massa cerâmica vermelha natural. A qualidade dos revestimentos cerâmicos produzidos no Brasil é reconhecida internacionalmente, no entanto, certos problemas relativos aos revestimentos cerâmicos, são ainda causadores de prejuízos para a indústria e o consumidor.

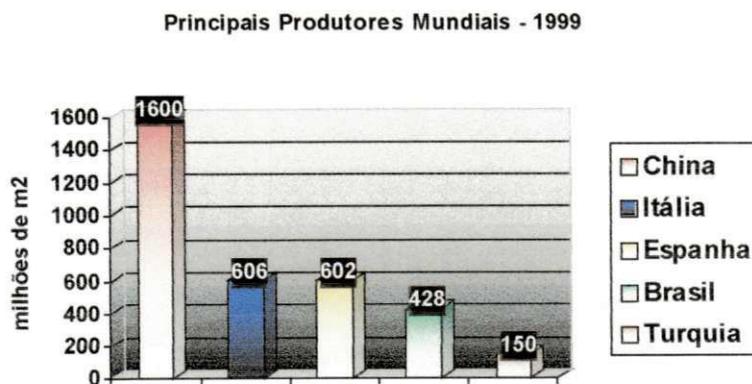


Figura 1.1 – Principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos – 1999 [1].

O Estado de Sergipe possui um pólo emergente na produção de revestimentos cerâmicos que utiliza o processo de moagem via seca e monoqueima rápida de argilas naturais vermelhas.

O Estado possui formações geológicas, como a formação Riachuelo e a formação Taquari, que são predominantemente calcíticas. Devido a isto, as argilas que estão disponíveis para exploração numa distância economicamente viável possuem um teor elevado de carbonato de cálcio. Na monoqueima semiporosa, normalmente a proporção de carbonato de cálcio deve ser baixo para reduzir a degaseificação que é produzida na etapa de pré-aquecimento, durante o ciclo de queima.

A utilização de argilas calcíticas, na fabricação de biscoitos semiporosos é justificada pela dupla função do carbonato de cálcio, como componente regulador da porosidade, além do mesmo propiciar uma redução no intervalo de queima.

Contudo, uma quantidade elevada de cálcio, provoca um aumento na absorção de água, um atraso no início da sinterização e uma redução no intervalo de queima. Desta forma, torna-se difícil conseguir produtos com uniformidade dimensional e de baixa porosidade.

A maior parte das patologias dos revestimentos cerâmicos está associada ao assentamento, sendo atribuídas, principalmente, à movimentação higrotérmica (devido à umidade e às variações de temperatura). O presente trabalho tem como meta apresentar uma solução tecnológica para o fenômeno da expansão por umidade em revestimentos cerâmicos produzidos por uma unidade industrial localizada no Estado de Sergipe.

## 2. OBJETIVOS

---

O objetivo do trabalho é verificar o fenômeno da expansão por umidade em argilas naturais com teores elevados de carbonato de cálcio utilizadas na fabricação de revestimentos cerâmicos pelo processo de monoqueima rápida, e correlacionar com as fases formadas.

Especificamente pretende-se caracterizar as argilas utilizadas no processo industrial, verificar a influência dos teores de carbonato de cálcio nas propriedades cerâmicas e encontrar uma composição adequada através da mistura das matérias-primas disponíveis que possam melhorar a qualidade do revestimento cerâmico.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 3.1 INTRODUÇÃO

---

Os revestimentos cerâmicos são produzidos a partir de matérias-primas que contêm argilominerais (base das argilas) [2], e por isso são considerados cerâmica tradicional. Entretanto, a cerâmica tradicional não é estática, obsoleta ou fora de contexto. Importantes desenvolvimentos continuam ocorrendo, em particular, na produção de revestimentos: melhores características estéticas e maior desempenho técnico do produto tem sido conseguidos com menor consumo de energia e impacto ambiental com um custo de operação mais baixo.

O revestimento cerâmico é hoje uma opção para a indústria da construção civil bastante difundida em escala mundial, cuja produção atingiu os 3,7 bilhões de metros quadrados por ano (mais que 100 m<sup>2</sup> por segundo).

Este volume de produção é sem dúvida a melhor demonstração da validade do material cerâmico no uso na construção civil, bem como, da confiabilidade da sua tecnologia de fabricação (processos e implantação).

A difusão do produto revestimento cerâmico nas aplicações mais diversificadas do ponto de vista geográfico, cultural e econômico implica numa diferenciação de materiais, que podem resultar muito diferentes uns dos outros

nas características técnicas, custos, prestações e, como consequência, na configuração da instalação produtiva.

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

Dependendo do tipo de matérias-primas utilizadas e da tecnologia de produção, existem diversos tipos de revestimentos cerâmicos com características distintas e cor do suporte diferenciada. Podem ser classificados dependendo de sua superfície em esmaltados ou não esmaltados, e dentro destas duas famílias principais, de acordo com o processo utilizado em extrudados e prensados. Podem ainda ser classificados em função do tipo de tratamento térmico em biqueima ou monoqueima .

Além desta subdivisão, estritamente ligada ao processo de produção utilizado, os revestimentos cerâmicos são classificados de acordo com suas características de absorção de água, mediante uma denominação tipológica de uso comercial, conforme apresentado na Tabela 3.1. É utilizada a denominação oficial estabelecida pela normativa europeia CEN (Comissão Europeia de Normalização) [4].

Tabela 3.1 – Classificação dos Revestimentos Cerâmicos (Normas CEN) [4].

Superfície	Tipo	Abs. Água (%)	Peso (Kg/m <sup>2</sup> )	Espessura (mm)	Classe
<b>Esmaltada</b>	Monoqueima branca	0-3	18-20	8-10	<b>BI</b>
	“	3-6	“	“	<b>BIIa</b>
	Monoqueima Vermelha	0-3	16-23	8-10	<b>BI</b>
	“	3-6	“	“	<b>BIIa</b>
	“	6-9	“	“	<b>BIIb</b>
	“	9-12	“	“	<b>BIII</b>
	Faiança Branca	6-9	7-8	3-4	<b>BIIb</b>
	“	9-25	“	“	<b>BII</b>
<b>Não esmaltada</b>	Grés Vermelho	0-3	18-20	8-10	<b>BI</b>
	“	3-4	“	“	<b>BIIa</b>
	Grés Porcelanato	0-1	18-22	8-10	<b>BI</b>

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

A Tabela 3.2 contém uma forma de correlação entre qualidade do produto, num amplo sentido, e seu custo relativo de produção dentro de mercados consolidados.

Tabela 3.2 - Correlação entre qualidade do produto e custo de produção.

CLASSE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Características técnicas</b>										
Cor do suporte	vermelho	vermelho	vermelho	vermelho	verm-bra	verm-bra	branco	branco	branco	branco
Número de componentes	1	1	max.3	max.3	max.3	max.3	min.4	min.4	min.4	min.4
Tamanho máximo	20x20	20x20	30x30	30x30	30x30	30x30	s/limites	s/limites	s/limites	s/limites
Resistência mecânica	baixa	baixa	baixa	boa	boa	boa	alta	alta	alta	alta
Conformidade aos padrões	-	-	-	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
<b>Características estéticas</b>										
Complexidade da decoração	x	x	x	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
<b>Classificação</b>										
Classes de classificação	nenhuma	nenhuma	nenhuma	max.3	max.3	max.3	max.3	min.3	min.3	min.3
<b>Custo de produção (US\$/m<sup>2</sup>)</b>	<b>1,5</b>									<b>20</b>

Limitada em alguns aspectos, esta classificação permite, contudo, avaliar alguns pontos fundamentais, que devem ser evidenciados, mesmo que aparentemente óbvios:

- 1- A tendência das massas vermelhas em atender, principalmente, à faixa média-baixa dos revestimentos cerâmicos, em termos de valor.
- 2- A evidência de que fabricar produtos de qualidade crescente implica num forte incremento do custo de produção.

Com a finalidade de elucidar melhor esta definição de qualidade, pode-se delinear os fatores que determinam a qualidade do produto revestimento cerâmico. Assim, de acordo com a Tabela 3.2, temos:

**a) Características técnicas**, determinadas por:

- i) Tipologia da massa (vermelha ou branca).
- ii) Números de componentes na massa.
- iii) Tamanho máximo produzido.
- iv) Nível térmico de queima.
- v) Resistência mecânica.

#### **b) Características estéticas:**

- i) Número e complexidade das decorações.
- ii) Eventuais operações adicionais de acabamento.

#### **c) Classificação**

- i) Grau de precisão na escolha.
- ii) Correspondência às normas.

Segundo esses fatores, pode-se atribuir à classe inferior produtos constituídos por “massas” naturais, normalmente vermelhas e monocomponentes, queimadas a baixas temperaturas, com decorações pouco elaboradas e não sujeitos a classificação rigorosa. À classe superior pertencem aqueles materiais produzidos com massas “quimicamente compostas”, completamente gresificados e enriquecidos com muitas decorações e operações de acabamento, com classificação minuciosa dos produtos acabados em base de defeitos, tonalidades e tamanhos.

O mercado mostra que há espaço para uma ampla série de tipologias de produtos entre esses dois extremos, e que podem ser melhor descritas em função não apenas das características intrínsecas mas também do processo de fabricação adotado e do tipo de uso especificado.

### **3.2 PROCESSAMENTO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**

---

O processamento desempenha um papel fundamental na qualidade do produto, dependendo também do tipo de produto que se deseja obter.

Basicamente, existem dois processos que são utilizados na indústria de revestimentos cerâmicos: monoqueima e biqueima. A monoqueima é o processo mais evoluído tecnologicamente, em que as peças prensadas e secas são esmaltadas e decoradas “a verde” antes da queima. A queima destes produtos realiza-se nos chamados “fornos a rolos” nos quais o material a queimar avança sobre tais rolos (cerâmicos ou metálicos) ao mesmo tempo em que são queimadas. Os ciclos de queima neste tipo de fornos são muito curtos: menos de uma hora [5]. Por outro lado, na biqueima, o esmalte é

aplicado sobre um suporte já queimado, e então passa por uma nova etapa de queima .

A Figura 3.1 ilustra o esquema de produção de revestimentos cerâmicos.

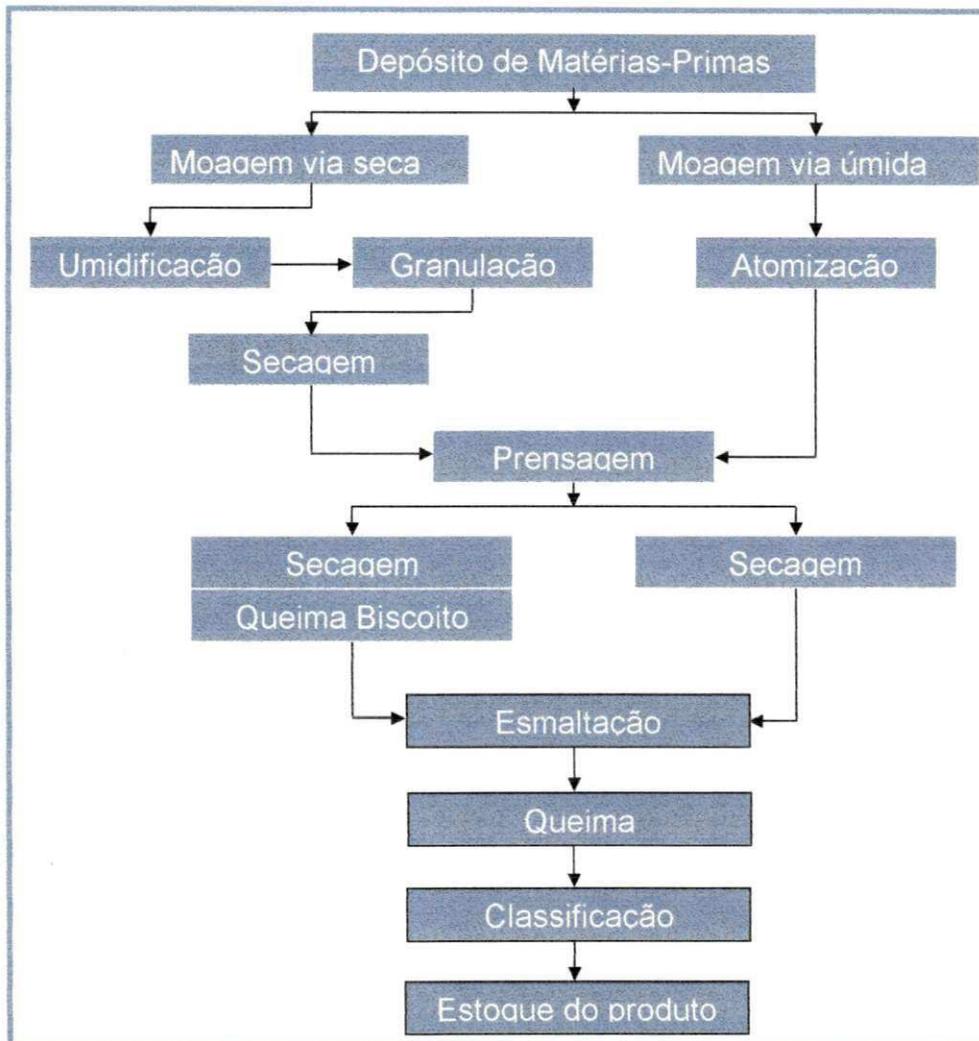


Figura 3.1 - Esquema de produção de revestimentos cerâmicos.

Uma massa quimicamente composta pela combinação de argilas e outros componentes são preparados geralmente por via úmida, moendo-se a composição em moinhos de bolas, com o qual se obtém uma barbotina de composição e granulometria controlada.

A barbotina obtida no processo anterior é convertida em um grânulo, constituído por um aglomerado de partículas, pronto para ser prensado, mediante o emprego de um "Spray Dryer" normalmente chamado "atomizador" que deixa o produto em ótimas condições de umidade e granulometria tão necessárias para uma boa prensagem.

A prensagem dos grãos atomizado é realizada dentro de uma matriz metálica especial, para a conformação das peças cerâmicas. Para esta

operação utiliza-se prensas hidráulicas que aplicam ao pó granulado pressões superiores a 250-300 Kgf/cm<sup>2</sup> de pressão específica.

As características técnicas do produto que se deseja obter ao final do processo, em aspectos tão importantes como resistência mecânica e estabilidade dimensional, dependerá de uma adequada distribuição dos grãos atomizado na matriz da prensa, assim como uma correta pressão específica. Uma vez conformada, as peças verdes ou suportes são secos em secadores rápidos verticais, com tempos de secagem inferiores a 60 minutos, que deixam as mesmas com um conteúdo de água residual inferior a 1%. Na continuação, as peças que vão saindo do secador com umidade <1% e a uma temperatura de 120°C, são conduzidos por uma linha que as transporta nas distintas etapas de aplicações de esmalte, onde vão recobrando-as, ao mesmo tempo, sendo decoradas em sucessivas aplicações geralmente por meio de técnicas serigráficas.

A seguir, temos a etapa de queima, que é a mais importante do processo cerâmico, sendo o controle da atmosfera do forno um dos pontos críticos para evitar a formação de defeitos.

Os fornos monoestrado a rolos (ver Figura 3.2) são os mais utilizados e evoluídos fornos da indústria de revestimentos cerâmicos. São os mais versáteis, por permitirem uma maior uniformidade de queima, maior produção com ciclos de queima reduzidos, menor desperdício de material, e menor consumo de combustível. Podemos dizer isto, quando os comparamos com os tradicionais fornos túneis, que ainda são utilizados em algumas indústrias, para o processo de biqueima [6].

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

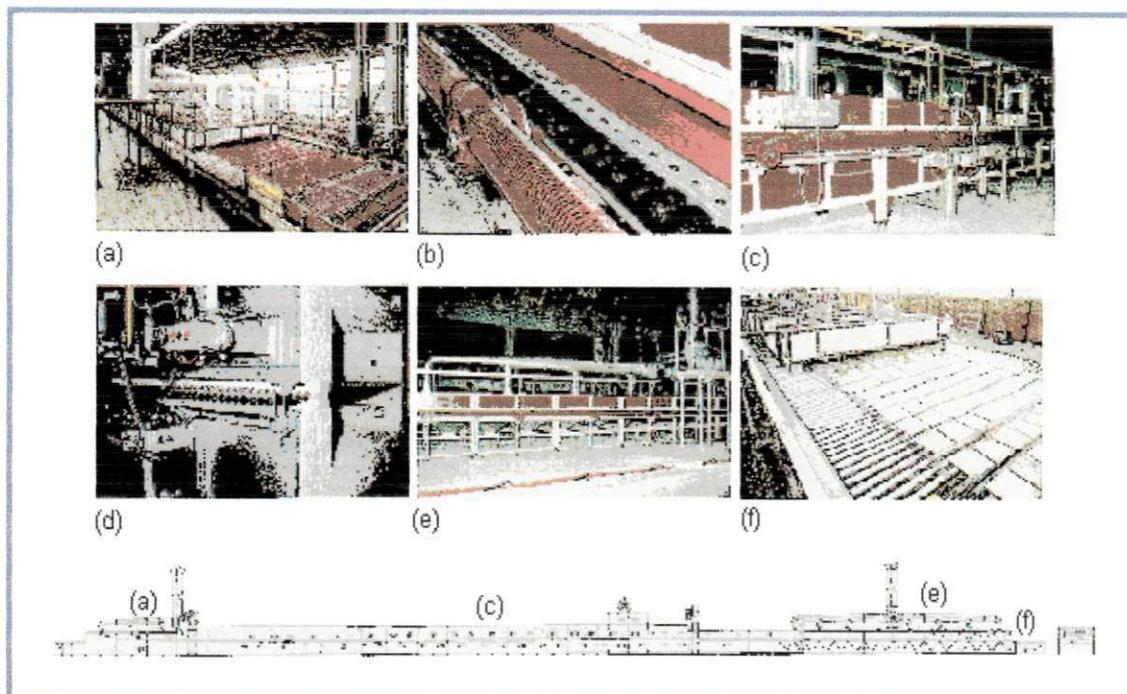


Figura 3.2 - Forno a rolos utilizado para queima de revestimentos cerâmicos. (a) Entrada do forno, com módulo de alimentação e vista do pré-forno e sistema de aspiração de gases; (b) detalhe do sistema de movimentação de rolos por engrenagem; (c) Módulo de queima com alto rendimento térmico com recuperação de ar quente; (d) Módulo padrão de queima: altamente isolante e rolos perfeitamente alinhado em ambas extremidades; (e) Módulo de resfriamento lento e de resfriamento direto: projetado para otimização da curva de resfriamento; (f) Seção final do forno com módulo de resfriamento final e saída do revestimento cerâmico [6].

O avanço do material é feito por um conjunto motorizado de rolos que consistem em tubos de aço e cerâmica, cujas características estão otimizadas para as temperaturas de operação previstas [7].

O sistema de combustão é composto por queimadores a gás e ar insuflado com alta velocidade de chama e emissão dos produtos da combustão diretamente no canal de queima. Os queimadores estão localizados nas paredes, acima e abaixo do tapete de rolos.

Todo o produto é queimado em um ciclo de queima, cuja temperatura máxima é da ordem de  $1150^{\circ}\text{C}$ . O processo total de queima demora menos de 60 minutos.

## **3.3 ARGILAS NATURAIS**

---

Para fabricação de pavimentos e revestimentos cerâmicos pelo processo de monoqueima rápida, são utilizadas predominantemente argilas naturais, com uma estrutura ilítico-caulinítica, e uma boa quantidade de quartzo e baixos teores de carbonatos.

### **3.3.1 MINERAIS PRESENTES NAS ARGILAS NATURAIS**

Os argilominerais utilizados como matéria-prima cerâmica raramente são encontrados puros. Então as impurezas presentes podem determinar suas propriedades. As argilas, particularmente, apresentam uma grande quantidade de minerais com composição variada. Em sua forma natural as argilas são constituídas de:

#### **3.3.1.1 Minerais de Origem Primária**

Estão presentes em rochas ígneas e não sofreram grandes alterações na sua composição. Os minerais primários são: tectossilicatos (feldspatos), inossilicatos (piroxenos) e filossilicatos (micas).

#### **3.3.1.2 Minerais de Origem Secundária**

São minerais formados pela ação de agentes físico-químicos sobre os minerais primários.

#### **3.3.1.3 Componentes Químicos**

Os principais componentes químicos presentes nas argilas são: sílica, alumina, minerais que contém alcalinos, compostos de cálcio, compostos de bário, compostos de titânio, compostos de magnésio, silicatos aluminosos, matéria orgânica, água coloidal e outras impurezas em maior proporção.

#### a) Sílica

A sílica se apresenta nas argilas da seguinte forma: no estado livre como quartzo ou em outra forma cristalina, como sílica amorfa ou como sílica coloidal. Também pode apresentar-se combinada com alumina em forma de minerais argilosos, combinada com fundentes e alumina na forma de feldspatos, mica e silicatos aluminosos.

A sílica livre causa os seguintes efeitos nas argilas:

- Reduz a plasticidade;
- Diminui a retração de secagem e queima;
- Reduz a resistência mecânica;
- Reduz a refratariedade em alguns casos.

O tamanho da partícula da sílica também é importante. Quando o tamanho da partícula é pequeno pode reacionar-se e atuar como fundente. As formas amorfas da sílica são mais reativas do que as cristalinas e portanto se convertem mais rapidamente em tridimita e cristobalita e reagem com os compostos fundentes a temperaturas mais baixas.

#### b) Alumina

A alumina está presente nas argilas na forma de minerais argilosos, na forma de feldspatos, mica e outros silicatos aluminosos.

#### c) Minerais Alcalinos

Os álcalis estão presentes nas argilas como:

- Silicatos e aluminosilicatos (feldspatos, micas);
- Cátions adsorvidos na superfície dos cristais dos minerais argilosos. O grau de absorção depende da superfície específica e da natureza dos minerais argilosos;
- Sais solúveis como sulfato sódico, cloreto de sódio, sulfato de potássio, etc.

Nos revestimentos cerâmicos e demais produtos cerâmicos quanto maior é a proporção de álcalis mais fundente é a massa cerâmica.

O principal efeito dos álcalis presentes nas argilas é reduzir a refratariedade, combinando-se com a sílica e a alumina, formando uma fase líquida a baixas temperaturas (700 °C).

#### d) Minerais de Ferro

Os principais minerais de ferro contidos nas argilas naturais são:

**Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):** Apresenta-se em forma de cristais cúbicos negros com uma dureza Mohs entre 5,5 e 6,5 e uma densidade entre 4,9 e 5,2 g/cm<sup>3</sup>. Não é freqüente em argilas, mas sim produzido pela redução parcial do óxido férrico. É encontrado em produtos gresificados de massa cerâmica vermelha.

**Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):** Apresenta-se em forma de cristais hexagonais de cor cinza metálico ou como partículas amorfas vermelhas, com uma dureza Mohs entre 5,5 a 6,5 e uma densidade entre 4,5 a 5,3 g/cm<sup>3</sup>. Não é comum em argilas submetidas a ação dos agentes atmosféricos, pois hidrata-se facilmente, convertendo-se em limonita. A hematita é um importante agente corante, principalmente em revestimentos cerâmicos de massa vermelha.

**Limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ):** É um óxido de ferro hidratado, que se apresenta em forma de partículas amorfas amarelas ou marrons, com uma dureza Mohs entre 5,0 a 5,5 e uma densidade entre 3,6 a 4,0 g/cm<sup>3</sup>. É muito comum nas argilas, sendo a responsável pela coloração amarela das mesmas. Durante o aquecimento perde água e forma óxido férrico vermelho, portanto este mineral é um dos responsáveis pela coloração vermelha dos produtos cerâmicos obtidos com argilas.

**Pirita ( $\text{FeS}_2$ ):** É um sulfeto de ferro que se apresenta na forma de cristais cúbicos de forma amarelada e que tem uma dureza de 6,0 a 6,5 e uma densidade entre 4,8 a 5,1 g/cm<sup>3</sup>.

Ao contrário dos óxidos de ferro, carbonatos e sulfatos, as piritas não formam a cor avermelhada do ferro, mas sim pequenas manchas negras.

Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) : Apresenta-se nas argilas como sal solúvel, produzido pela decomposição dos sulfetos de ferro e normalmente gera eflorescência.

Os principais efeitos dos compostos de ferro nas argilas são:

- Variação da cor;
- Redução da refratariedade da argila;
- Os compostos solúveis podem gerar eflorescência;
- Podem gerar manchas visíveis nos produtos cerâmicos.

#### e) Minerais de Flúor

Derivam diretamente de rochas primárias, tais como o granito. O principal mineral presente nas argilas é o Fluoreto de Cálcio ( $\text{CaF}_2$ ).

Os fluoretos são grandes contaminantes das argilas. Em altas temperaturas se comporta como um poderoso fundente e ao combinar-se com a argila volatiliza tetrafluoreto de silício ( $\text{SiF}_4$ ); que é altamente reativo e geralmente reduz o brilho das superfícies esmaltadas, podendo também atacar o revestimento refratário do forno. A quantidade de flúor não deve ser superior a 0,2%.

#### d) Matéria Orgânica

Apresenta-se de forma variada, provem da lixiviação que geram ácidos húmicos, da decomposição da matéria orgânica sobre a argila, da mistura de rochas betuminosas ou carbonáceas com a argila durante a sua decomposição.

Os principais efeitos da matéria orgânica são:

- Escurecer a matéria prima;

- Quando queimadas em uma atmosfera redutora no forno prejudica a cor final do produto e o comportamento durante a vitrificação;
- Reduz a quantidade de combustível requerida para a queima;
- Pode gerar o “coração negro”.

---

## 3.3.2 CARBONATOS

### 3.3.2.1 Carbonato de Cálcio

A calcita (designação do carbonato de cálcio) apresenta sistema romboédrico. Quando aquecida próximo a 900 °C se decompõe, segundo a reação :



O CaO reage, posteriormente, com a sílica e a alumina provenientes da decomposição dos argilominerais, para formar fases cristalinas cálcicas (silicatos e aluminossilicatos de cálcio) como por exemplo, *anortita* ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e a fase *gehlenita* ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Dependendo do ciclo de queima, da homogeneidade e até da granulometria do pó, os produtos resultantes das reações podem ser previstos no diagrama de equilíbrio CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrado na Figura 3.3. Num processo real, apenas indicações podem ser obtidas destes diagramas. Numa visão simplista, havendo regiões da peça onde há maior proporção de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poderá ocorrer formação de mulita. Em outras regiões, o CaO pode estar presente em maior proporção, reagindo com a sílica e a alumina para formar anortita. Caso o CaO não reaja durante a sinterização, em contato com a umidade do ar, pode hidratar-se formando o hidróxido Ca(OH)<sub>2</sub>, contribuindo para uma maior expansão por umidade [13].

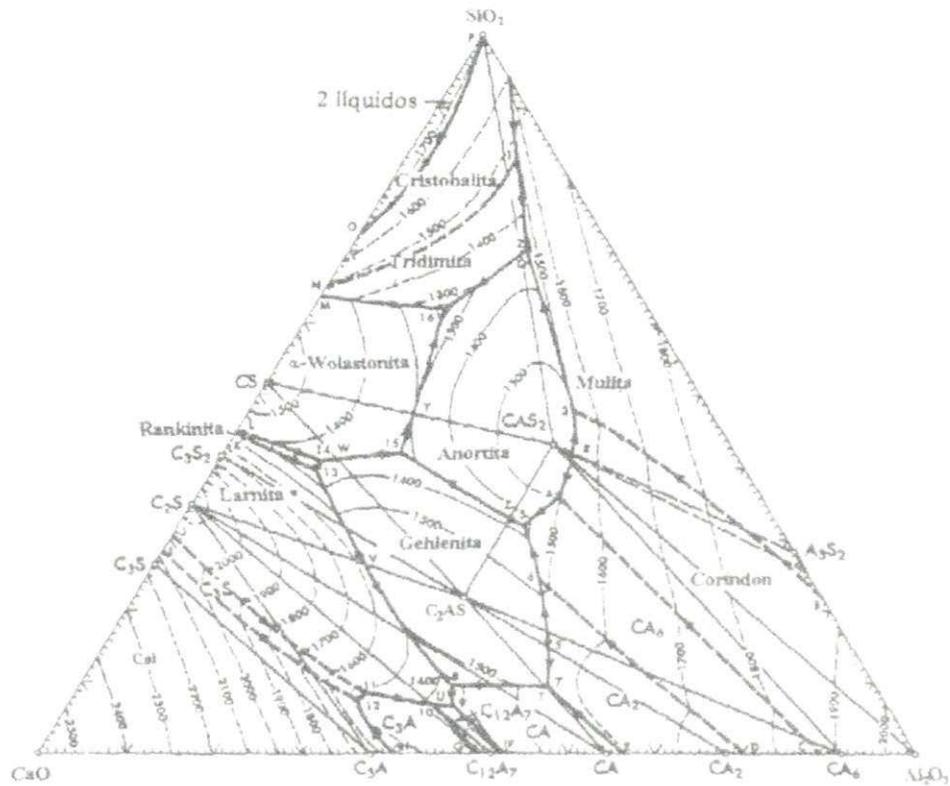


Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio CaO -SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26].

A Figura 3.4 apresenta valores da capacidade de absorção da água e da retração linear de uma argila com elevado teor de calcita.

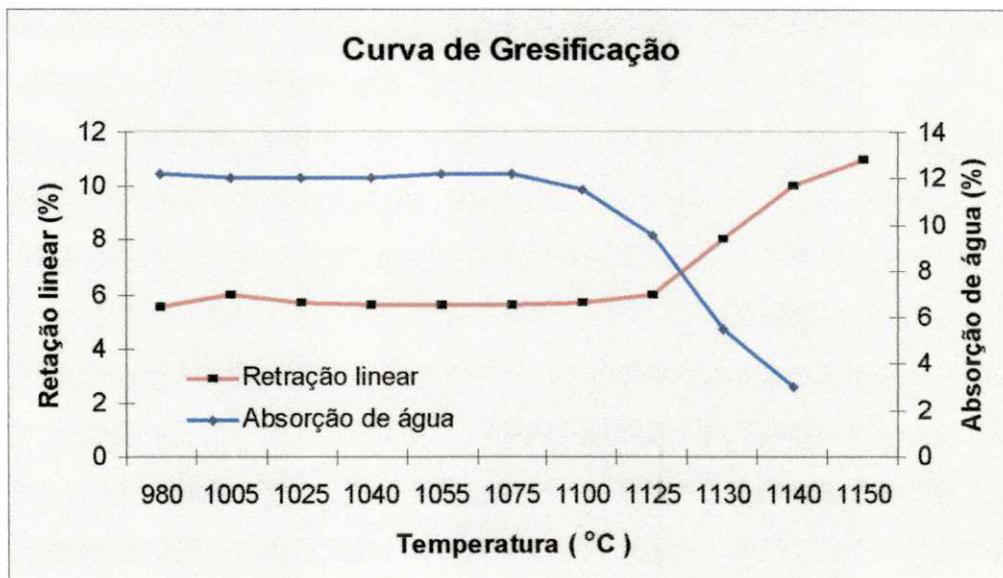


Figura 3.4 – Curva de gressificação de uma argila com elevado teor de CaCO<sub>3</sub> [12].

Observa-se claramente, que tanto a porosidade quanto à retração linear, praticamente não se altera numa ampla faixa de temperatura (980 a 1100 °C),

todavia nas temperaturas mais elevadas, percebe-se uma rápida diminuição da porosidade, ao passo que há um rápido aumento da retração até alcançar a fusão total da peça.

Este comportamento durante a queima difere das argilas não calcíticas, onde a absorção da água e a retração ocorrerão de forma gradativa. A justificativa para tal, está relacionada ao aumento da fase líquida que preenche progressivamente os poros.

Elevados percentuais de fases cristalinas, quartzo residual e fases cálcicas formadas durante a queima, aliado a falta de fases vítreas durante este intervalo de temperatura, conferem as peças cerâmicas obtidas com argilas calcíticas uma elevada porosidade, um coeficiente de dilatação alto e uma faixa de queima muito ampla. Pode também ocorrer nas temperaturas em torno dos 1100 °C, o desenvolvimento de fase vítrea com baixa viscosidade, o que provoca uma deformação imediata da peça.

A Figura 3.5 mostra diagramas da retração linear versus temperatura e da absorção da água versus temperatura de uma argila ilítico-caulinítica com quartzo e livre de carbonato de cálcio, a partir da qual foi sendo adicionada quantidade crescente de carbonato de cálcio para se estudar o efeito deste componente no intervalo de sinterização [12].

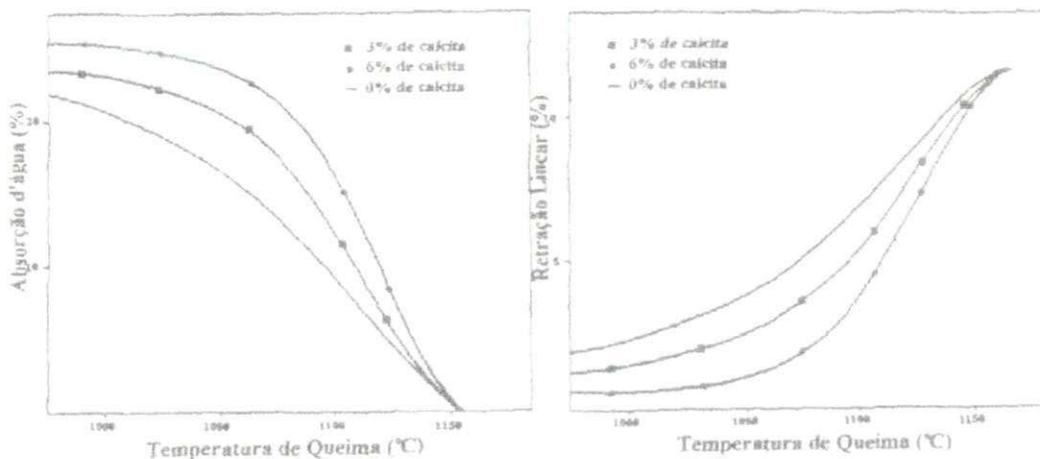


Figura 3.5 – Diagramas de absorção d'água e retração linear p/ teores de 0,3 e 6% de CaO.

Observa-se claramente que um aumento na quantidade do carbonato de cálcio provoca um aumento da porosidade e um atraso no início da sinterização, e quando a mesma começa a ocorrer, é de forma abrupta.

Este encurtamento no intervalo de sinterização torna difícil equilibrar as condições de queima dos produtos cerâmicos.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

---

Somente a partir do conhecimento das características técnicas desejadas, segundo as diversas tipologias de produto existentes no mercado, pode-se avançar em direção a etapa de pesquisa e caracterização das matérias-primas objetivando eleger as mais adequadas à obtenção do produto final.

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

As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como "argilominerais". Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Muitas das propriedades das argilas e outras matérias-primas dependem da natureza e quantidade dos minerais presentes, e por isso sua identificação e avaliação são de grande importância [8].

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

A identificação dos minerais argilosos é extremamente difícil, já que apresentam tamanhos de partículas muito pequeno que só podem ser observados por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou de Transmissão (MEV, MET), respectivamente.

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

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

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

As formulações de massa para revestimentos cerâmicos, utilizam matérias-primas naturais e constitui-se por dois tipos principais: os materiais argilosos e os não argilosos .

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

Argila pura, isenta de ferro, e argilas caulínicas, adicionadas de materiais não argilosos, utiliza-se na produção de monoqueima gresificada branca, grés porcelanato e faiança.

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

b) Matérias-primas não argilosas - São utilizadas em mistura com as argilas. Servem para formar o esqueleto do corpo cerâmico, ou atuam como formadores de fase líquida.

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

Além disso, para a formulação dos esmaltes cerâmicos, são utilizadas matérias-primas, que são divididas em fundentes, opacificantes e matérias-primas para pigmentos cerâmicos.

a) Fundentes: ácido bórico, bórax, carbonato de sódio, carbonato de potássio, compostos de lítio, carbonato de bário, carbonato de chumbo, , carbonato de cálcio, óxidos de chumbo, silicatos de chumbo, nitrato potássico, fluoretos, óxido de zinco;

b) Opacificantes: óxido de estanho, óxido de zircônio, óxido de cério;

c) Matérias-primas para Pigmentos Cerâmicos: compostos de cobalto, cobre, manganês, níquel, cromo, ferro, titânio, urânio, ouro.

Para a caracterização e pesquisa destas matérias-primas, são utilizados os ensaios descritos a seguir, que são divididos em:

- Métodos de extração e pesquisa de matérias-primas,
- Ensaio cerâmicos tradicionais,
- Técnicas para pesquisa e desenvolvimento.

Dentre as técnicas disponíveis para controle de qualidade dos produtos, destacam-se a porosimetria de mercúrio, picnometria convencional, análise superficial de partícula (BET), análise termo gravimétrica e termo diferencial (ATG/ATD) e dilatométrica.

As técnicas acima juntamente a difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a microsonda eletrônica (EDS) permitem que além do controle de qualidade sejam realizados estudos de pesquisa e desenvolvimento de materiais.

---

### 3.4.1 ENSAIOS CERÂMICOS

#### 3.4.1.1 Umidade da matéria-prima:

Este ensaio é feito no recebimento da matéria-prima.

Pesa-se uma amostra de material bruto, seca-se em estufa durante 24 horas a 110°C. Depois disso, pesa-se novamente e, através da Equação (1) obtém-se a umidade:

$$\%U = \frac{P_u - P_s}{P_u} \times 100 \quad (1)$$

onde:  $P_u$  = peso da amostra úmida;

$P_s$  = peso da amostra seca.

O conhecimento do teor de umidade é importante para determinar-se a quantidade de água que deve ser adicionada na moagem.

#### 3.4.1.2 Prensagem de corpos de prova

O material é prensado, para em seguida serem realizados ensaios físicos.

Para isso, é utilizada uma prensa hidráulica de laboratório, com capacidade de força de 100 000 kgf e estampos com medidas de 2 x 6 x 0,5 cm.

ocorra a desaeração, e baixar novamente aplicando uma força de 200 kgf/cm<sup>2</sup>. Levantar o estampo, e fazer a extração do corpo de prova. Rebarbar manualmente e identificá-los, marcando nas peças recém prensadas: código e número da matéria prima, procedência, data e outras observações, caso houver.

#### **3.4.1.3 Ensaio realizado com os corpos de prova**

A exceção do módulo de resistência à flexão, todos os ensaios descritos a seguir devem ser realizados com os corpos de prova queimados.

Para os resultados obtidos em um determinado ensaio, adota-se a média do ensaio de dois corpos de prova.

#### **3.4.1.4 Cor de queima**

É determinado visualmente, ou por espectroscopia na região do UV-visível.

#### **3.4.1.5 Módulo de ruptura à flexão**

O ensaio de ruptura à flexão é muito importante tanto a cru como após queima. Com este ensaio pode-se verificar a qualidade das matérias-primas e do produto, quanto à sua resistência mecânica, e com isto evitar problemas e defeitos.

Dentro do processo de produção, é recolhida uma peça de cada cavidade da prensa. A carga de ruptura à flexão em kgf/cm<sup>2</sup> determina-se sobre a peça recém-prensada, aplicando-se a Equação 5:

São pesadas 11 amostras de 20g, sendo que cada uma irá se constituir em um corpo de prova, para que se possa realizar todos os ensaios físicos descritos a seguir.

Colocam-se uniformemente as 20 g de amostra na cavidade do estampo inferior da prensa. Abaixa-se o estampo superior até atingir a massa, aplicando-se uma pressão de 200 kgf/cm<sup>2</sup>. Subir o estampo superior para que

$$E = \frac{3.P.L}{2.h^2.b} \quad (5)$$

onde:

P = força aplicada em kgf;

h = espessura da amostra em cm;

L = distância entre os dois suportes que servem de apoio para a peça em cm;

B = comprimento da amostra na zona de ruptura

Obs: 3PL = grandeza lida na régua do aparelho.

#### **3.4.1.6 Retração linear após queima**

É calculada através da Equação 6,

$$\%RL = \frac{Li-Lf}{Li} \times 100 \quad (6)$$

onde:

Li = comprimento inicial do corpo de prova em mm (antes da queima);

Lf = comprimento final do corpo de prova em mm (após a queima).

#### **3.4.1.7 Perda ao fogo**

É o cálculo da perda de massa, em porcentagem, provocada pela queima, eliminando água de constituição e matéria orgânica. Determina-se através da Equação 7:

$$\%PF = \frac{Pi-Pf}{Pi} \times 100 \quad (7)$$

onde:

Pi = peso inicial;

Pf = peso final;

### 3.4.1.8 Absorção de água

Este ensaio é feito para verificar se o produto se encaixa na tipologia adotada quanto a este item.

Determina-se através da Equação 8,

$$\%AA = \frac{P_f - P_i}{P_i} \times 100 \quad (8)$$

onde:

Pi = peso da peça seca;

Pf = peso da peça saturada de água

---

## 3.4.2 TÉCNICAS ESPECIAIS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir será apresentado o elenco de técnicas de análise de propriedades físicas e químicas para caracterização de matérias-primas e para pesquisa e desenvolvimento de produtos cerâmicos.

### 3.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

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

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

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm, e à grande

profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico (MO), resultando em imagens com aparência tri-dimensional [10]. Enquanto em microscópio ótico a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes, com MEV, qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor [11].

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

#### **3.4.2.2 Difração de Raios-X**

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

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

Se um feixe de raios-x com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-x em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras. O átomo isolado espalha o feixe incidente de raios-x em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras. A Figura 3.6 mostra um feixe monocromático de raios-x com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um

ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ .

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

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (12)$$

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

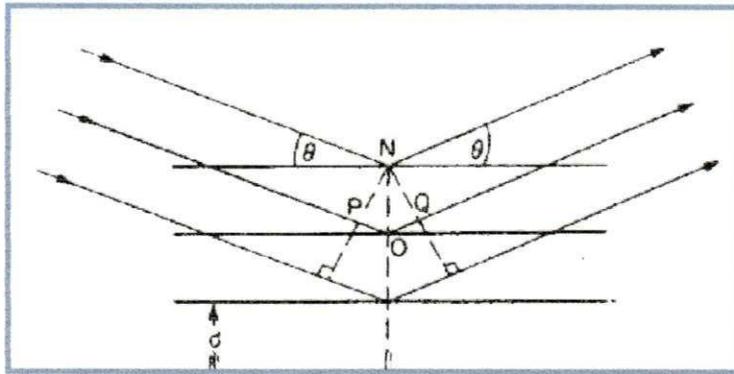


Figura 3.6 - Difração de Raios-X por um Cristal.

A equação é conhecida como Lei de Bragg e os ângulos  $\theta$  para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Fica claro, a partir da Equação 12, que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado.

### **3.4.2.3 Análises Térmicas**

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

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

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

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

Atualmente, existe um grande número de técnicas termoanalíticas disponíveis, sendo as principais: termogravimetria (TGA), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), dilatação térmica e análise termomecânica (TMA). Entre outras não muito difundidas estão: detecção de gás desprendido (EGD), análise de gás desprendido (EGA), termomecanometria (DMA), etc.

#### **3.4.2.4 Distribuição de Tamanho de Poros e de partículas**

Durante a fabricação materiais de revestimentos, muitas são as matérias primas utilizadas. Dentre estes componentes, existe uma grande diversidade de compostos, que variam tanto em relação a sua composição química quanto pelas características físicas.

Um destes parâmetros físicos de extrema importância na formulação destes materiais de revestimentos é a distribuição de tamanho de partículas que compõem as matérias primas deste sistema.

A combinação dos diversos tamanhos destes compostos segundo determinados tipos de distribuição fornecerá um produto mais ou menos denso. Dependendo da distribuição do tamanho destas matérias-primas às propriedades do material de revestimento poderão ser completamente alteradas.

Esta variação incide tanto nas propriedades mecânicas quanto nas propriedades químicas do produto.

Existindo uma quantidade muito grande de poros no material devido ao baixo fator de empacotamento, o composto exibirá uma resistência mecânica mais baixa.

Com o intuito de se avaliar as propriedades de materiais de revestimentos, análise granulométrica e de tamanho de partícula tem sido utilizada conjuntamente com a porosimetria de mercúrio para o estudo da

influência do tamanho de tamanho de partículas nas propriedades do produto acabado.

#### **3.4.2.5 Análise de Tamanho de Partícula e de Poros**

A granulometria de matérias primas para revestimentos influenciará fortemente no processo de moagem e nas etapas posteriores (secagem, armazenamento, etc). A composição granulométrica de um revestimento cerâmico é definida tendo-se em vista os produtos a serem fabricados e as propriedades exigidas desses produtos. Assim sendo, materiais de revestimentos são normalmente produzidos com massa de composição granulométrica variável, composta da fração grossa e a fração fina e intermediária. A quantidade de material fino associado a sua composição química pode determinar a sua reatividade e resistência em relação aos processos de prensagem. Já as frações grosseiras poderiam influenciar a retração de secagem e os processos de formação de fase líquida e sinterização (tamanho do defeito crítico).

#### **3.4.2.6 Análise granulométrica**

A análise da composição granulométrica de materiais de revestimentos é feita basicamente por duas técnicas de determinação de tamanho médio de partículas. Essas técnicas, ambas normalizadas são:

Para análise da fração grosseira, utilizando-se de peneiras com aberturas de malha padronizadas de acordo com escalas internacionais (Mesh, Tyller, ABNT). Essa classificação pode ser feita tanto com o material seco quanto com o material em suspensão aquosa, para a qual, até mesmo princípios de defloculação são empregados. O resultado é expresso em termos de percentagem acumulada da fração de partículas com determinado tamanho esférico equivalente. A técnica utiliza-se de peneiras em ordem seqüencial decrescente de abertura. da ordem de alguns milímetros. As peneiras finais da série, só a título de exemplificação, podem ser da ordem de alguns micrômetros (#325, abertura 44 $\mu$ m). Para partículas com diâmetro médio equivalente inferior aos acima apontados, a técnica utilizada é a da sedimentação, na qual as partículas sólidas são colocadas em suspensão

aquosa e deixadas para sedimentar. A aplicação da Lei de Stokes, relaciona o diâmetro da partícula com o tempo de sedimentação através da fórmula :

$$D^2 = 18 \eta . h / (d - d_0) g . t ; \quad (13)$$

onde :

D = Diâmetro médio das partículas

$\eta$  = Viscosidade do líquido

h = Altura de sedimentação

d = Densidade do pó

$d_0$  = Densidade do líquido

g = Aceleração da gravidade

t = Tempo

Um equipamento de uso universal para determinação do tamanho médio de partícula finas (entre 50 e 0,18  $\mu$ m) é o analisador de tamanho de partículas "SediGraf 5000" o qual, através de um feixe de raios-x finamente colimado, determina a concentração de partículas suspensas em um líquido, em função do tempo e da altura de sedimentação.

#### **3.4.2.7 Porosimetria de Mercúrio**

Uma das propriedades mais importantes em materiais de revestimentos é a estrutura de poros do material. Dependendo do tipo de poro e de sua distribuição, tem-se uma condição favorável ou não para a penetração da fase líquida no interior dos poros e que acaba por favorecer o processo de gresificação do produto final.

Outros parâmetros importantes para os revestimentos cerâmicos são dependentes da porosidade: a resistência mecânica e a condutividade térmica. A resistência mecânica relaciona-se com este parâmetro através do tamanho dos defeitos (poros) no interior do produto, bem como a porcentagem dos mesmos. A resistência mecânica relaciona-se inversamente ao aumento na quantidade de poros no interior do suporte. Já a condutividade térmica é proporcional ao inverso da porosidade.

A porosimetria de mercúrio é baseada na Lei de Capilaridade que governa a penetração de líquido em pequenos poros. Esta lei, no caso de

líquidos não molhantes (Hg por exemplo) e poros cilíndricos é dada pela Equação de Washburn :

$$D = -\frac{4\gamma \cos \varphi}{P} \quad (13)$$

Para aplicação da equação acima, deve-se atentar para as unidades e valores das diversas grandezas que aparecem na mesma, tais como:

D = Diâmetro em  $\mu\text{m}$

$\gamma$  = Tensão superficial do mercúrio = 485 dinas/cm

$\varphi$  = Ângulo de contato com valor aproximado de  $130^\circ$  o que resulta em  $\varphi \cos \varphi$   
= - 0,6428

P = Pressão em psi.

Desta forma tem-se:

$$D = -\frac{4 \times 485 (\text{dina/cm}) \times 10^4 (\mu\text{m}) \times (-0,6428)}{P(\text{psia}) \times 6,8948 \times 10^4 (\text{dina/cm.psia})} \quad \text{o que resulta em:}$$

$$D = \frac{180 (\mu\text{m.psia})}{P(\text{psia})}$$

O volume de mercúrio que penetra nos poros é medido diretamente como função da pressão aplicada. Contudo, algumas correções devem ser feitas quando da aplicação das equações acima. Algumas dessas correções são:

1. Nem todos os poros são cilíndricos, condição para a qual a equação foi deduzida.
2. Fatores geométricos com respeito aos poros devem ser considerados (por exemplo, poros do tipo garrafa).
3. Compressibilidade do mercúrio, do porta amostra e da amostra.
4. Variações no ângulo de contato.
5. Colapso da amostra sob pressão.

#### **3.4.2.8 Análise Superficial de Partícula (BET)**

A técnica de BET permite determinar a área superficial de partículas/unidade de massa mediante a adsorção de N<sub>2</sub> e/ou He sobre as superfícies que compõem o material. Existem duas possibilidades de análise nesta técnica. A primeira envolvendo a medida de três pontos do gráfico de volume adsorvido versus pressão relativa. Neste ensaio é determinado o parâmetro de área superficial em m<sup>2</sup>/g. A segunda possibilidade de ensaio envolve uma medida completa da curva de volume adsorvido versus pressão relativa, onde além do parâmetro de área superficial (m<sup>2</sup>/g), é fornecido a área de microporos (m<sup>2</sup>/g), volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g) e diâmetro médio de poros em micrometros.

### **3.5 EXPANSÃO POR UMIDADE**

---

A maior parte das patologias dos revestimentos está associada ao assentamento, sendo atribuídas, principalmente, à movimentação higrotérmica (devido à umidade e às variações de temperatura) como causa do descolamento de peças cerâmicas de revestimentos. Segundo Ioshimoto [14], a umidade, a fissuração e o descolamento de revestimentos cerâmicos, nesta ordem constituem as três principais manifestações patológicas em edificações habitacionais.

A expansão por umidade é apontada, desde a década de 20, como causadora do gretamento das superfícies vidradas de revestimentos cerâmicos e também, posteriormente, como principal fator que conduz ao descolamento dos revestimentos das superfícies de assentamento. Este termo, *expansão por umidade*, foi empregado pela primeira vez em 1926, como sendo uma das causas do gretamento dos vidrados de cerâmicas de revestimentos [15].

Segundo o levantamento bibliográfico de Chiari [16] “a expansão por umidade pode levar ao gretamento do vidrado e, para materiais que durante a sua utilização são colocados lado a lado, as tensões geradas quando cada um desses elementos se expande além de determinado limite podem ser suficientes para comprometer a estabilidade da estrutura. No caso dos revestimentos, esse efeito pode comprometer a aderência ao contrapiso (ou à parede) e dessa forma, levar ao descolamento”.

A expansão por umidade, relacionada a revestimentos cerâmicos, é influenciada por diversos fatores, desde a composição da peça até as condições ambientais a que a mesma será submetida como produto acabado. As matérias-primas utilizadas na composição da massa cerâmica para fabricação de revestimentos para pisos e paredes sofrem transformações e perda de água no processo de sinterização, sendo que estas transformações são dependentes da temperatura.

As fases constituintes do produto queimado, essencialmente produtos da transformação de argilominerais, podem reidratar em contato com a umidade do ar. A adsorção de água pela peça e a reidratação dos argilominerais acarreta um aumento das dimensões da mesma [15].

Em 1955, Smith [17] apresentou um estudo no qual descreve a expansão por umidade, através da identificação das causas e dos mecanismos pelos quais a expansão ocorre. Este estudo, ainda hoje é considerado o principal fundamento no estudo da expansão por umidade.

De acordo com a teoria formulada por Smith, a energia superficial dos sólidos atua como força motriz do processo de expansão por umidade. Os átomos localizados na superfície dos sólidos possuem um nível energético mais elevado do que os átomos no interior do sólido, pois, os átomos da superfície, por se encontrarem em regiões de descontinuidade, não conseguem completar suas ligações com os átomos vizinhos, portanto, buscam reduzir a sua energia, interagindo com os átomos do meio no qual o corpo sólido se encontra. Como a energia superficial ( $\gamma$ ) é expressa em termos de energia por unidade de área, a energia de superfície ( $E_s$ ) de um sólido é dada por :

$$E_s = \gamma \cdot \text{Área da superfície} \quad (6.1)$$

Então, procurando reduzir o nível de energia, os átomos da superfície tendem a exercer uma compressão sobre os átomos no interior, de modo a diminuir a área superficial e conseqüentemente a energia de superfície ( $E_s$ ). Se uma molécula de água é atraída mais fortemente pela superfície de um sólido, do que por outras moléculas de água, ela será absorvida naquela superfície. A água, sendo adsorvida na superfície do sólido, diminui a energia superficial deste sólido e conseqüentemente sua tensão superficial, reduzindo, portanto, a compressão existente permitindo assim o sólido se expandir.

O resultado direto é que quanto maior a redução da energia superficial do sólido, maior a expansão por umidade. Daí conclui-se que fases sólidas com maior energia superficial, poderão apresentar maior expansão por umidade.

As fases presentes nos materiais cerâmicos podem ser classificadas em amorfas, vítreas e cristalinas. As fases cristalinas embora apresentem alta energia superficial, possuem baixa superfície específica e não contribuem, para o processo de expansão por umidade [17].

Os constituintes amorfos não apresentam cristalinidade, como os silicatos amorfos, que possuem elevadas energia superficial e superfície específica e a saturação das valências não estáveis nas superfícies externas expostas proporcionam uma adsorção de água muito maior nestes constituintes do que nos cristalinos. A água é atraída por valências livres do tipo  $-Si^+$  e  $-Si-O^-$  existentes nas regiões de descontinuidades, ou seja, nas áreas superficiais do sólido, às quais acaba se ligando, formando grupos Si-OH e Si-OH-H<sub>3</sub>. Após a saturação das valências livres, maior quantidade de água poderá ser adsorvida, agora através das forças de Van der Waals, com uma redução adicional da energia de superfície [17].

As fases vítreas são um produto da fusão de sólidos inorgânicos que, ao ser resfriado até uma condição rígida, não conseguem se cristalizar e possuem superfície específica e energia superficial bem menor que os amorfos, mas submetidas à ação da água, sofrem um processo de lixiviação da superfície (troca de íons alcalinos do vidro e íons hidrogênio da água) que produz uma superfície com estrutura semelhante à da sílica amorfa. Esta proporciona, ainda a abertura de poros (inicialmente fechados) aumentando a superfície interna e, portanto, a expansão por umidade [15], [17].

Durante a queima os argilominerais perdem os íons oxidrila (radicais OH) de sua constituição e tem sua estrutura cristalina destruída prosseguindo a queima, os constituintes amorfos originados formarão, com o aumento da temperatura, compostos cristalinos estáveis, que pouco contribuem para a expansão por umidade. Contudo, temperaturas baixas de sinterização, ou patamares de sinterização muito curtos, podem resultar na permanência de argilominerais na sua forma amorfa. Então estes amorfos podem se reidratar por adsorção do vapor d'água [18]. Os silicatos amorfos apresentam grande quantidade de valências livres em sua superfície, portanto, grande quantidade de água pode ser quimissorvida pela saturação de ligações

incompletas de silício ou oxigênio, promovendo a reidratação destes minerais e, conseqüentemente, a expansão por umidade da peça [19].

Segundo Bresciani & Spinelli [20] um fator agravante da presença residual de argilominerais na sua forma amorfa é a possibilidade de existir CaO livre (proveniente da decomposição do  $\text{CaCO}_3$ ) na composição da peça. Este óxido reage com a metacaulinita (produto da desidroxilação do argilomineral caulinita) formando gehlenita, a qual, em contato com a umidade do ar, hidrata na proporção de oito moléculas de água para uma de gehlenita, aumentando a expansão por umidade da peça.

Ao analisarem os efeitos da presença de CaO e MgO, provenientes da decomposição de carbonatos de cálcio e magnésio em corpos argilosos, Vicenzi & Fiori [21] sugerem que estes atuam no sentido de aumentar a expansão, quando estes óxidos reagem com água formando hidróxidos.

Estudos mais recentes apontam que estes óxidos, durante a sinterização, reagem com as fases amorfas levando a formação de fases mais estáveis frente a umidade. A influência destes minerais na expansão por umidade irá depender da composição do restante da peça, da temperatura e do ciclo de queima.

Young & Brownell [22] estudaram os efeitos composicionais sobre a expansão por umidade em corpos argilosos, verificando a relação entre as razões de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  com os valores obtidos para a expansão por umidade destes corpos. Os resultados mostram que:

- quanto maior a razão  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maior a expansão por umidade. Pois a presença de álcalis favorece a formação de fases vítreas por funcionarem como fundentes, permitindo a fusão da sílica e, portanto, a formação de fase vítrea a temperaturas mais baixas;
- quanto maior a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , menor a expansão por umidade. A adição de quartzo finamente dividido tende a alterar a estrutura dos poros do material, permitindo que a umidade possa penetrar em um corpo contendo quartzo mais facilmente do que em um corpo inteiramente argiloso. Na medida que os minerais amorfos são transformados em produtos cristalinos, como mulita, ocorre liberação de sílica e os produtos da transformação possuem uma razão maior

de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  é de se esperar que uma composição com uma maior relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  deslocará o equilíbrio na direção de favorecer a formação de fases cristalinas, reduzindo a expansão por umidade nas peças sinterizadas.

### 3.5.1 REVERSIBILIDADE

É possível reverter à expansão por umidade ocorrida em revestimentos cerâmicos pela eliminação da água adsorvida, através de um reaquecimento da peça [30]. Ao aquecer-se uma peça expandida, a água adsorvida é liberada quando sua pressão de vapor atinge um valor que está relacionado com a energia de adsorção. A temperatura na qual este reaquecimento deveria ser feito mostra ser objeto de muita polêmica. Enquanto alguns autores [31], [32] apontam temperaturas próximas a 900 °C como necessárias para que a peça retorne às suas dimensões originais, outros indicam temperaturas por volta de 500 °C para eliminar a expansão por umidade, sem introduzir novas fontes de erro [27], [30]. Segundo Smith [17], em superfícies de silicato fraturadas, a água adsorvida fisicamente (das camadas mais externas) é eliminada em torno de 485 °C, enquanto que a água adsorvida quimicamente não pode ser eliminada abaixo de 705 °C.

De fato, ao se reaquecer a peça acima de 573 °C, além de se eliminar a expansão por umidade, se adicionam alterações dimensionais devidas à inversão do quartzo  $\alpha$  para o quartzo  $\beta$ , a qual ocorre nesta temperatura [9]. Portanto, medidas realizadas em peças reaquecidas acima destas temperaturas não podem ser indicadoras da real expansão por umidade eliminada.

Outra questão que se apresenta é o fato da impossibilidade da total reversão da expansão por umidade ocorrida. Segundo Bowman [10], a expansão irreversível medida em tijolos e revestimentos é devido a uma combinação de diversos componentes possíveis, incluindo: expansão por umidade, alívio de tensões térmicas e cargas externas aplicadas. Além disso, a presença de certos minerais pode introduzir sua própria expansão característica, isto é, devido ao inchamento das partículas quando submetidas à umidade, o material pode sofrer microtrincamento com conseqüente

destruição de sua elasticidade e habilidade de recuperar suas dimensões originais no reaquecimento. A presença destes minerais, que expandem o suficiente para causar microtrincamento, irá impedir a detecção da real expansão por umidade através de testes de reaquecimento [30].

### 3.5.2 MÉTODOS DE ACELERAÇÃO E MEDIÇÃO

Visto que a reversibilidade não apresenta confiabilidade, em termos de medida da expansão por umidade, torna-se necessário induzir a expansão por umidade, em corpos cerâmicos, de modo a obter-se medidas de variação de tamanho das peças quando sujeitas a um tratamento de expansão por umidade. A expansão por umidade de revestimentos cerâmicos, como ocorre em condições ambientais, é um processo extremamente lento e se faz necessária uma aceleração do processo para estudos em laboratórios. Esta aceleração se traduz na indução da expansão por umidade de revestimentos cerâmicos em condições muito mais severas do que as ambientais normalmente encontradas. Pode-se dizer que a adsorção de vapor de água por um sólido é afetada pela temperatura, pressão e natureza do sólido [22]. Ao se aumentar a temperatura ou a pressão (podendo também ser entendida como concentração) do vapor de água em contato com a peça, certamente será aumentada a velocidade com que a água é adsorvida por esta.

Um dos métodos utilizados na indução da expansão por umidade é a panela de fervura. Neste, as peças são imersas em água fervente por um tempo determinado, suficiente para que haja uma expansão detectável nas peças. A norma ISO 10545-10 [27] estabelece um período de 24 horas em que as peças devem permanecer imersas, após o qual são retiradas da panela de fervura e deixadas resfriar em temperatura ambiente por uma hora, quando é feita a primeira medida. Uma segunda medida é feita após três horas.

Outro método de aceleração consiste em submeter as peças a um tratamento em autoclave, onde elas permanecem em contato com vapor de água saturado. A ASTM C370 [33] propõe que este ensaio seja realizado a uma pressão de vapor saturado de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> (1,03 Mpa) durante um período de 5 horas.

Testes demonstraram que os valores obtidos para a expansão em autoclave superam em muitos aos obtidos em panela de fervura e ambos superam os valores obtidos para expansão em condições normais de serviço dos revestimentos cerâmicos [19], [22], [15]. Uma comparação entre a expansão por umidade obtida por tratamento em autoclave e em condições atmosféricas pode ser observado na Figura (3.7).

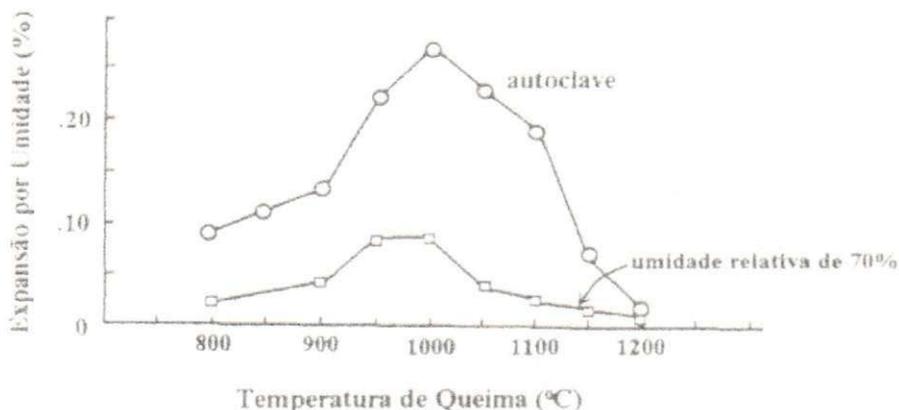


Figura 3.7 – Comparação entre a expansão por umidade em autoclave (3 h, 295 lb/cm<sup>2</sup>, 2,03 Mpa em vapor saturado a 213 °C) e a expansão atmosférica (4 meses de exposição) de materiais argilosos [22].

Valores bem distantes da expansão por umidade, entre as duas condições, são observados para temperaturas de sinterização próximas a 1000 °C e valores bem próximos ocorrem para a temperatura de sinterização de 1200 °C. Isto indica que uma correlação entre os valores de expansão por umidade obtida nas condições de tratamento em autoclave e nas condições atmosféricas se houver, deverá levar em conta a temperatura de sinterização, bem como, todas as implicações microestruturais e constitucionais que ela afeta no material a ser ensaiado.

Dados obtidos para o tratamento de peças cerâmicas porosas em autoclave [19], demonstraram que:

- Aumentando-se a pressão de vapor, aumenta a expansão por umidade;
- Aumentando-se o tempo de tratamento em autoclave, aumenta a expansão por umidade;
- Efetuando-se o tratamento em autoclave em ciclo único ou em vários ciclos, desde que o tempo total seja o mesmo, a expansão por umidade é a mesma.

Curvas características da expansão por umidade em relação ao tempo de tratamento em autoclave, para diferentes temperaturas de sinterização, estão demonstradas na Figura 3.8.

Podem ser observadas, nestas curvas, três regiões características:

- uma região inicial de rápido aumento da expansão;
- uma zona de transição;
- uma zona final de crescimento lento e constante.

- uma zona final de crescimento lento e constante.

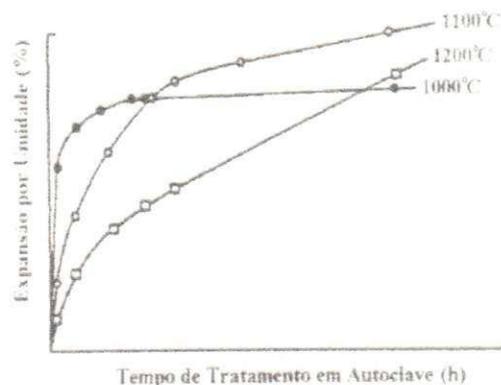


Figura 3.8 – Expansão por umidade em função de tempo de tratamento após a queima em três temperaturas [17].

A maior velocidade de aumento da expansão, que se observa nas primeiras horas de tratamento, deve-se, provavelmente, à saturação de superfícies expostas, prontamente disponíveis pelas fases amorfas. A saturação de valências livres e a subsequente adsorção física são consideradas responsáveis pelo comportamento inicial da curva, bem como pela região de transição. A curva, em sua fase final, apresenta leve inclinação, mas não parece tender a um equilíbrio, com a expansão crescendo de maneira constante. As fases vítreas sofrem modificações significativas no seu comportamento frente à umidade, durante o tratamento, havendo troca de íons e abertura de poros. Devido a estas alterações, supõe-se que estes componentes sejam os responsáveis pelo comportamento final do processo de expansão em métodos de aceleração. Esta teoria concorda com experimentos de Smith [17], que relaciona a inclinação da curva, na região final, à quantidade de fase vítrea presente nas peças sinterizadas. Smith sugere que superfícies vítreas, cujos íons modificadores de rede são substituídos por íons  $Pb^{+2}$ ,

apresentam uma maior resistência ao ataque da água. Em seus experimentos, observou que peças tratadas com acetato de chumbo apresentaram uma menor expansão por umidade que as peças não tratadas, concluindo que a fase vítrea mais resistente à água influenciou na redução da expansão por umidade. Curvas de expansão por umidade em peças sinterizadas a 1000, 1100 e 1200 °C (Figura 3.8) demonstram uma maior inclinação, na região final, para a temperatura de 1200 °C e inclinação zero para a temperatura de 1000 °C. Para maiores temperaturas de sinterização, maior quantidade de fase vítrea é formada e uma maior inclinação na região final da curva é observada. Isto confirma a teoria da contribuição da fase vítrea na zona final da curva de expansão por umidade.

Como meio de prever a expansão que irá ocorrer na peça em longo prazo, quando em serviço, ambos os métodos, panela de fervura e autoclave, apresentam desvantagens por seus resultados não apresentarem correlação aparente com as medidas de expansão obtidas em condições ambientais. Aumentando-se a temperatura e a pressão, não apenas se acelera o mecanismo de expansão que operam em condições normais, mas, também, condições severas podem induzir outros mecanismos que não se produziram ou seriam muito lentos a baixas temperatura e pressão. Reações que, normalmente, não ocorreriam, ou seriam demasiadamente lentas, podem ocorrer, se as condições de temperatura e pressão fornecerem a energia de ativação necessária ao processo [15]. Além disso, vários fatores que influenciam o processo de expansão por umidade, na realidade, não podem ser completamente levados em consideração nos ensaios de laboratório como, por exemplo, a inconstância da umidade relativa e temperatura do ambiente, impossibilitando a obtenção de valores exatos para a correlação com as condições de ensaio.

Também se deve considerar a expansão ocorrida nas peças antes de serem ensaiadas, já que é sabido que elas começam a expandir já no resfriamento, no interior do forno [34]. A norma ISO 10545-10 indica que as peças devem ser reaquecidas a uma temperatura de aproximadamente 550 °C, mantidas nesta temperatura por 24 horas e resfriadas em um dessecador, antes de serem ensaiadas na panela de fervura, a fim de eliminar a expansão por umidade que porventura tenha ocorrido até o momento do ensaio.

## 4. METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 METODOLOGIA ADOTADA

O objetivo do presente trabalho é analisar os efeitos do carbonato de cálcio sobre a expansão por umidade de corpos cerâmicos utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos. Então, foram utilizadas três argilas naturais empregadas na linha de produção de uma unidade industrial, que fabrica revestimentos cerâmicos utilizando o processo de moagem via seca e monoqueima de ciclo rápido.

As argilas naturais empregadas receberam a seguinte denominação: Lira, Carminha e Ventinha, provenientes do Estado de Sergipe. São argilas que apresentam as seguintes características geológicas:

Tabela 4.1 – Geocronologia e Litoestatigrafia das amostras [23].

Argila	Era	Período	Época	Idade	Grupo	Formação	Membro
Lira e Carminha	Mesozóico	Cretáceo	Inferior	Albiano	Sergipe	Riachuelo	Angico
Ventinha	Mesozóico	Cretáceo	Superior	Campaniano	Piacabuçu	Calumbi	

As amostras foram coletadas de acordo com a técnica descrita por Souza Santos [9]. A preparação dos corpos de prova seguiu o procedimento usual do processamento cerâmico : moagem, secagem, peneiramento, adição de umidade (para conformação), compactação, secagem e queima. A queima, nesta fase preliminar do trabalho, foi realizada em um forno monoestrado a rolo da linha de produção da unidade industrial, com um ciclo rápido de queima de 35 minutos, com uma temperatura máxima na zona de queima de 1120 °C e um patamar de 04 minutos .

Basicamente este estudo foi realizado em duas etapas. Na primeira foi realizada uma análise das amostras individuais, sendo caracterizado o pó e os corpos cerâmicos sinterizados. Na segunda etapa foi realizado um estudo visando otimizar uma composição com misturas das argilas disponíveis e também adição de aditivos.

Após a obtenção dos corpos cerâmicos, seguiu-se uma rotina para caracterização tanto do pó, quanto dos corpos sinterizados. A Figura 4.1 mostra a rotina de caracterização das amostras.

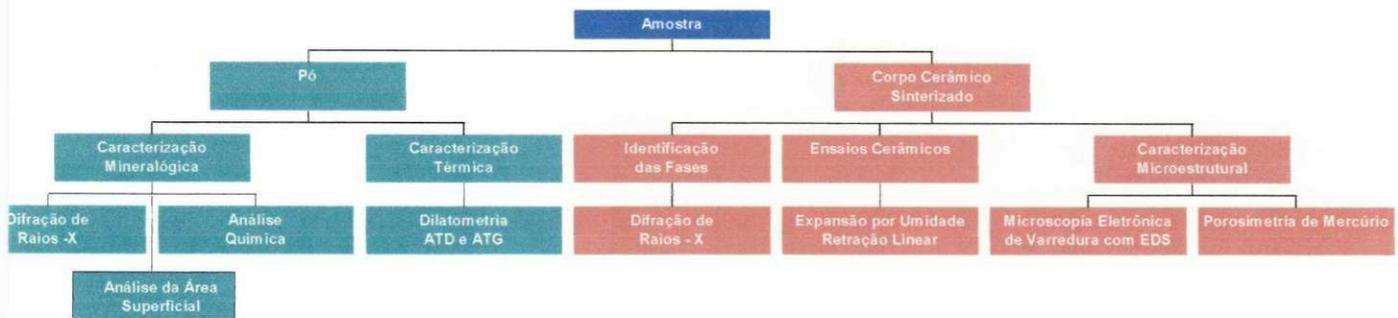


Figura 4.1 – Rotina utilizada na caracterização das amostras

A metodologia empregada na etapa pós-caracterização está descrita no fluxograma da Figura 4.2.

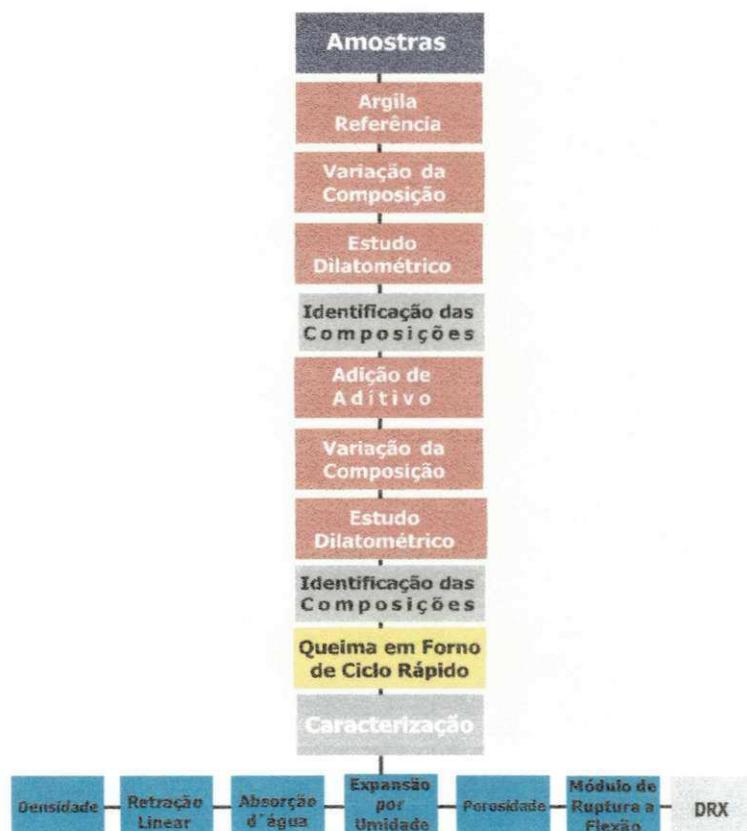


Figura 4.2 – Metodologia empregada na etapa pós-caracterização.

A partir das análises dos resultados da caracterização das amostras, Lira, Carminha e Ventinha, foi definida a argila referência, que combinada às demais, elaborou-se uma série de formulações, com o objetivo de se avaliar a variação das composições das argilas no estudo dilatométrico. Após a análise

das curvas dilatométricas, identificou-se qual a série de formulações que apresentou o melhor resultado.

Em seguida foi testada outra variável, que foi a adição de aditivos à composição da massa, para se verificar a formação de fases estáveis.

Uma outra linha de ação desenvolvida foi à variação da curva de queima (tempo x temperatura), pois de modo geral, uma peça cerâmica de constituição mais cristalina e com uma menor quantidade de fases amorfas e vítreas, irá apresentar menor expansão por umidade que uma peça, de mesma porosidade, rica em fases vítreas.

Para simular as condições de queima da indústria de revestimentos cerâmicas, se utilizou um forno de laboratório de queima rápida, onde se implantou a curva de queima definida para o estudo.

Após a obtenção dos corpos cerâmicos sinterizados, se procedeu a etapa de caracterização.

O ensaio de expansão por umidade foi realizado de acordo com a norma ISO 10545-10 [27], que define a metodologia de ensaio em peças cerâmicas para revestimentos.

Apesar da norma ISO 10545 especificar o método da panela de fervura para a determinação da expansão por umidade, este será substituído pelo método da autoclave.

## **4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

---

### **4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, TÉRMICA E MICROESTRUTURAL**

---

#### ***4.2.1.1 Difração de Raios – X***

A análise das amostras não sinterizadas (pó) e dos corpos cerâmicos sinterizados foram realizados em um difratômetro SIEMENS D5000, utilizando radiação Cu K $\alpha$ , 40KV / 40mA, tamanho do passo = 0,01 °/s, tempo do passo = 1,0 s, pó não orientado.

#### **4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise por Energia Dispersiva**

As amostras caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas dos corpos cerâmicos queimados. Estas amostras, com dimensões de 10mmX10mmx10mm sofreram um processo de secagem em estufa a 110 °C por 12 horas. Após a secas, as amostras passaram por duas etapas distintas. Na primeira etapa as mesmas receberam um recobrimento de carbono para realização do mapeamento químico. Na etapa seguinte foi aplicada uma camada de ouro para melhorar a imagem.

Na análise foi utilizado um microscópio ZEISS DSM 940 A , e uma microssonda PGT com tensão de 20 KV.

#### **4.2.1.3 Análise Superficial de Partícula (BET) e Porosimetria de Mercúrio**

As amostras caracterizadas pela técnica de análise superficial de partículas (BET) foram obtidas a partir do pó, utilizando-se corpos de provas prensados, apresentando uma dimensão de 5x5x5mm. As amostras foram submetidas a secagem em estufa a 110 °C por 2 horas.

As caracterizações foram efetuadas, seguindo a seguinte metodologia :

A amostra é pesada (M1), sendo posteriormente submetida a aquecimento à temperatura de 200°C por 1 hora. O sistema de vácuo é ativado até que pressões da ordem de 2mm de Hg sejam obtidas, seguido de resfriamento até temperatura ambiente. Em seguida é injetado o gás de trabalho sob vazão de 10 cm<sup>3</sup>/min até que o sistema entre em equilíbrio. O porta amostra é retirado e colocado em uma câmara refrigerada com nitrogênio líquido. A amostra é então submetida a diferenciais de pressão que permitem determinar o volume de gás adsorvido.

Na determinação da área específica foi empregado o BET ASAP – 2000, com a metodologia das isotermas de adsorção de nitrogênio.

### Porosimetria de Mercúrio

Na análise utilizou-se o porosímetro MICROMERITICS - Porosizer 9320. As amostras caracterizadas pela técnica de porosimetria foram obtidas a partir dos corpos de prova queimados, com dimensões de 5x5x5mm.

#### 4.2.1.4 Análises Térmicas

Na análise de dilatométrica, as amostras não sinterizadas, foram peneiradas para apresentar uma granulometria inferior a 80 mesh na série Tyler. Em seguida foram conformados os corpos de prova, de 10mm x 5 mm, utilizando-se uma pressão de 200 Kgf/cm<sup>2</sup>. Após a conformação foram submetidas à secagem em estufa a 110 °C por 12 horas. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura de 1100 °C.

O dilatômetro utilizado no ensaio foi o NETZSCH DIL 409 ES.

#### 4.2.1.5 Análise Química

As amostras foram abertas por via clássica em triplicata e a determinação dos componentes analisados foi realizado por espectrofotometria de absorção atômica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO), fotometria de chama (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), complexometria com EDTA, e gravimetria. A perda ao fogo foi determinada por calcinação controlada a 1000°C, já descontada a umidade. Os valores expressos de CaCO<sub>3</sub> (carbonato de cálcio), cujo peso molecular é de 100,08 g/mol, foram obtidos através de cálculo estequiométrico partindo-se do teor encontrado de CaO (óxido de cálcio) cujo peso molecular é 56,08 g/mol, não contido na diferença.

#### 4.2.1.6 Ensaios de Expansão por Umidade (EPU)

Cinco corpos de prova de cada amostra, foram separados para a realização dos ensaios de expansão por umidade. Inicialmente, os corpos de prova foram submetidos a uma requeima em mufla de acordo com o seguinte procedimento de aquecimento:

- taxa de aquecimento de 150°C/h até 550°C ;

- patamar a 550°C durante 4h; resfriamento em 14h até 70 °C

Retiradas da mufla, as peças foram armazenadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após a retirada do dessecador, foram efetuadas as medições com um micrômetro (resolução de 0,01 mm). Em seguida, os corpos de prova foram acondicionados na autoclave para o ensaio de expansão:

- aquecimento em 1h até atingir 153°C e 5 atm (0,5 Mpa) de pressão;
- patamar mantido nestas condições durante 2h;
- alívio rápido da pressão em 15 min; resfriamento em cerca de 2h;
- retirada da autoclave e secagem ao ar livre até temperatura ambiente

Em seguida os corpos de prova foram medidos e os valores da expansão obtidos pela equação:  $EPU \text{ (mm/m)} = (L_i - L_f) * 1000 / L_i$ ,

Onde:  $L_i$  = comprimento inicial do corpo de prova (mm)

$L_f$  = comprimento final do corpo de prova (mm)

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

---

#### 5.1.1 ANÁLISE QUÍMICA

---

Os resultados obtidos na análise química das argilas na forma de pó estão evidenciados na Tabela 5.1. A análise foi realizada para duas frações granulométricas distintas do pó: a fração correspondente à abertura de #80 mesh da série Tyler (equivalente a 180  $\mu\text{m}$ ) e a fração de malha #325 mesh Tyler (equivalente a 45  $\mu\text{m}$ ). O objetivo de utilizar estas duas frações foi para verificar a presença e a distribuição de partículas duras de calcita e dolomita e quartzo, já que as presenças das mesmas são consideradas impurezas e causam sérios problemas no processo de fabricação de produtos por monoqueima de ciclo rápido.

Tabela 5.1 – Análise química das argilas Lira, Carminha e Ventinha sob forma de pó na fração granulometria de malhas mesh Tyler #80 e #325.

	Carminha #80	Carminha #325	Lira #80	Lira #325	Ventinha #80	Ventinha #325
%SiO <sub>2</sub>	56,62	51,84	62,45	62,73	70,64	65,08
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,98	19,46	13,86	11,38	12,36	13,76
%Na <sub>2</sub> O	1,14	1,11	1,39	1,39	0,98	0,89
%K <sub>2</sub> O	2,57	2,40	2,88	2,12	2,94	2,98
%CaO	11,01	11,82	5,43	6,59	1,81	1,52
%MgO	1,00	0,91	1,05	0,97	1,01	0,98
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,60	5,76	5,59	5,01	4,18	5,22
%CaCO <sub>3</sub>	19,65	21,09	9,89	11,76	3,23	2,71
Perda ao fogo	11,08	12,67	7,87	9,81	6,08	9,61

A análise dos dados demonstra similaridade entre as argilas Lira e Carminha, fato este devido à formação geológica de ambas serem idênticas na Tabela 4.1.

A Tabela 5.2 apresenta a média dos valores analíticos das composições de massa utilizada no Distrito Cerâmico de Sassuolo na Itália, que produz cerca de 40% do volume total de revestimentos cerâmicos produzidos mundialmente.

Fazendo-se uma comparação dos resultados analíticos obtidos, com os valores da Tabela 5.2, percebe-se que os teores de do óxido de cálcio (CaO) e conseqüentemente do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) apresentam teores elevados. De acordo com Minichelli & Polizzotti [24], as argilas naturais vermelhas para monoqueima rápida devem apresentar um teor total de carbonatos inferior a 3%. Já para Sánchez & Garcia [25] este teor deve ser inferior a 5%.

Então de acordo com estas considerações, os valores médios evidenciados na caracterização química das frações #80 e #325, podem ser classificados de elevado para a argila Carminha (valor médio= 20,37%), ser considerado alto para a argila Lira (valor médio= 10,885%) e dentro dos padrões para a argila Ventinha (valor médio=2,97%).

Tabela 5.2 – Valores Analíticos Médios das Argilas Naturais de Sassuolo – Itália [24].

Óxidos	Argila Natural de Queima Vermelha	Argila Natural de Queima Branca
SiO <sub>2</sub>	66 ...68	71...73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16...17	16...17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6...7	1...1,3
Na <sub>2</sub> O	1,5...2,5	1,5...2,5
K <sub>2</sub> O	2...3	2...3
TiO <sub>2</sub>	0,5...1	0,5...1
MgO	0,2...0,6	0,2...0,6
CaO	0,2...0,6	0,2...0,6

Comparando-se agora os valores médio do óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtidos, com os valores críticos de alguns parâmetros químicos para monoqueima rápida vermelha da Tabela 5.3, observa-se que os mesmos estão dentro dos limites estabelecidos por Minichelli & Polizzotti.

Tabela 5.3 – Valores Críticos de Parâmetros Químicos [24].

Parâmetro	Argila Natural de Queima Vermelha	Argila Natural de Queima Branca
Sulfetos	< 0,1 %	< 0,1 %
Carbonatos	< 3 %	< 3 %
Bentonita	< 3 %	< 3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 8 %	< 2 %

Outro aspecto observado na análise química é que os totais de óxidos fundentes (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) se apresentaram dentro dos limites nas argilas Lira, Carminha e Ventinha quando comparados com as argilas de Sassuolo na Itália Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores Analíticos Médios das Argilas Lira, Ventinha, Carminha e das Argilas Naturais de Sassuolo – Itália.

Argilas ( valor médio entre #80 e #325)	% Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% SiO <sub>2</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Lira</b>	<b>1,82</b>	<b>12,62</b>	<b>62,59</b>	<b>5,30</b>
<b>Carminha</b>	<b>1,80</b>	<b>15,72</b>	<b>54,23</b>	<b>5,18</b>
<b>Ventinha</b>	<b>1,95</b>	<b>13,06</b>	<b>67,86</b>	<b>4,70</b>
<b>Argilas Italianas [24]</b>	<b>1,75 – 2,75</b>	<b>16 - 17</b>	<b>66 - 68</b>	<b>6 - 7</b>

Os valores médios das frações #80 e #325 da sílica (SiO<sub>2</sub>) evidenciada nas amostras Lira (62,59%), Carminha (54,23%) e Ventinha (67,86%), demonstram que somente a amostra Ventinha se enquadra na comparação com as argilas italianas. Para a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tanto a Lira (12,62%) quanto a Ventinha (13,06%), estão com os valores médios fora do intervalo de comparação da Tabela 5.4. Os revestimentos cerâmicos gressificados se caracterizam por uma alta resistência mecânica (> 18 Mpa) e uma absorção de água inferior a 10%. Estas propriedades normalmente são obtidas mediante a introdução de matérias primas fornecedoras de óxidos alcalinos (Na<sub>2</sub>O e principalmente o K<sub>2</sub>O), que devido à formação de fase vítrea, reduz a porosidade da peça. Contudo, a presença de óxidos alcalinoterrosos (CaO e MgO) normalmente reduz o intervalo de queima e aumenta as deformações (defeitos geométricos e de bitolas) nesta etapa do processo. Devido a esta dificuldade de estabilização não é recomendável a utilização de argilas com teores de carbonato de cálcio superior a 5%, na produção de revestimentos cerâmicos gressificados.

## 5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas das argilas Carminha, Lira e Ventinha.

Observa-se uma certa similaridade entre as amostras no que diz respeito a composição mineralógica presente. As exceções estão relacionadas com a ausência de vermiculita na argila Carminha e a não identificação de calcita na argila Ventinha.

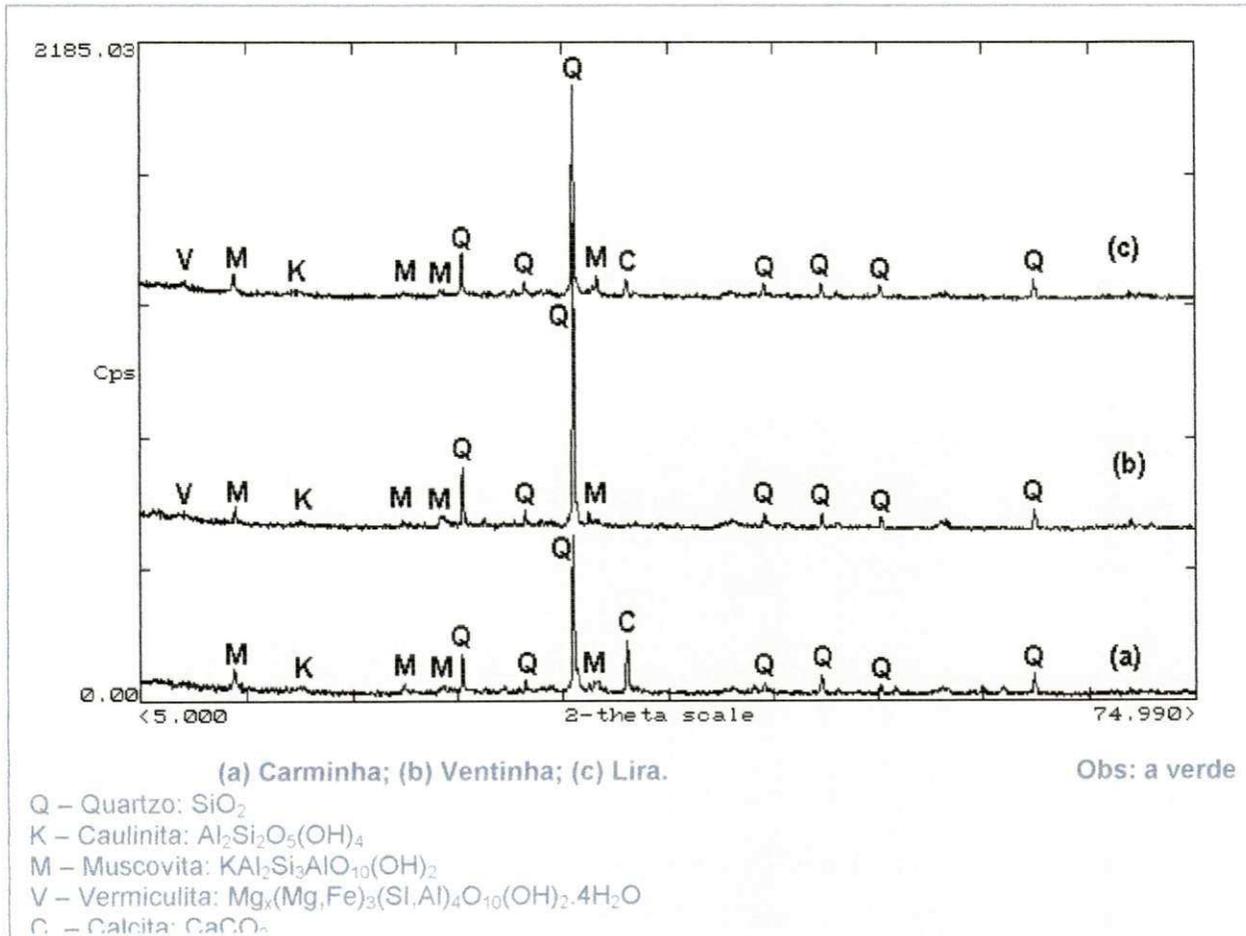


Figura 5.1 – Difratogramas das Amostras.

Comparando-se os difratogramas com os resultados da análise química, percebe-se que os mesmos estão coerentes, pois a intensidade observada nos picos da calcita, está de acordo com os valores percentuais obtidos na análise química. Ou seja, o maior pico é para a argila Carminha que apresentou o maior valor percentual em peso (21,09%) na análise química.

Outros aspectos evidenciados nos difratogramas são os picos de baixa intensidade da caulinita em todas as argilas, que confirmam os baixos teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presente na análise química.

### 5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.3 são referentes à amostra Carminha na forma de pó não sinterizado.

Na Figura 5.2 visualiza-se partículas, onde se percebe uma morfologia do pó de formato irregular e subesférico com dimensões da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$ . O aglomerado mostrado na Figura 5.3 apresenta uma grande dispersão no tamanho das partículas e morfologias distintas (folhas planas e subesferas).

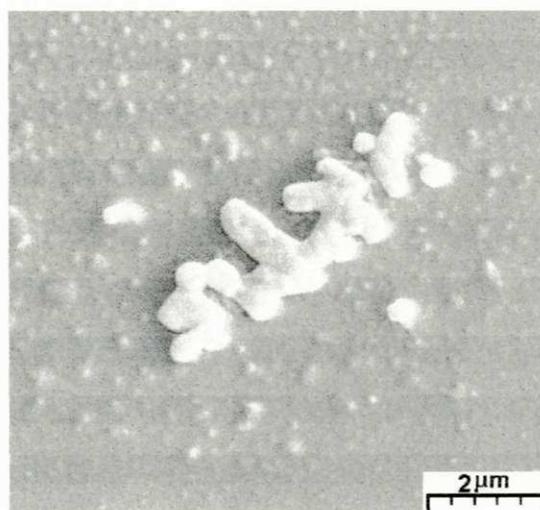


Figura 5.2 – Micrografia da amostra Carminha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.

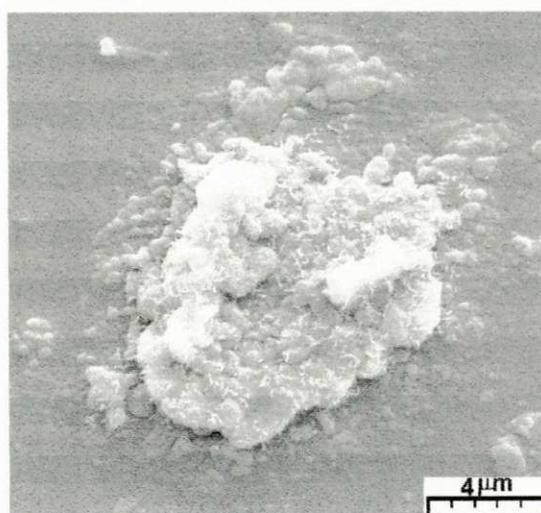


Figura 5.3 – Micrografia da amostra Carminha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 5.000x.

A micrografia da Figura 5.4 apresenta uma morfologia distinta para a argila Lira com placas lamelares com um tamanho médio de  $2\mu\text{m}$ . A Figura 5.5 mostra um aglomerado destas partículas, também na forma lamelar.

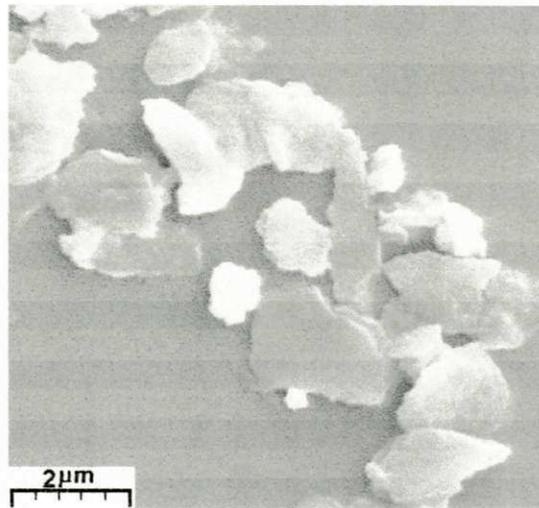


Figura 5.4 – Micrografia da amostra Lira na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.

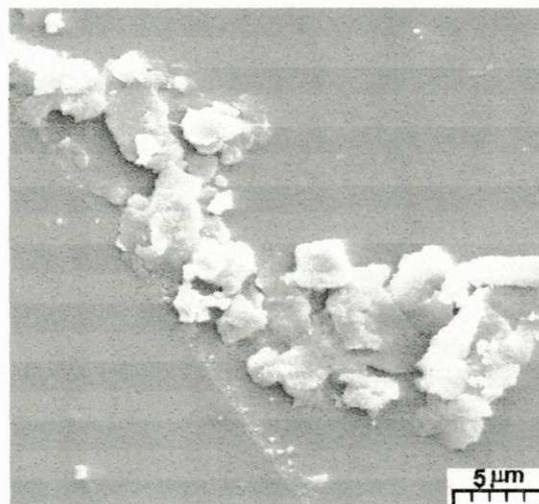


Figura 5.5 – Micrografia da amostra Lira na forma de pó não sinterizado com ampliação de 3.000x.

A argila Ventinha apresentou uma grande dispersão nos tamanhos das partículas e grãos muito densificados. As Figuras 5.6 e 5.7 evidenciam estas características.

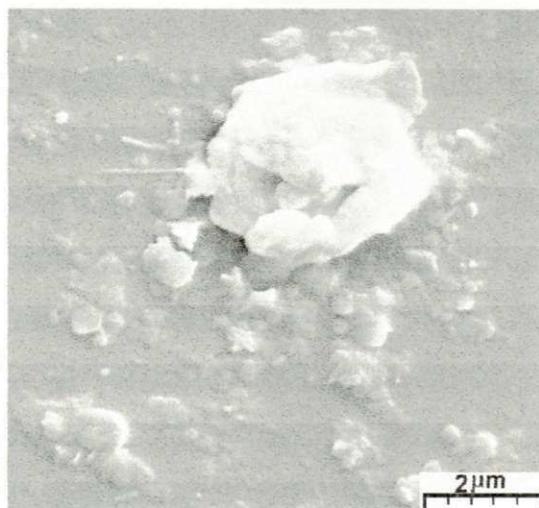


Figura 5.6 – Micrografia da amostra Ventinha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 10.000x.

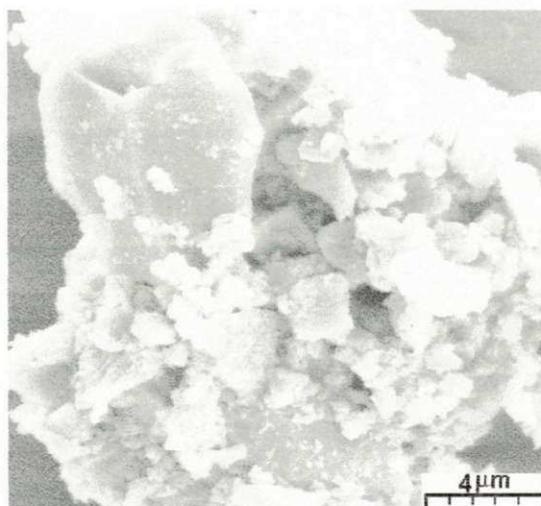


Figura 5.7 – Micrografia da amostra Ventinha na forma de pó não sinterizado com ampliação de 5.000x.

---

#### 5.1.4 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 5.8 apresenta a curva da análise térmica diferencial – ATD obtida da amostra Carminha, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

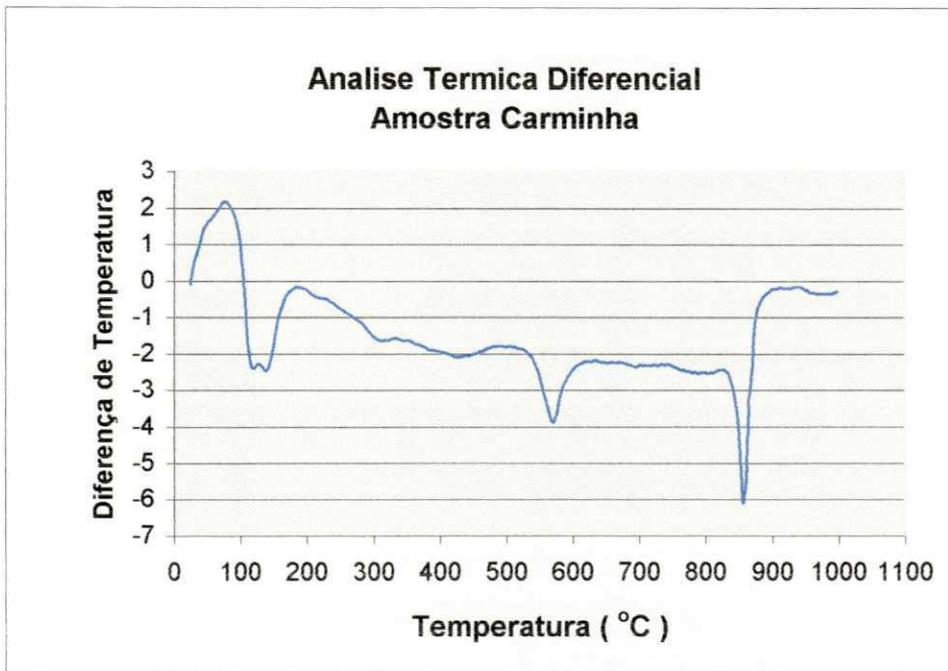


Figura 5.8 – Análise Térmica Diferencial da Amostra Carminha.

A Figura 8.9, mostra a análise termogravimétrica – ATG da amostra Carminha realizada com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

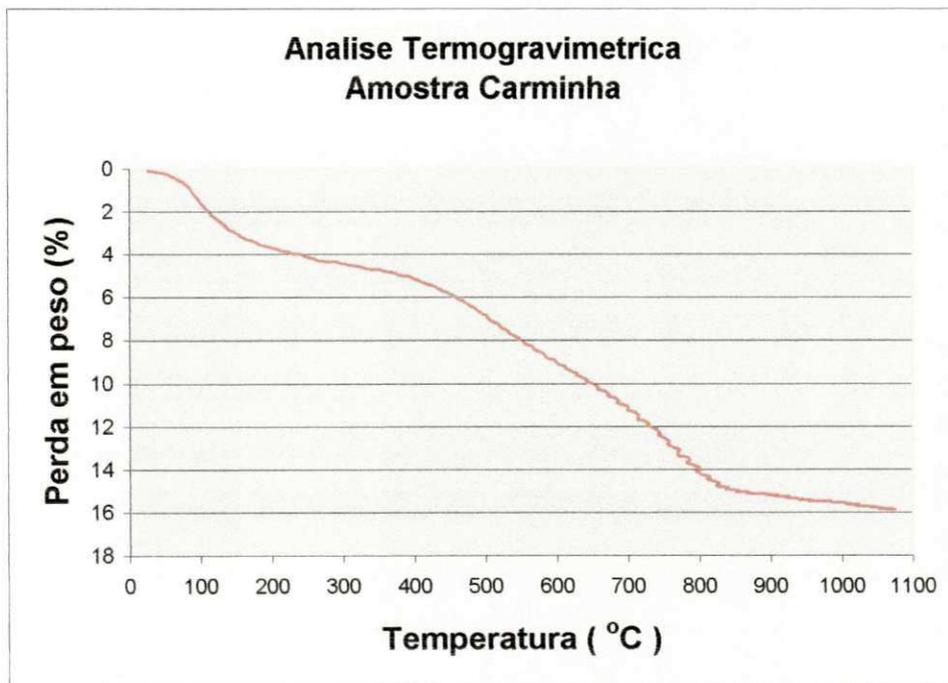


Figura 5.9 – Análise Termogravimétrica da Amostra Carminha.

A Figura 5.10 mostra o resultado da análise térmica diferencial realizada na argila Lira, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto a Figura 5.11 apresenta a curva ATD para a amostra da argila Ventinha.

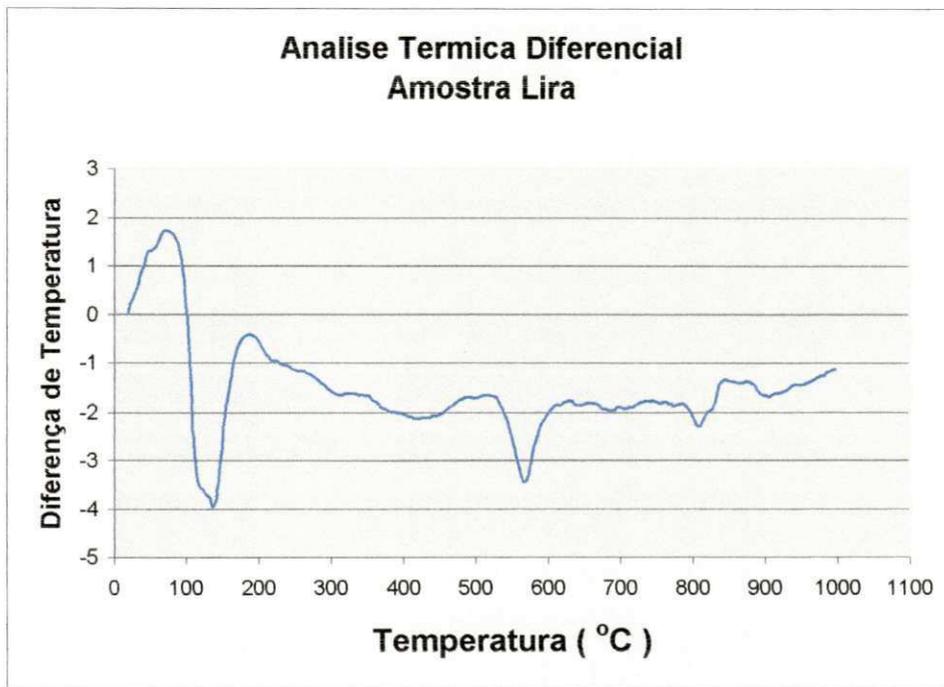


Figura 5.10 – Análise Térmica Diferencial da Amostra Lira.

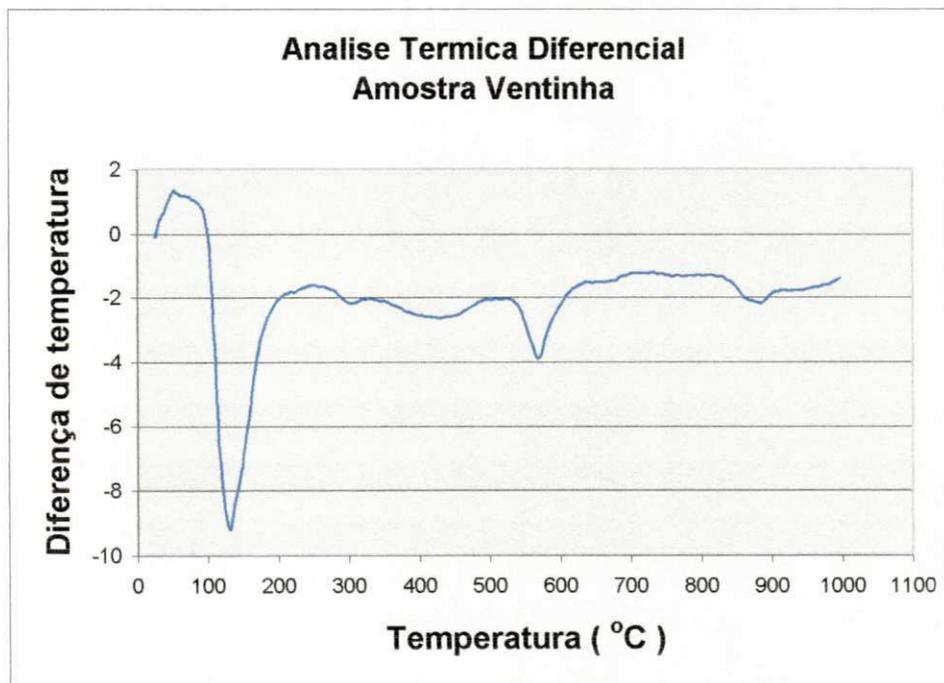


Figura 5.11 – Análise Térmica Diferencial da Amostra Ventinha.

A Figura 5.12 apresenta o resultado das análises dilatométricas realizada nas amostras Lira, Carminha e Ventinha. As curvas foram plotadas em conjunto para possibilitar uma comparação entre as mesmas. O ensaio

dilatométrico foi realizado com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 1100 °C.

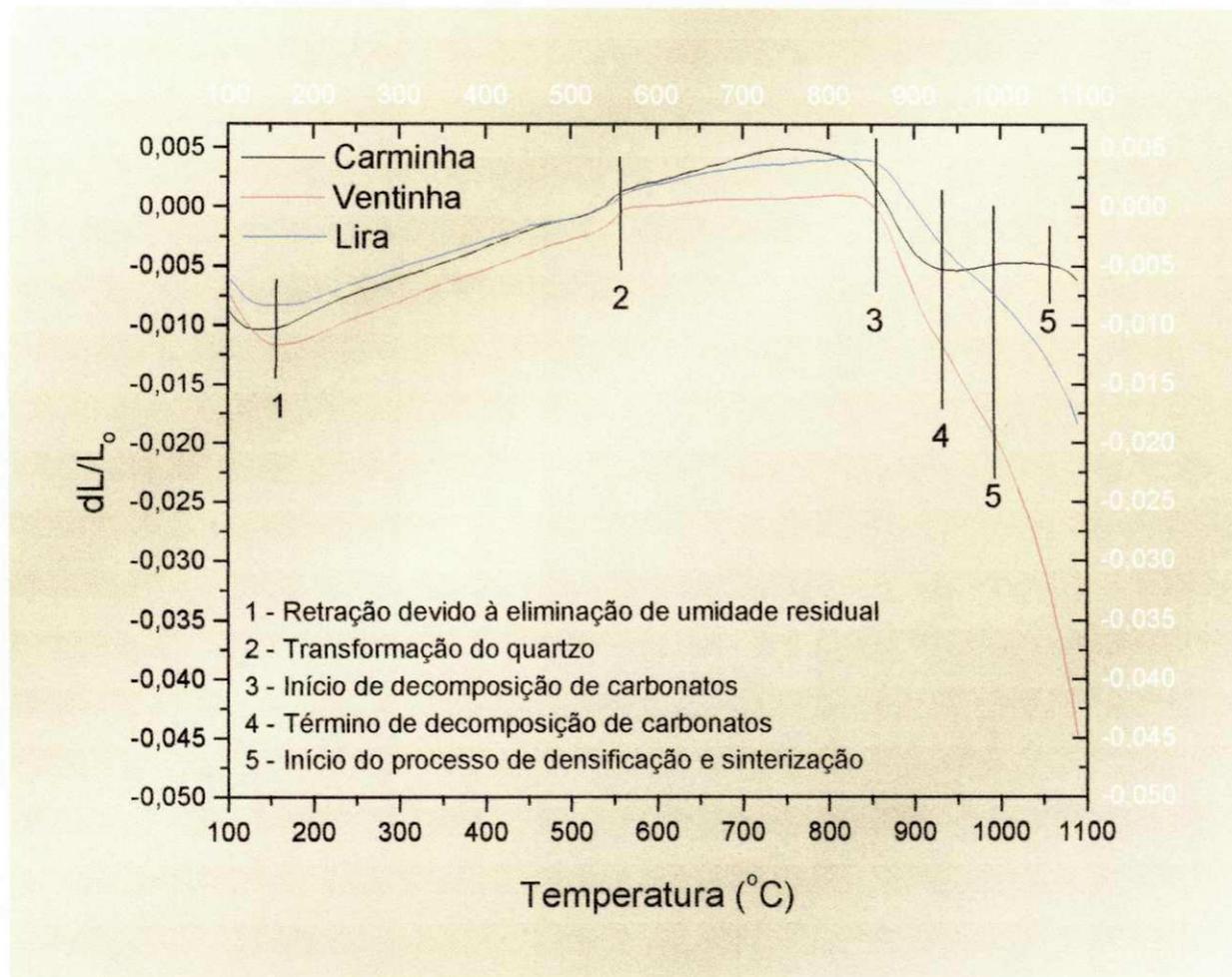


Figura 5.12 – Análise Dilatométrica das Amostras Antes da Queima.

Observando-se as curvas térmicas mostradas nas Figuras 5.8 a 5.11, obtidas nos ensaios de análise térmica diferencial – ATD, análise termogravimétrica – ATG e dilatometria, algumas interpretações podem ser consideradas:

- a) Nas primeiras etapas do aquecimento elimina-se a água adsorvida sobre a superfície da argila. O pico endotérmico, observado em todas as curvas da ATD realizada nas argilas Carminha, Lira e Ventinha, em torno dos 100 °C corresponde a eliminação desta água adsorvida, o que se completa próximo aos 200 °C.

- b) Entre 200 °C e 500 °C ocorre a reação de oxidação da matéria orgânica, este fato pode ser visualizado na curva ATG da argila Carminha (Figura 5.9) onde se verifica claramente uma moderada perda, mas contínua até os 400 °C .
- c) No intervalo entre 500 °C e 650 °C ocorre a desidroxilação das argilas. Esta reação corresponde ao pico endotérmico de 577 °C na curva ATD para a argila Carminha, Lira e Ventinha.
- d) A 573 °C ocorre a mudança alotrópica do quartzo ( $\alpha \rightarrow \beta$ ). Esta transformação produz uma variação brusca da curva dilatométrica evidenciado na Figura 5.12.
- e) A temperaturas próximas a 800 °C começa a decomposição do carbonato de cálcio. Com liberação de  $\text{CO}_2$  , ao qual está associado um efeito endotérmico. O pico é mais intenso para a argila Carminha, o que vem comprovar os resultados da análise química, onde o teor de  $\text{CaCO}_3$  é o mais elevado dentre as amostras.
- f) Observando-se a curva ATD da argila Ventinha, Figura 5.11, entre 800 °C e 850 °C nota-se que os picos evidenciados relacionam-se com a estrutura da ilita. Na temperatura de 850 °C ocorrem várias reações, a maioria das quais estão relacionadas com as folhas octaédricas da ilita. O pequeno pico exotérmico observado em torno dos 900 °C é causado pela formação do espinélio.
- g) Na curva ATD da argila Lira após o final da decomposição do carbonato de cálcio, evidenciado no pico endotérmico a 800 °C , ocorrem reações registradas em pequenos picos na curva ATD. Em torno dos 860 °C um ponto de inflexão é notado. Este ponto de inflexão pode estar relacionado à formação de fases cristalinas. A retração observada na curva dilatométrica, Figura 5.12, da argila Lira se deve a uma sinterização das

fases amorfas provenientes da decomposição dos minerais argilosos e do óxido de cálcio (CaO) oriundo do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

- h) Observando-se a curva dilatométrica da argila Carminha, Figura 5.12 se verifica que o início do processo de densificação e sinterização ocorre depois das outras argilas.

### 5.1.5 ANÁLISE DA ÁREA ESPECÍFICA (BET)

A Tabela 5.5 apresenta os valores que foram determinados para a área específica das amostras sinterizadas, utilizando o método das isotermas de adsorção de nitrogênio. Uma observação a ser destacada é a elevada área específica da argila ventinha (34,7 m<sup>2</sup>/g), quando comparada com os valores da Lira (16,6 m<sup>2</sup>/g) e Carminha (18,6 m<sup>2</sup>/g). De acordo com a Teoria de Smith [17], a superfície específica, que é a área superficial por unidade de massa ou volume de matéria, relaciona-se com a redução de energia superficial por unidade de volume, isto é, quanto maior a superfície específica do sólido, maior a redução de energia superficial por unidade de volume e, conseqüentemente, maior a expansão por umidade.

Tabela 5.5 – Área Específica das Amostras.

Amostras	Área Específica (m <sup>2</sup> / g)
<b>Carminha</b>	<b>18,6</b>
<b>Lira</b>	<b>16,6</b>
<b>Ventinha</b>	<b>34,7</b>

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CORPO APÓS A QUEIMA

### 5.2.1 ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 5.6 apresenta os resultados analíticos obtidos na análise dos corpos cerâmicos com dimensões de 20mm x 60mm x 5mm, após a queima. Estes corpos foram queimados em um forno industrial do tipo monoestrado a rolos, com um ciclo rápido de queima (35 min), um patamar de quatro minutos na zona de sinterização e uma temperatura máxima de 1120 °C.

Tabela 5.6 – Análise química das amostras após queima.

	CARMINHA	LIRA	VENTINHA
	(%)	(%)	(%)
SiO <sub>2</sub>	61,06	66,67	71,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,82	15,71	14,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,06	5,58	4,99
Na <sub>2</sub> O	1,80	1,48	1,02
K <sub>2</sub> O	2,87	2,53	2,88
MgO	0,98	1,03	1,02
CaO	12,17	6,08	1,76

A Tabela 5.7 apresenta valores calculados a partir dos dados contidos na Tabela 5.6, para a razão entre álcalis e alumina ( $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a razão entre alumina e sílica  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  que foram estudadas por Young e Brownell [22] para verificar os efeitos composicionais sobre a expansão por umidade em corpos argilosos. As amostras Lira e Ventinha apresentam valores próximos (0,25 e 0,26 respectivamente), enquanto a argila Carminha apresentou um valor mais elevado (0,32%).

Segundo os estudos de Young e Brownell, quanto maior a razão  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  maior a expansão por umidade. A presença de álcalis favorece a formação de fases vítreas a temperaturas mais baixas. A Tabela 5.7 apresenta também dados calculados para a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ , onde constata-se que a argila Lira, Carminha e Ventinha apresentaram valores muito próximos (0,23, 0,24, 0,20 respectivamente). Ainda segundo os estudos de

Young e Brownell, quanto maior a razão  $Al_2O_3/SiO_2$ , menor a expansão por umidade. A presença de quartzo finamente dividido tende a alterar a estrutura de poros do material, permitindo que a umidade possa penetrar no corpo mais facilmente.

Tabela 5.7 - Razões calculadas a partir dos dados da tabela 5.5 para álcalis/alumina ( $Na_2O + K_2O/Al_2O_3$ ), alumina/sílica ( $Al_2O_3/SiO_2$ ), alcalinos terrosos/álcalis ( $(CaO+MgO)/(Na_2O + K_2O)$ ) e quartzo livre

Argilas	razão $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$	razão $Al_2O_3/SiO_2$	% $SiO_2$ livre	razão $(CaO+MgO)/(Na_2O + K_2O)$
Lira	0,25	0,23	47,19	1,77
Carminha	0,32	0,24	53,89	2,81
Ventinha	0,26	0,20	42,69	0,70

Outra razão demonstrada na Tabela 5.7 é a razão entre os óxidos alcalinos e os óxidos alcalinos terrosos ( $CaO+MgO)/(Na_2O + K_2O)$ , onde observa-se que argila Carminha apresentou o maior valor (2,81), seguido da argila Lira (1,77) e da argila Ventinha, que apresentou o menor valor (0,70). Segundo Boucher [36], quanto maior a razão  $(CaO+MgO)/(Na_2O + K_2O)$ , menor é a expansão por umidade. Almeida, Ferreira & Correia [35], comprovaram em seus estudos uma clara dependência, para uma mesma temperatura, da relação entre expansão por umidade e a razão ( $CaO+MgO)/(Na_2O + K_2O)$ . De acordo com os autores, composições contendo cálcio e magnésio pode desenvolver, sob condições adequadas, fases que são menos afetadas pela umidade do que aquelas contendo sódio (Na) ou potássio (K).

A Tabela 5.7 apresenta ainda os valores calculados para o quartzo na sua forma livre. Foi utilizada a fórmula de Cole, Lancuki e Power (1971), indicada no estudo realizado por Menezes & Ferreira [37]:

$$\text{Quartzo\%} = SiO_2 - (1.24 \times Al_2O_3)$$

A sílica livre ou quartzo  $\alpha$  (alfa) é um material encontrado naturalmente nas matérias-primas empregadas para fabricação de

revestimentos cerâmicos. Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) para quartzo  $\beta$  (beta), acompanhada de aumento de volume de suas partículas. Durante a queima de um revestimento cerâmico, no aquecimento, a 573 °C, há um aumento de volume do produto devido a transformação do quartzo, gerando tensões internas na peça. Enquanto no aquecimento a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900 °C permitem o alívio destas tensões, no resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo, o revestimento já se encontra duro e frágil. A formação das fases vítreas propicia a densificação da peça, e o quartzo que não se dissolveu na queima encontra-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e fases cristalinas. Com a continuidade do resfriamento, as tensões de tração e compressão impostas pela matriz no quartzo são aliviadas apenas quando novas superfícies são geradas na peça, isto é, através do surgimento de trincas. Em massas onde houve uma formação excessiva de fases vítreas, o trincamento pode tornar-se visível e até causar a quebra do revestimento. Segundo os estudos de Menezes & Ferreira [37], a matriz vítrea circundante das partículas de quartzo tem uma expansão térmica diferente das referidas partículas, o que leva a tensões durante o resfriamento, provocando desta maneira a formação de microtrincas ao redor do quartzo. Assim, de acordo com Menezes & Ferreira, 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, umentando o grau da expansão por umidade.

---

### 5.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A Figura 5.13, apresenta os difratogramas das argilas Carminha, Lira e Ventinha, queimadas em um forno monoestrado de ciclo rápido (35 min) com um patamar de sinterização de quatro minutos e uma temperatura máxima de 1120 °C na zona de sinterização.

Observa-se uma certa similaridade nos espectros obtidos, além da presença do quartzo e da hematita, a fase anortita está presente em todas as amostras. Comparando-se com os difratogramas das amostras na forma de pó não sinterizado, percebe-se que argilominerais presentes antes da sinterização, como a vermiculita, muscovita e caulinita não estão registrados no difratograma da Figura 5.13. A presença da fase cálcica anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), indica que o óxido de cálcio proveniente da decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) reagiu com a sílica e a alumina oriundos da decomposição dos minerais argilosos e com as partículas de quartzo de pequeno tamanho para formar fases cristalinas de aluminossilicatos cálcicos. Porém o elevado percentual do óxido de cálcio evidenciado da análise química dos corpos cerâmicos após queima (Tabela 5.6), sugere que parte deste óxido continua na forma livre, evidenciada na elevada banda amorfa registrada nos difratogramas. Outro aspecto observado foi às intensidades dos picos de quartzo na amostra Ventinha.

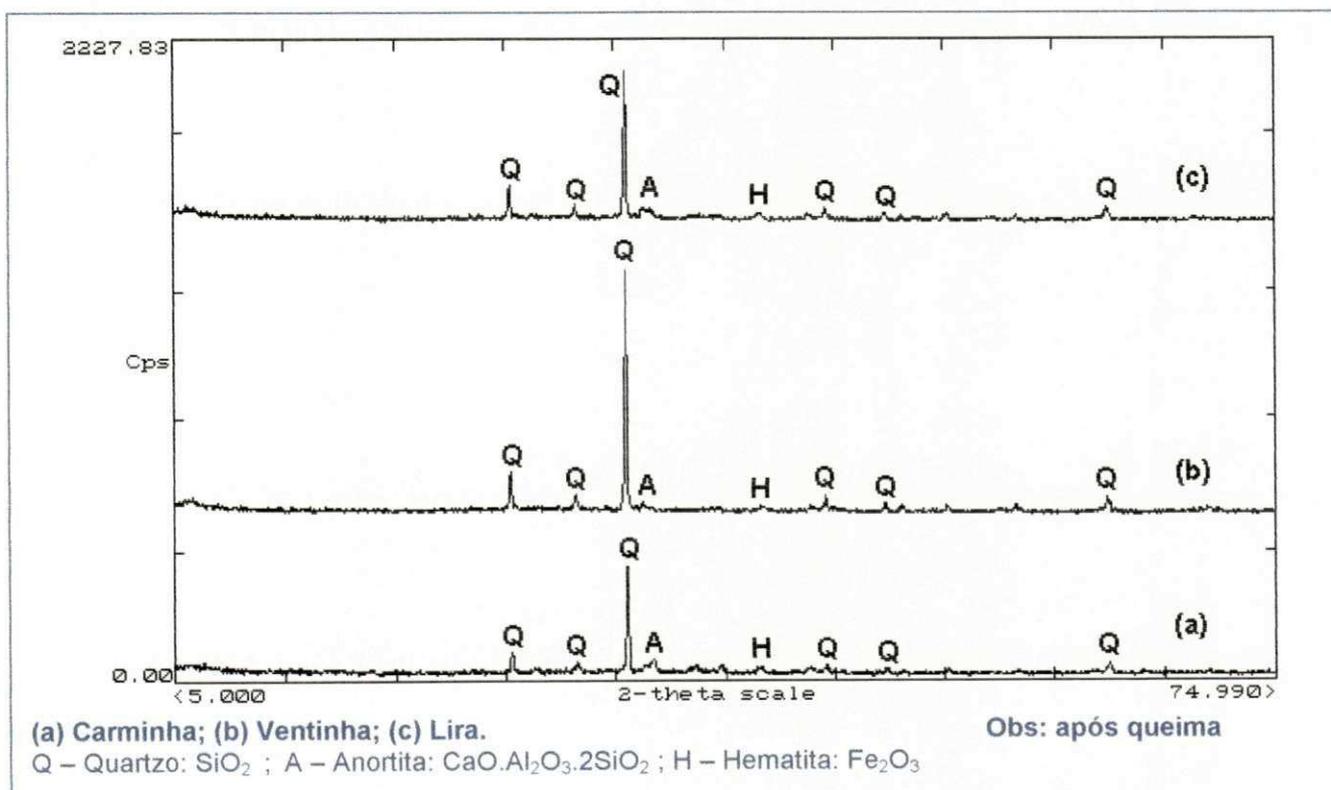


Figura 5.13 - Difratogramas das amostras após a queima.

### 5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias apresentadas acima foram obtidas a partir dos corpos cerâmicos queimados em forno monoestrado a rolos de ciclo rápido de queima. A Figura 5.14 mostra a superfície do corpo da argila Carminha, onde se verifica a presença de vários poros distribuídos ao longo da peça. Na Figura 5.15 percebe-se uma grande dispersão dos grãos formados e uma baixa densificação dos aglomerados presentes na argila Carminha.

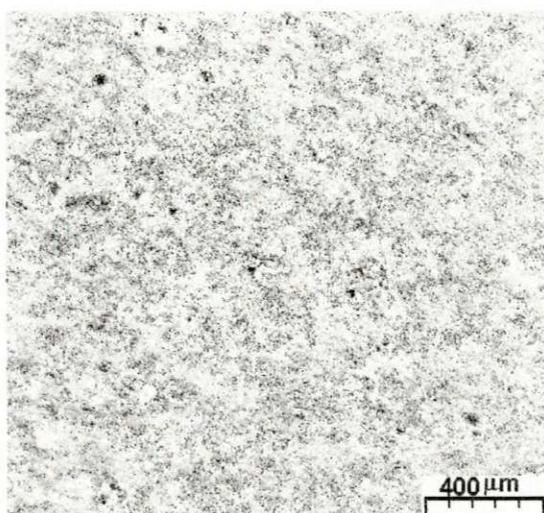


Figura 5.14 - Micrografia da amostra Carminha após queima com ampliação 50x.

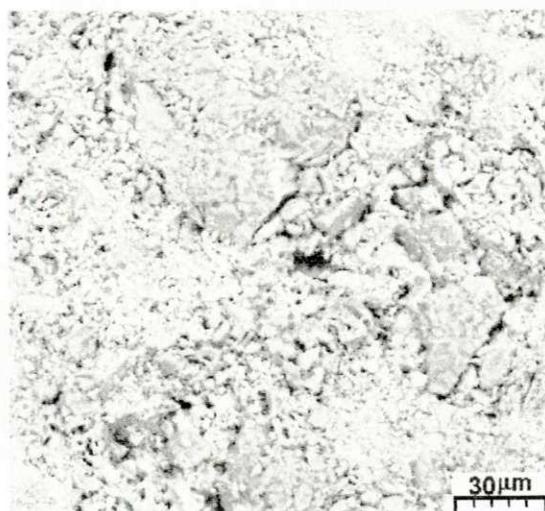


Figura 5.15 – Micrografia da amostra Carminha após queima com ampliação de 500x.

Na Figura 8.16, a micrografia da amostra Lira evidencia uma menor quantidade de poros em relação à argila Carminha. A Figura 8.17 mostra o detalhe de um poro com cerca de 10 µm e a falta de homogeneidade nos

tamanhos de grãos, aliado a uma baixa densificação do corpo queimado. Este detalhe sugere uma baixa formação da fase vítrea.

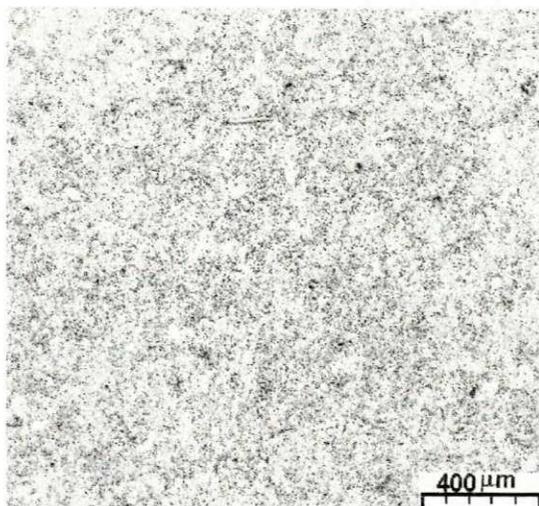


Figura 5.16 – Micrografia da amostra Lira após queima com ampliação de 50x.

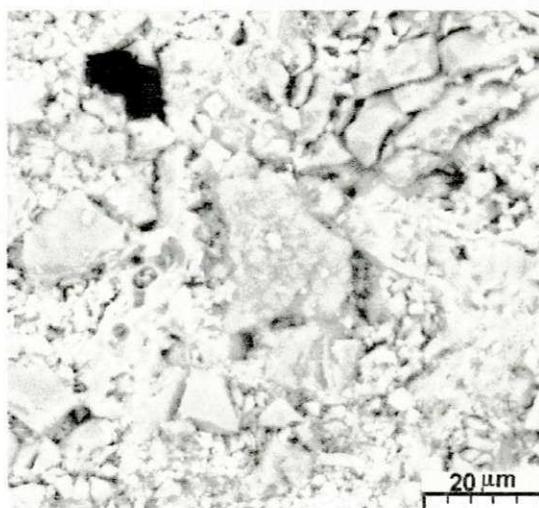


Figura 5.17 – Micrografia da amostra Lira após queima com ampliação de 1000x.

#### 5.2.4 MICROANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA

A Figura 5.18 apresenta o mapeamento químico da argila Lira, realizado através de microsonda eletrônica. As imagens de contraste evidenciam a distribuição dos elementos químicos na amostra. A Figura 5.19 traz ainda, o espectro EDS da amostra Lira em três diferentes pontos. Na região demarcada (01 e 02) na micrografia, o espectro correspondente registra

um pico do elemento cálcio, evidenciado no mapeamento como uma região de alta concentração de cálcio, que pode corresponder a uma fase de aluminossilicato de cálcio. Na região demarcada (03) se observa um pico elevado do elemento silício, que pode corresponder a um grão com elevada concentração de quartzo residual, que pode se encontrar na forma amorfa.

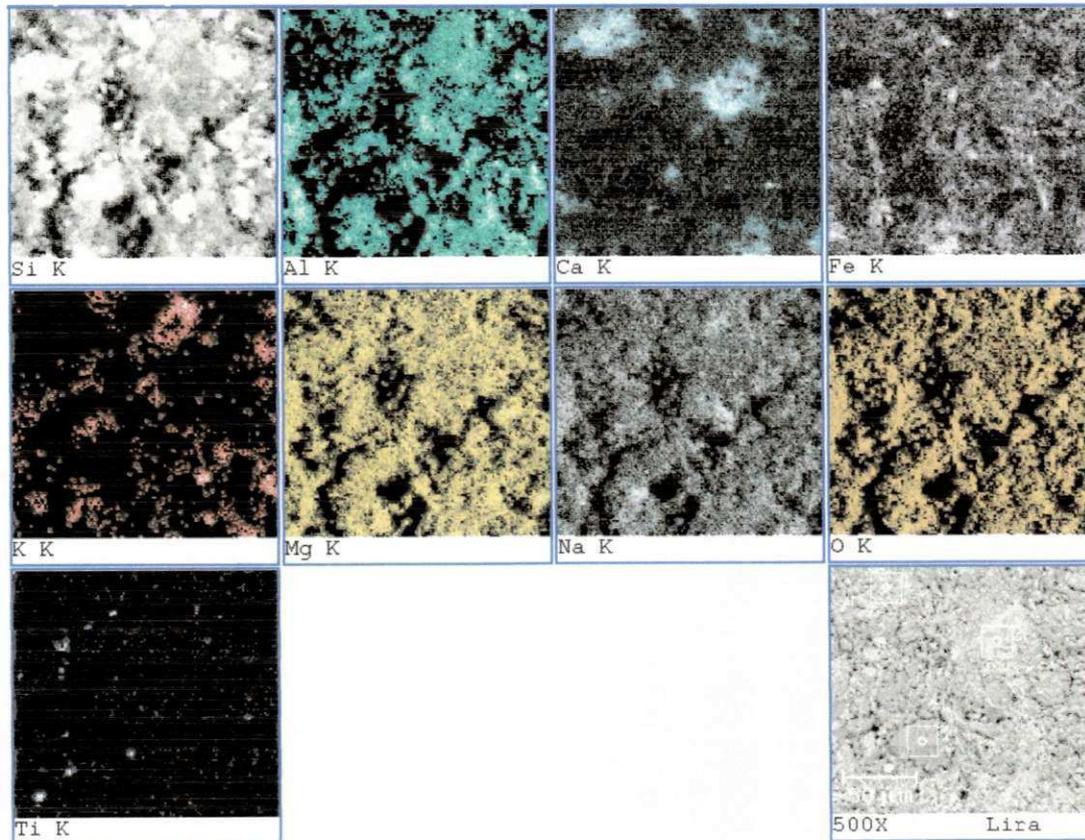


Figura 5.18 – Mapeamento químico da argila Lira.

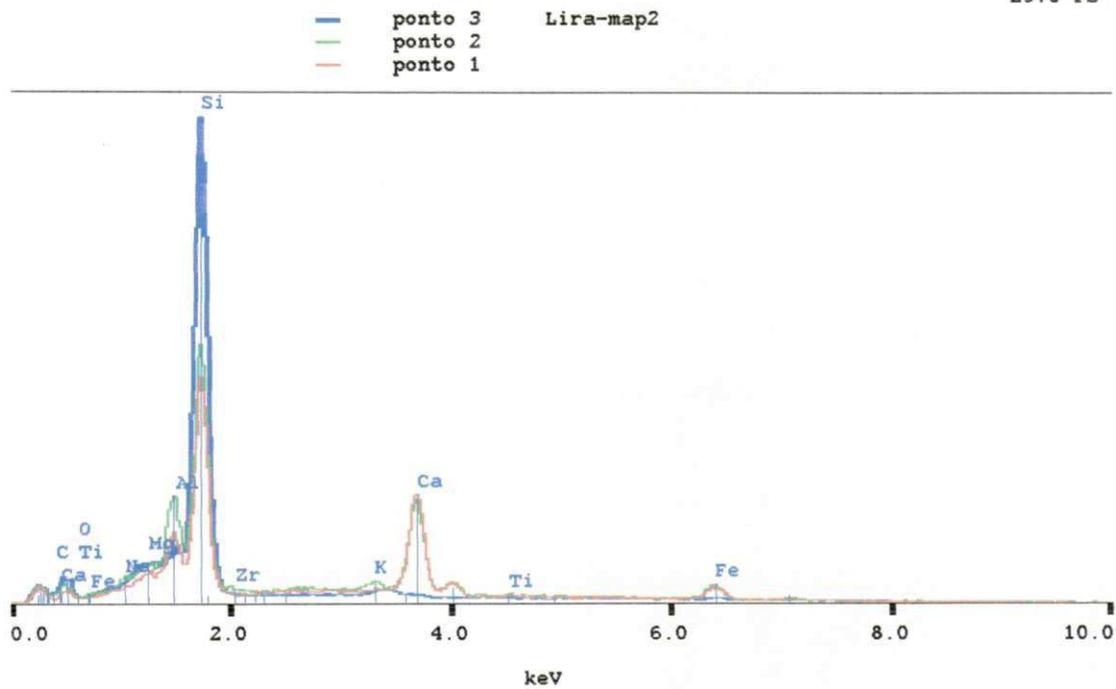


Figura 5.19 – Espectro da microanálise da argila Lira.

Na Figura 5.20, são apresentados os espectros EDS de todas as amostras. Tal espectro confirma os dados obtidos na análise química.

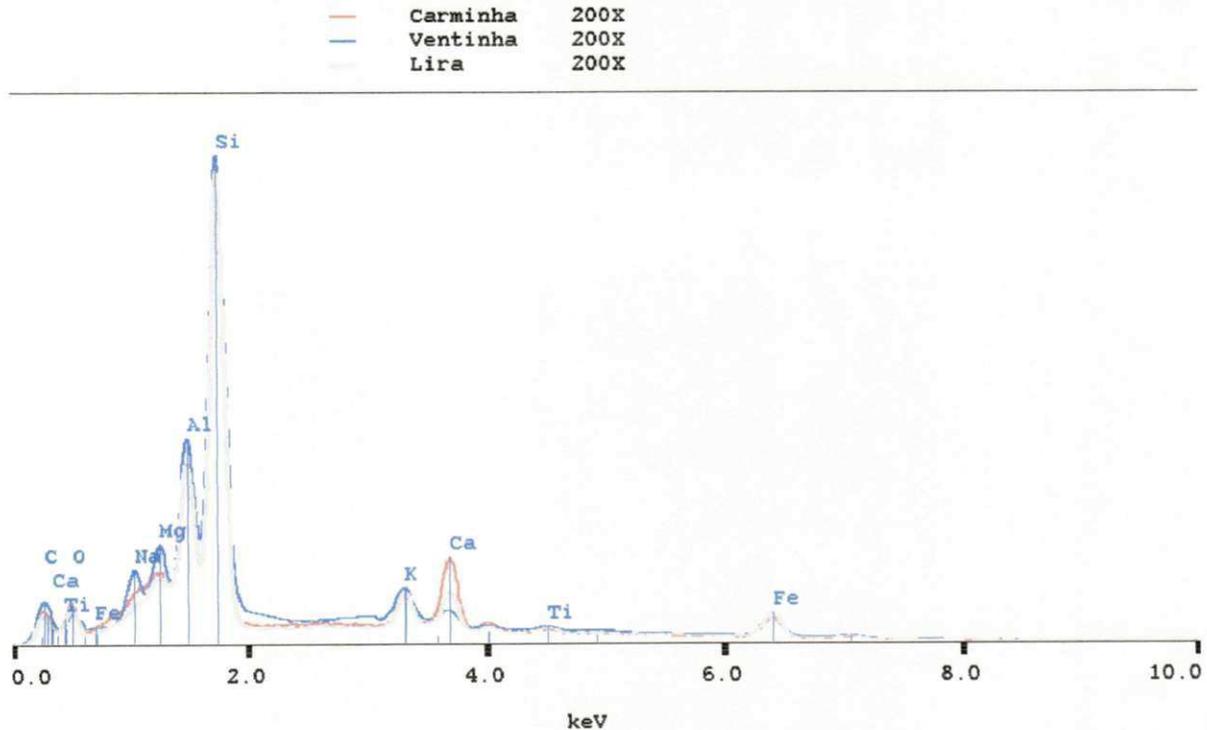


Figura 5.20 – Espectros EDS das argilas.

## 5.2.5 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A Figura 5.21 e a Tabela 5.8 apresentam os resultados da porosimetria dos corpos de prova queimados. Os poros com diâmetro médios inferior a 1  $\mu\text{m}$  estão em maior proporção em todas as amostras. Este fato pode ser resultado da baixa densificação sofrida durante o processo de sinterização, resultando num elevado número de vazios intergranular. A argila Carminha que apresenta a maior porosidade (28,5%), também apresenta a menor densidade após a sinterização. A curva dilatométrica da amostra Carminha (Figura 5.12) mostra que a argila tem seu processo de sinterização retardado.

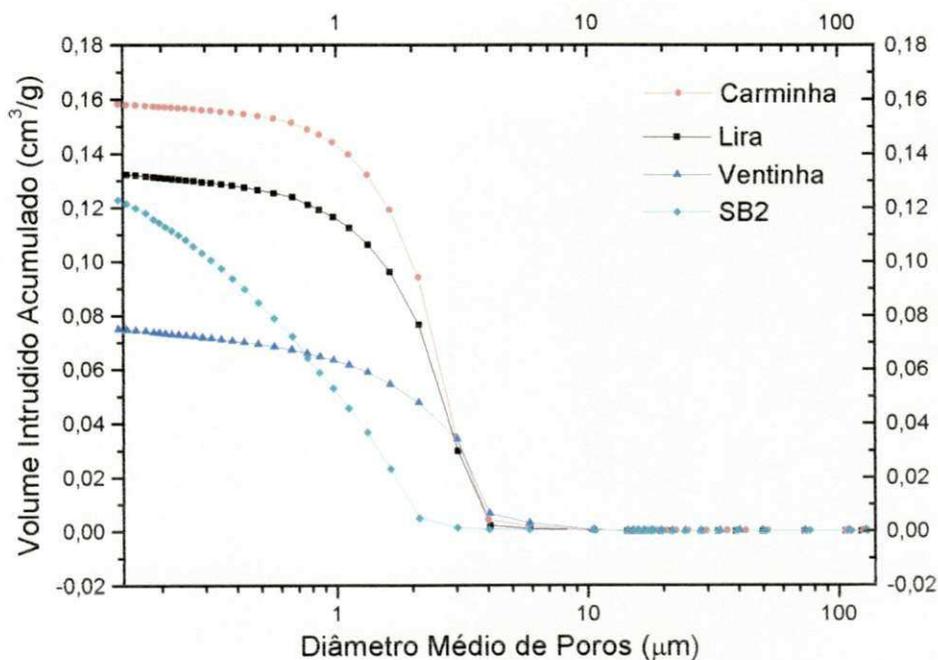


Figura 5.21 – Porosimetria das Amostras.

Tabela 5.8 – Resultados da Porosimetria.

Identificação	Dens. Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Dens. Real (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade (%)
Ventinha	2,45	2,04	16,7
Lira	2,53	1,88	26,0
Carminha	2,46	1,76	28,5

## 5.2.6 EXPANSÃO POR UMIDADE (EPU)

A Tabela 5.9 apresenta os resultados dos ensaios de expansão por umidade (EPU), a que foram submetidas os corpos de prova das amostras das argilas Lira, Ventinha e Carminha. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ISO 10545-10 [27]. Apesar da norma especificar o método da panela de fervura para a aceleração da expansão por umidade, este foi substituído pelo método de autoclave, de acordo com a especificação da norma de ensaio de gretamento da ISO 10545-11. Esta opção foi adotada devido aos bons resultados obtidos por Lira [15], que considerou a utilização da autoclave, pois a mesma evidencia melhor o efeito da composição e da temperatura de sinterização sobre a expansão por umidade.

Tabela 5.9 – Resultados do ensaio de EPU.

Amostras	Expansão por Umidade (mm/ m)
<b>Carminha</b>	<b>0,991 mm/m</b>
<b>Lira</b>	<b>0,994 mm/m</b>
<b>Ventinha</b>	<b>0,993 mm/m</b>

As normas ISO 13006 e NBR 13818, recomendam que o valor obtido no ensaio de expansão por umidade, definido na norma ISO 10545-10, não exceda o valor de 0,06% (0,6 mm/m).

Observando-se os valores obtidos (Tabela 5.9) no ensaio de expansão por umidade – EPU, de imediato constata-se que as amostras ensaiadas apresentaram valores acima do recomendado pela norma. Os resultados: Carminha (0,991 mm/m), Lira (0,994 mm/m) e Ventinha (0,993 mm/m), evidenciam que a composição mineralógica da argila natural vermelha exerce influência no resultado da expansão por umidade. As amostras Lira e Carminha apresentaram teores de carbonato de cálcio –  $\text{CaCO}_3$ , (de 11,76% e 21,09% respectivamente) acima dos padrões recomendados pela literatura: menor que 3% segundo Minicheli & Polizzoti [24] e inferior a 5% segundo Sánchez e Garcia [25], para utilização em processos de monoqueima de ciclo rápido, utilizando argilas vermelhas naturais, o que sugere que os elevados

percentuais de óxido de cálcio, presente nas amostras Lira (6,08%) e Carminha (12,17%), (Tabela 5.6), após decomposição térmica, exerça significativa influência na EPU. Os valores do óxido de cálcio – CaO, considerado elevado para a argila Carminha e alto para a Lira, pressupunha uma presença acentuada de CaO na sua forma livre, após a queima, que ao reagir com a água (forma líquida ou vapor) se hidrataria, aumentando desta forma a expansão por umidade.

Prospectando os resultados da análise dilatométrica das argilas (Figura 5.12), e comparando com as micrografias das amostras após a queima (Figuras 5.14 a 5.17), demonstram para a Lira e a Carminha, um corpo queimado com baixa densificação e pobre em fase vítrea, já para a amostra Ventinha, ocorre uma melhor densificação com formação de fase vítrea. Os resultados da porosimetria das amostras (Figura 5.21 e Tabela 5.8) e os valores da densidade real atestam esse comportamento: Lira (26,0% e 1,88 g/cm<sup>3</sup>), Carminha (28,5% e 1,76 g/cm<sup>3</sup>) e Ventinha (16,7% e 2,04 g/cm<sup>3</sup>). Estas constatações evidenciam que valores elevados de carbonato de cálcio e por conseguinte de óxido de cálcio podem conduzir a valores baixos de expansão por umidade, em argilas naturais de queima vermelha em monoqueima de ciclo rápido.

Esta evidência relaciona-se com a formação de fases cristalina calcicas, como a *anortita* (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2CaO), expressa no difratograma das amostras (figura 5.13) e nos espectros EDS das argilas analisadas (Figuras 5.19 e 5.20). Estas fases são resultantes da reação do óxido de cálcio, provenientes da decomposição da calcita, com as fases amorfas provenientes das transformações dos argilominerais durante o aquecimento. A fase amorfa é um dos principais responsáveis pela expansão por umidade, e com a conseqüente transformação desta fase amorfa em fases de aluminossilicatos de cálcio, torna-se possível a diminuição da expansão da umidade.

Outro aspecto constatado foi o comportamento da argila Ventinha, frente ao valor apresentado no ensaio de expansão por umidade (0,993 mm/m), onde devido ao seu baixo percentual de óxido de cálcio (1,70%), a presença da fase anortita e a boa densificação alcançada pelos corpos queimados, esperava-se um valor diferenciado da expansão por umidade em relação as argilas Lira e Carminha. Esta observação sugere algumas considerações:

De acordo com a Tabela 5.7, a argila Ventinha apresentou o menor valor (0,70) para a razão  $(\text{CaO}+\text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} +\text{K}_2\text{O})$ , que segundo os estudos de Boucher [36], Almeida, Ferreira & Correia [35], quanto maior a razão  $(\text{CaO}+\text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} +\text{K}_2\text{O})$ , menor a expansão por umidade, pois de acordo com os autores, composições contendo cálcio e magnésio pode desenvolver, sob condições adequadas, fases que são menos afetadas pela umidade do que aquelas contendo sódio (Na) ou potássio (K), já que a presença de álcalis favorece a formação de fases vítreas por funcionarem como fundentes, permitindo a fusão da sílica e, portanto, a formação da fase vítrea. Outrossim, a argila Ventinha também apresentou o mais baixo valor (0,20) para a razão alumina/sílica, que segundo Young e Brownell [22], quanto maior esta razão, menor a expansão por umidade, pois a presença de quartzo finamente dividido (evidenciado tanto na análise química do pó Tabela 5.1, quanto na análise química do corpo queimado tabela 5.6 e no difratograma da Figura 5.13), tende a alterar a estrutura de poros do material. Outro aspecto a ser considerado em relação à argila Ventinha é o resultado, demonstrado na Tabela 5.7, que apresenta os valores calculados para o quartzo na sua forma livre. De um modo geral se percebe que a argila Ventinha apresenta uma elevado grau de formação de fases vítreas e um baixo percentual de carbonato de cálcio, que não favoreceu a formação em maior quantidade de fases cristalinas de aluminatos cálcicos, o que conferiu ao corpo cerâmico após a queima, uma presença acentuada de materiais amorfos. Assim, de acordo com Menezes & Ferreira [37], 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 expansão por umidade.

### 5.2.3.1 Estudo Dilatométrico das Composições

Nesta segunda etapa do trabalho foram realizadas uma série de formulações visando identificar a melhor combinação das matérias-primas Ventinha, Carminha e Lira. A presença elevada de partículas de carbonato de cálcio nas argilas Lira e Carminha conferem a estas argilas uma fonte potencial de defeitos relacionados aos revestimentos cerâmicos produzidos por via seca e monoqueima de ciclo rápido. Além de retardar o início e reduzir o intervalo de sinterização, o carbonato de cálcio é responsável pelo aparecimento de um defeito que causa enormes prejuízos na produção, o “furo no esmalte”. Como o próprio nome diz, o defeito “furo no esmalte” consiste de pequenos furos na superfície esmaltada da peça [38]. Este defeito aparece quando o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) liberado pela decomposição do calcário não consegue sair do interior da peça. Quando isto ocorre o gás liberado fica aprisionado no interior da peça, se expande, devido a temperatura elevada, e forma um poro arredondado que tende a se deslocar para a superfície. Ao atingir a superfície da camada do esmalte, a pressão do gás no interior do poro (bolha) faz com que ele se rompa e o gás no seu interior seja liberado, causando, devido a presença de ferro contido nas regiões que estiverem próximas às bolhas de  $\text{CO}_2$ , uma redução, conferindo a esta regiões uma forte coloração preta. Com isto o percentual de material com classificação de qualidade inferior aumenta, causando sérios prejuízos.

Neste sentido tomou-se como meta maximizar o uso da matéria-prima Ventinha devido ao fato desta apresentar o menor teor de  $\text{CaO}$ , elevada área específica e em especial por se tratar do recurso mais abundante na região de ocorrência das matérias-primas acima.

Na primeira etapa do trabalho foi avaliado o comportamento de sinterização individual para Ventinha, Carminha e Lira. As amostras das matérias-primas individuais foram compactadas a  $200 \text{ Kgf/cm}^2$  e submetidas a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ ; estas condições de ensaio foram mantidas ao longo de todo estudo de sinterização.

A partir da comparação direta entre as três curvas obtidas, ficou evidente o efeito o  $\text{CaO}$  em retardar o processo de densificação, conforme evidenciado

pelo patamar entre 900°C e 1150°C na curva dilatométrica da Carminha (Figura 5.22). Os resultados obtidos seguem perfeitamente a tendência de densificação esperada em função da quantidade de CaO contido nas três matérias-primas estudadas. A sinterização mais pronunciada foi observada para a Ventinha, que contém a menor quantidade de CaO, e a menos pronunciada pela Carminha, que apresenta o maior teor de CaO, a Lira apresentou um comportamento intermediário, conforme ilustra o conjunto de curvas na Figura 5.22.

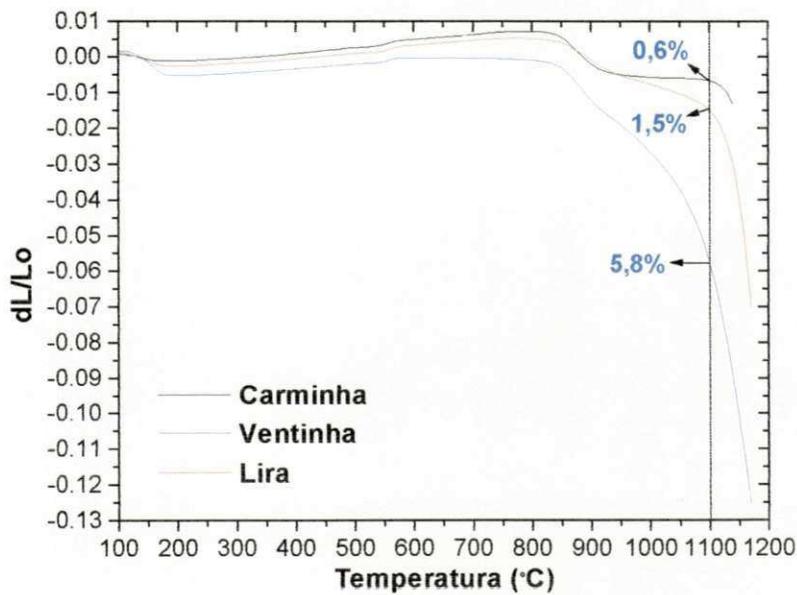


Figura 5.22 - Gráficos da dilatométrica correspondentes as matérias-primas puras Carminha, Ventinha e Lira.

A área específica da Ventinha (Tabela 5.5) é um parâmetro favorável, e que está relacionado com a elevada reatividade desta matéria-prima. Contudo, um produto constituído exclusivamente por esta matéria-prima apresentaria dificuldades em termos de controle dimensional, visto que, em temperaturas na faixa de 1100°C a 1120°C a Ventinha sofre retrações lineares da ordem de 7,5%. Outro aspecto a ser considerado é a necessidade de aproveitamento racional das três matérias-primas, visto que, estas se apresentam em uma área de ocorrência bastante próxima. Uma vez determinado o efeito individual das diferentes matérias-primas, foram preparadas duas séries de composições combinando Ventinha e Lira e Ventinha e Carminha, desta forma, tendo a Ventinha como referência ficou estabelecido o efeito combinado das diferentes

matérias-primas duas a duas. A Tabela 5.10 contém o conjunto de composições estudadas.

Tabela 5.10 - Série de composições tendo como referência a Ventinha.

	Ventinha(%)	Lira(%)	Carminha(%)
VL-1	80	20	-
VL-2	60	40	-
VL-3	40	60	-
VL-4	20	80	-
VC-1	80	-	20
VC-2	60	-	40
VC-3	40	-	60
VC-4	20	-	80

Através de dilatometria foi realizado um estudo para identificar o efeito da combinação das matérias-primas Lira e Carminha sobre o comportamento de retração da Ventinha. A Figura 5.23 apresenta o conjunto de curvas dilatométricas obtidas para a série Ventinha/Lira. Os resultados mostram que a adição de 20% de Lira reduz a retração da Ventinha de 5,8% para 3,7%, e a adição de 20% de Ventinha a Lira eleva a retração de 1,5% para 2,2%, ambos os resultados na temperatura de 1100°C. Desta forma, da composição VL-1 para VL-4 observa-se uma passagem do comportamento devido predominantemente a Ventinha para um comportamento marcado pelo caráter da Lira.

As curvas dilatométricas correspondentes à série Ventinha/Carminha é apresentada na Figura 5.24. Os resultados mostram que a adição de 20% de Carminha a Ventinha reduziu a retração de 5,8% para 3,8%, provocando praticamente o mesmo efeito que a Lira exerce sobre a Ventinha. A medida que o teor de Carminha na formulação é aumentado observa-se uma tendência clara em se retardar o processo de densificação na faixa de temperatura de 900°C e 1150°C, conforme observado para o caso do sistema Ventinha/Lira. Estes resultados ratificam o efeito do CaO em retardar o processo de sinterização em formulações de massa para revestimentos cerâmicos.

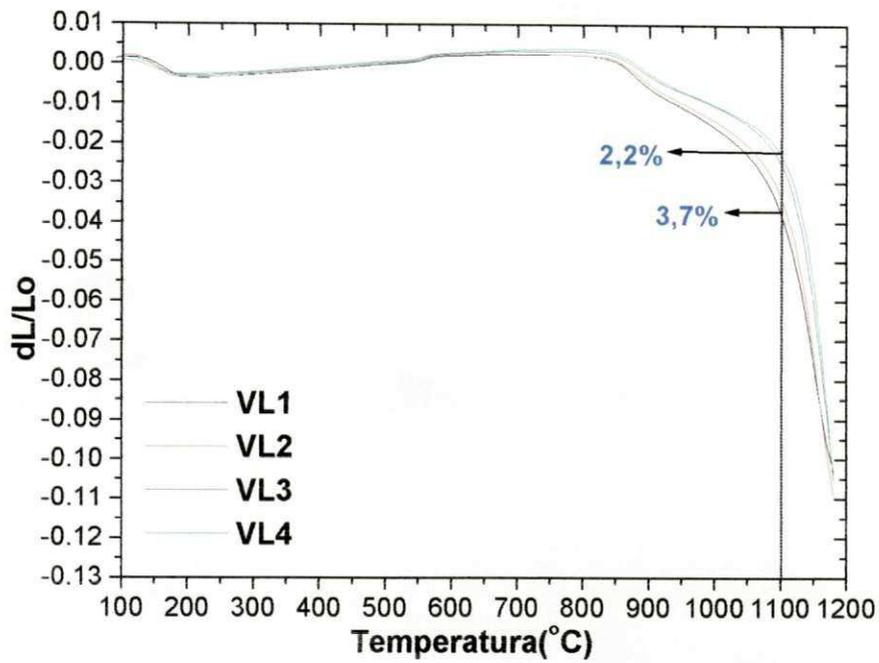


Figura 5.23 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à série Ventinha/Lira.

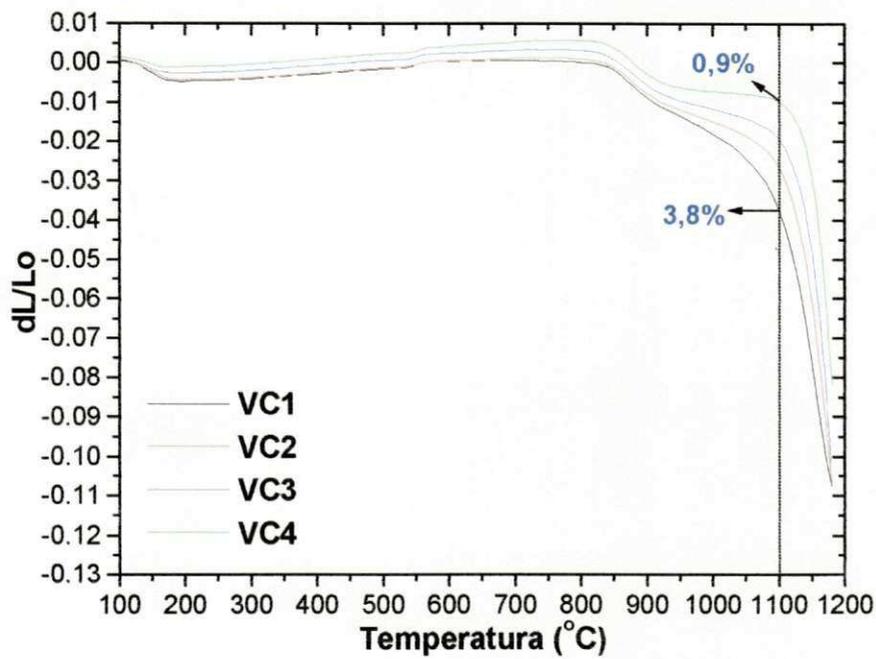


Figura 5.24 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à série Ventinha/Carminha.

A Figura 5.25 apresenta a sobreposição dos resultados de ambas as séries, com uma ampliação sobre a região de temperatura de maior interesse. Os resultados mostram que para a região de composições entre 40% e 80% de Ventinha as curvas de densificação estão relativamente agrupadas, ou seja, existe pouca variação com relação a presença de Carminha ou Lira em composições correspondentes. Estes resultados apontam para a possibilidade de utilizar quantidades de Carminha ou Lira em torno de 40%, viabilizando o uso de matérias-primas ricas CaO.

O exame dos resultados das duas séries de composições da Tabela 8.8 demonstram que a adição de CaO conduz a um retardamento do processo de sinterização. Este comportamento, contudo, não obedece uma relação linear como função da adição da quantidade de Lira ou Carminha, ou seja, 20% de Lira reduz a densificação para 3,7% e não para 4,9%(comportamento linear) e a adição de 20% de Carminha reduz a densificação para 3,8% e não para 4,8%(comportamento linear). Este comportamento pode ser atribuído a existência de vários parâmetros concorrentes entre si, como por exemplo, composição química, área superficial, morfologia das partículas, cristalinidade, teor de orgânicos etc.

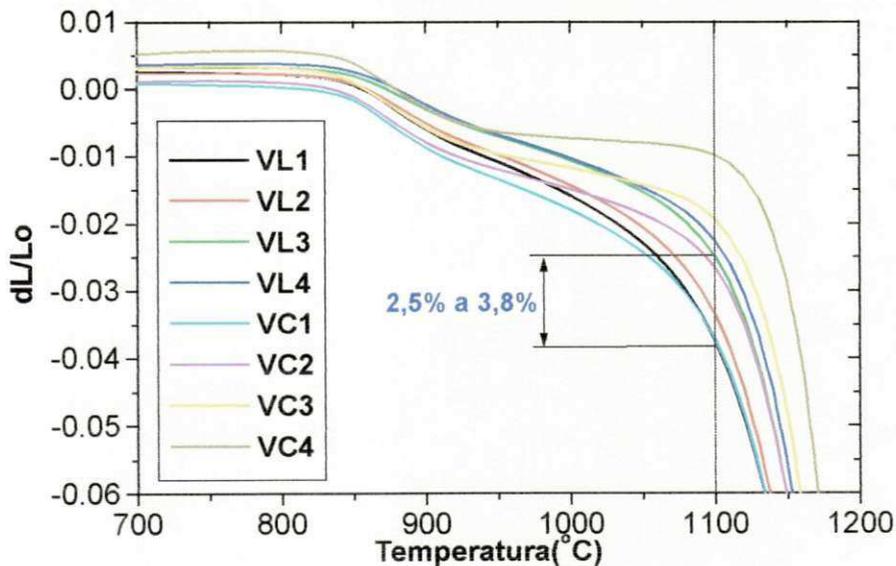


Figura 5.25 - Gráficos dilatométricos correspondentes à série Ventinha/Lira e Ventinha/Carminha.

Como ambas as matérias-primas apresentaram efeitos praticamente equivalentes na faixa de composições mais rica em Ventinha, foram definidas três novas séries de formulações com o objetivo de utilizar Lira e Carminha de modo combinado. Além disso, estas duas séries de composições incluíram o estudo do efeito da adição de um agente fundente auxiliar para o processo de sinterização. Como a região nordeste é rica em feldspato de excepcional qualidade este foi o aditivo escolhido. A Tabela 5.11 contém as duas séries de formulações combinando as três matérias-primas com e sem adição de feldspato.

Tabela 5.11 - Série de formulações combinado Ventinha, Carminha e Lira com e sem adição de feldspato.

	Ventinha (%)	Lira (%)	Carminha (%)	Feldspato (%sobre)
VCL-1	50	25	25	zero
VCL1-a	50	25	25	um
VCL1-b	50	25	25	2
VCL1-c	50	25	25	4
VCL-2	60	20	20	0
VCL2-a	60	20	20	1
VCL2-b	60	20	20	2
VCL2-c	60	20	20	4
VCL-3	70	15	15	0
VCL3-a	70	15	15	1
VCL3-b	70	15	15	2
VCL3-c	70	15	15	4

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 contém os gráficos dilatométricos para as três séries estudadas.

Dentro de cada série pode-se perceber claramente o efeito da adição de feldspato sobre o comportamento de retração, ou seja, promovendo uma melhora sensível da sinterização da massa. O aumento da quantidade de Ventinha promove uma melhora marcante na densificação, conforme se pode perceber a partir da comparação entre as séries VCL-1 e VCL-2. A utilização, isoladamente, de 40% de Lira ou 40% de Carminha permitiu obter

respectivamente 3,3% e 2,7% de retração. Contudo a adição conjunta de Lira e Carminha na proporção de 40% permitiu atingir 4,5% de retração sem a adição de fundente e 5,9% com adição de feldspato. Este conjunto de dados revela que a utilização combinada de Lira e Carminha permitiu obter massas com retração final adequada aos processos de queima rápida, ou seja, entre 4,5% e 5,5% evitando os problemas de desvios dimensionais e de geometria oriundos de retrações elevadas. A terceira série de formulações, VCL-3, contém uma maior quantidade de Ventinha, contudo, estas formulações apresentaram uma retração inferior a série VCL-2 e superior a série VCL-1. A Ventinha, Carminha e Lira tem valores de área superficial específica e morfologia de partículas bastante distintas entre si, estes parâmetros combinados podem levar a diferentes condições de empacotamento e desta forma diminuir ou aumentar a densidade a verde. A condição obtida na série VCL-2 resulta da melhor correlação entre a resposta de retração rápida e pronúncia da Ventinha associada à melhora do empacotamento promovida pela associação com a Lira e Carminha. A série VCL-2 se aproxima do comportamento apresentado pelas argilas Carminha e Lira separadamente e a série VCL-3 do comportamento apresentado pelas séries VC ou VL.

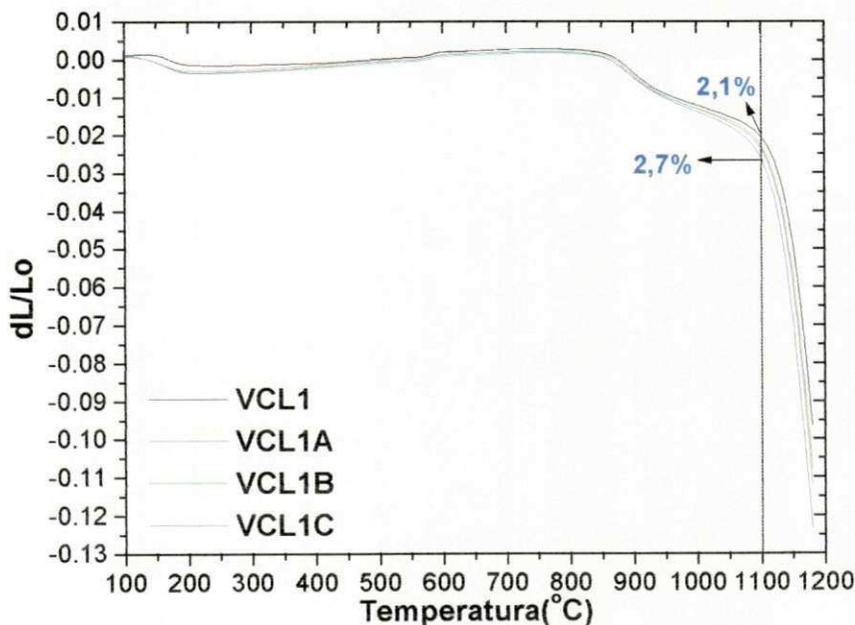


Figura 5.26 - Gráficos de dilatométrica correspondentes a primeira série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.

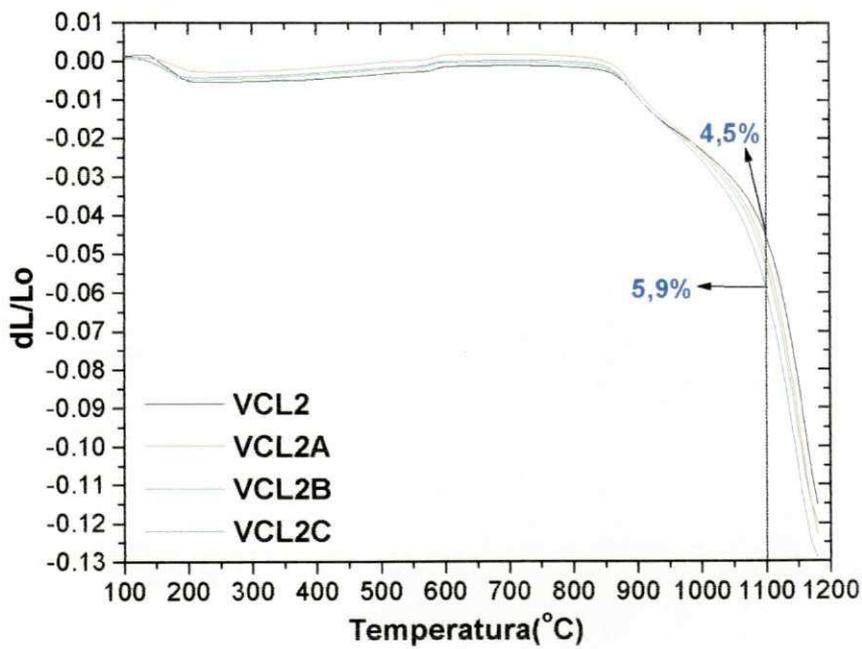


Figura 5.27 - Gráficos de dilatometria correspondentes a segunda série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.

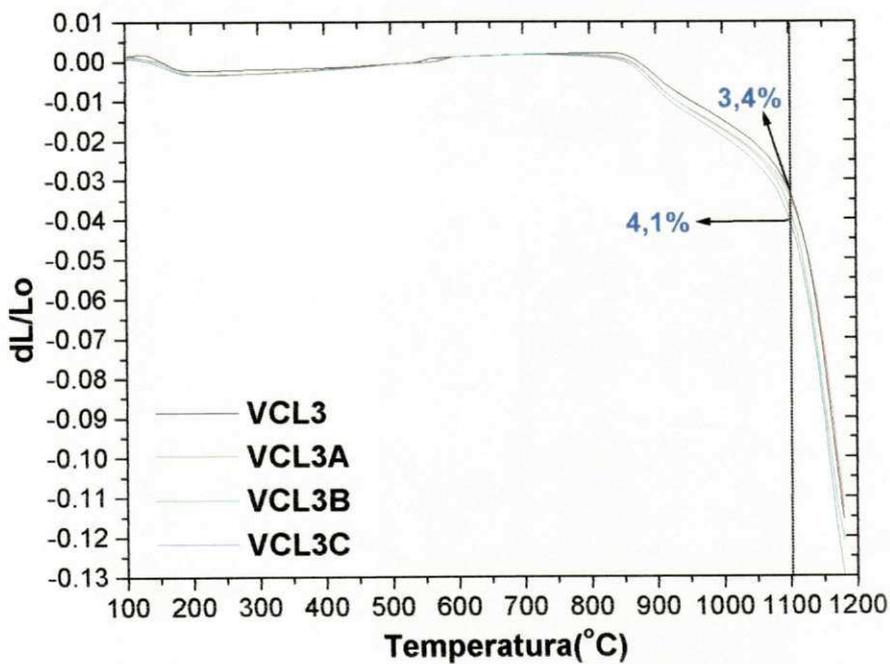


Figura 5.28 - Gráficos de dilatometria correspondentes a terceira série Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.

A discussão sobre o comportamento de retração das três séries de formulações estudadas pode ser melhor visualizado a partir da sobreposição das curvas obtidas por dilatométrica, conforme apresentado na Figura 5.29 para o intervalo de temperaturas de maior interesse. O conjunto de curvas dilatométricas ilustra bem a evolução do comportamento para as três séries de formulações estudadas, enfatizando a existência de um ponto de ótimo, no caso a série VCL-2, com relação ao comportamento de sinterização.

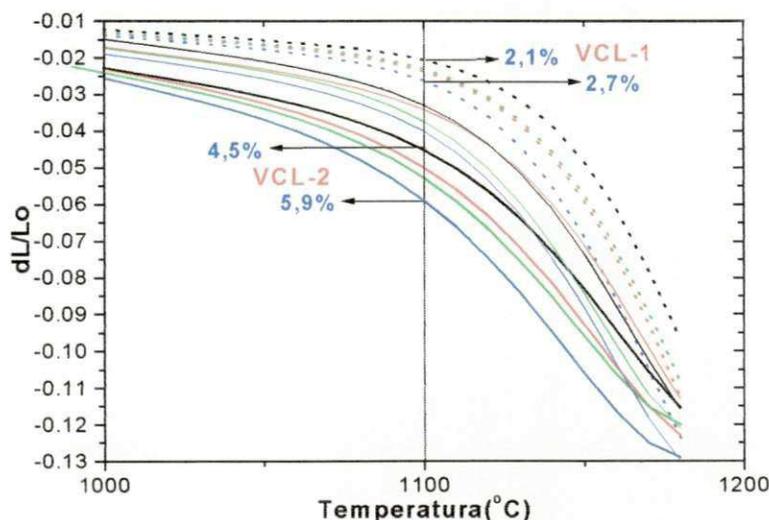


Figura 5.29 - Gráficos de dilatométrica correspondentes à sobreposição das três séries Ventinha/Carminha/Lira em função da adição de feldspato.

A Figura 5.29 enfatiza a faixa de valores de retração para a série VCL-1, de menor retração, e para a série VCL-2, de maior retração. Os resultados obtidos para a série VCL-2 encontram-se bem dentro dos valores normalmente adotados pela maior parte dos fabricantes de revestimentos para a categoria de revestimentos produzidos por via seca. Isto permite contornar a maior parte dos problemas de desvios dimensionais e de geometria. Deste modo optou-se por eleger a série VCL-2 como faixa de composições ideais para a combinação das matérias-primas adotadas. Frente a isso, para verificar o comportamento destas formulações com relação aos parâmetros de resistência a flexão (MRF), expansão por umidade (EPU), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), densidade real (DR) e absorção de água (AA), foram preparados dois conjuntos de corpos de prova com as composições VCL-2 e VCL2c. Este

procedimento permitiu verificar o efeito do fundente sobre o conjunto das propriedades físicas e mecânicas do revestimento.

### **5.2.3.2 Avaliação dos Efeitos da Curva de Queima e Aditivos**

Nesta etapa foram preparados dois conjuntos de corpos de prova tendo como base às formulações VCL-2 e VCL-2c especificadas na Tabela 5.11. Deste modo pode-se verificar o efeito da presença de um fundente sobre as propriedades: resistência a flexão, expansão por umidade, porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), densidade real (DR) e absorção de água (AA). Foram prensadas barras de 20mm x 60mm x 7mm sob pressão de 200Kgf/cm<sup>2</sup> e 280Kgf/cm<sup>2</sup>, adotada industrialmente para estas matérias-primas.

Estes quatro conjuntos de corpos de prova foram submetidos a duas curvas de queima distintas. A diferença entre as curvas reside apenas na temperatura de patamar, 1100°C para a curva-1 e 1120°C para a curva-2. A Figura 5.30 ilustra as curvas de queima adotadas neste estudo.

A utilização de duas curvas de queima com rampas e temperaturas de mudança de taxa de aquecimentos praticamente idênticas diferindo apenas em 40°C na temperatura de patamar, teve como objetivo verificar a susceptibilidade das propriedades físicas e mecânicas a temperatura de máximo. Desta forma, consegue-se com este procedimento o mapeamento das condições de processamento ideais para o sistema de argilas em questão. Vale ressaltar que o ciclo de queima de 30 minutos, adotado nesta etapa do trabalho é menor do que o ciclo adotado na etapa de caracterização, que foi de 35 minutos. Esta diferença de 05 minutos tem um forte impacto tanto no aspecto econômico, quanto nas características dos corpos cerâmicos produzidos.

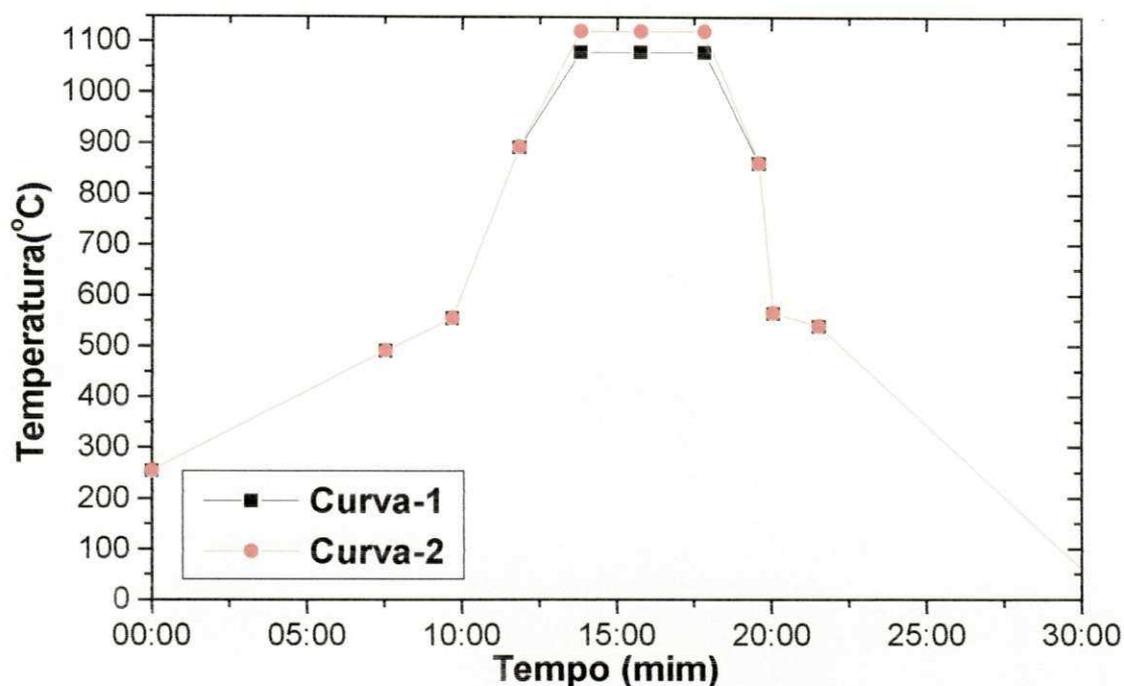


Figura 5.30- Curvas de queima adotadas no estudo de caracterização das propriedades físicas e mecânicas das formulações VCL-2 e VCL-2c.

A Tabela 5.12 contém os dados de porosidade aparente (PA), densidade real (DR), densidade aparente (DA) e absorção de água (AA) para os dois grupos de amostras estudadas, ou seja, VCL-2 e VCL-2c. Os resultados mostram que existe uma tendência em direção a redução da AA e PA com a elevação da temperatura de patamar e com respeito a presença de feldspato. Esta diferença é mais pronunciada quando compara-se grupos de amostras submetidas a diferentes pressões de compactação. Desta forma, observa-se que a elevação da pressão de compactação de 200Kgf/cm<sup>2</sup> para 280Kgf/cm<sup>2</sup> ressalta o efeito da temperatura e da presença de feldspato. Este efeito marcante da pressão pode estar relacionado com a redução do volume de poros inicial e ainda com o aumento da interação entre partículas, favorecendo a reação e os fenômenos de difusão que conduzem a sinterização por formação de fase líquida.

Tabela 5.12 - Resultados de Porosidade Aparente (PA), Densidades Aparente (DA) e Real (DR) e Absorção de Água (AA).

	VCL - 2				VCL - 2c			
	200 kgf/cm <sup>2</sup>		280 kgf/cm <sup>2</sup>		200 kgf/cm <sup>2</sup>		280 kgf/cm <sup>2</sup>	
	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C
<b>PA</b>	<b>33,92</b>	<b>29,53</b>	<b>31,48</b>	<b>29,10</b>	<b>33,28</b>	<b>28,38</b>	<b>25,94</b>	<b>20,76</b>
<b>DA</b>	<b>2,63</b>	<b>2,64</b>	<b>2,65</b>	<b>2,72</b>	<b>2,62</b>	<b>2,59</b>	<b>2,62</b>	<b>2,68</b>
<b>DR</b>	<b>1,74</b>	<b>1,86</b>	<b>1,81</b>	<b>1,93</b>	<b>1,75</b>	<b>1,86</b>	<b>1,94</b>	<b>2,12</b>
<b>AA</b>	<b>19,56</b>	<b>15,90</b>	<b>17,37</b>	<b>15,12</b>	<b>19,02</b>	<b>15,31</b>	<b>13,40</b>	<b>9,75</b>

A Tabela 5.13 contém os resultados referentes à variação da resistência a flexão com relação à temperatura de tratamento térmico, composição e pressão de compactação. Os valores apresentados na Tabela 5.13 referem-se a média aritmética de três amostras ensaiadas.

Tabela 5.13 - Resultados da Resistência a Flexão, MRF (MPa).

	VCL - 2				VCL - 2c			
	200 kgf/cm <sup>2</sup>		280 kgf/cm <sup>2</sup>		200 kgf/cm <sup>2</sup>		280 kgf/cm <sup>2</sup>	
	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C	1080°C	1120°C
<b>MRF</b>	<b>17,00</b>	<b>21,2</b>	<b>25,1</b>	<b>28,4</b>	<b>19,4</b>	<b>23,5</b>	<b>30,0</b>	<b>35,9</b>

Os resultados mostram que a temperatura e a pressão de compactação contribuem no sentido de elevar a resistência mecânica. Este comportamento foi observado para os dois sistemas, isto é, com e sem feldspato. A presença de feldspato ressalta ainda mais o efeito dos parâmetros temperatura e pressão de compactação. Deve-se salientar que apenas na condição de prensagem com 200kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de queima de 1080°C a resistência mecânica ficou abaixo do valor exigido pela norma técnica [29]. O melhor resultado foi obtido sob pressão de compactação de 280kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de queima de 1120°C e com adição de feldspato.

A Figura 5.31 apresenta o difratograma das amostras VCL-2 e VCL-2c, ambas obtidas sob pressão de compactação de 280 Kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de queima de 1120 °C. O difratograma da amostra VCL-2c apresenta a formação de fases cálcicas, como a anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), a wolastonita (CaO.SiO<sub>2</sub>) e um aluminossilicato de cálcio.

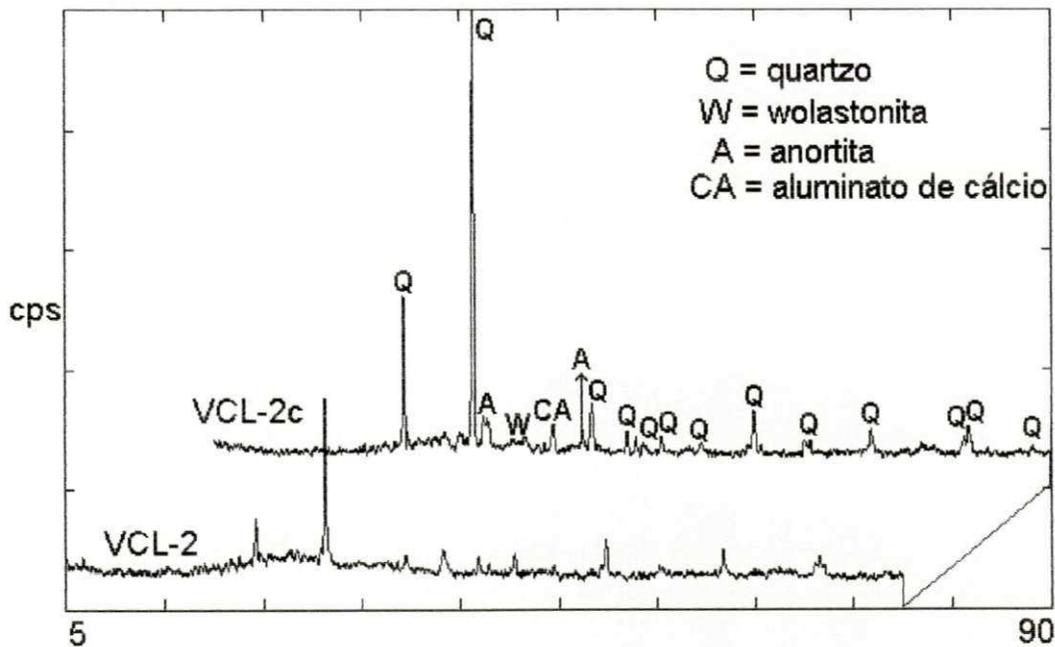


Figura 5.31- Difratogramas das Amostras das formulações combinado Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c) e sem adição de feldspato (VCL -2), após a queima a 1120 °C.

A Figura 5.32 apresenta o mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira sem feldspato (VCL-2) e o seu espectro correspondente. Observa-se a distribuição dos elementos químicos presentes com atenção para o cálcio, concentrado, no centro da micrografia o que sugere a presença de uma fase cálcica. Ao se fazer uma correlação entre a distribuição dos elementos (Si, Al, Na) e uma sobreposição imaginária da posição dos mesmos, percebe-se a formação de fases vítreas e da presença de uma inclusão de titânio na fase cálcica, possivelmente oriundo de uma contaminação das argilas, com o óxido de titânio, utilizado na preparação de esmaltes cerâmicos na unidade industrial. Fica claro também na micrografia os

vazios intergranulares e a elevada porosidade, demonstradas nos resultados da Tabela 5.12.

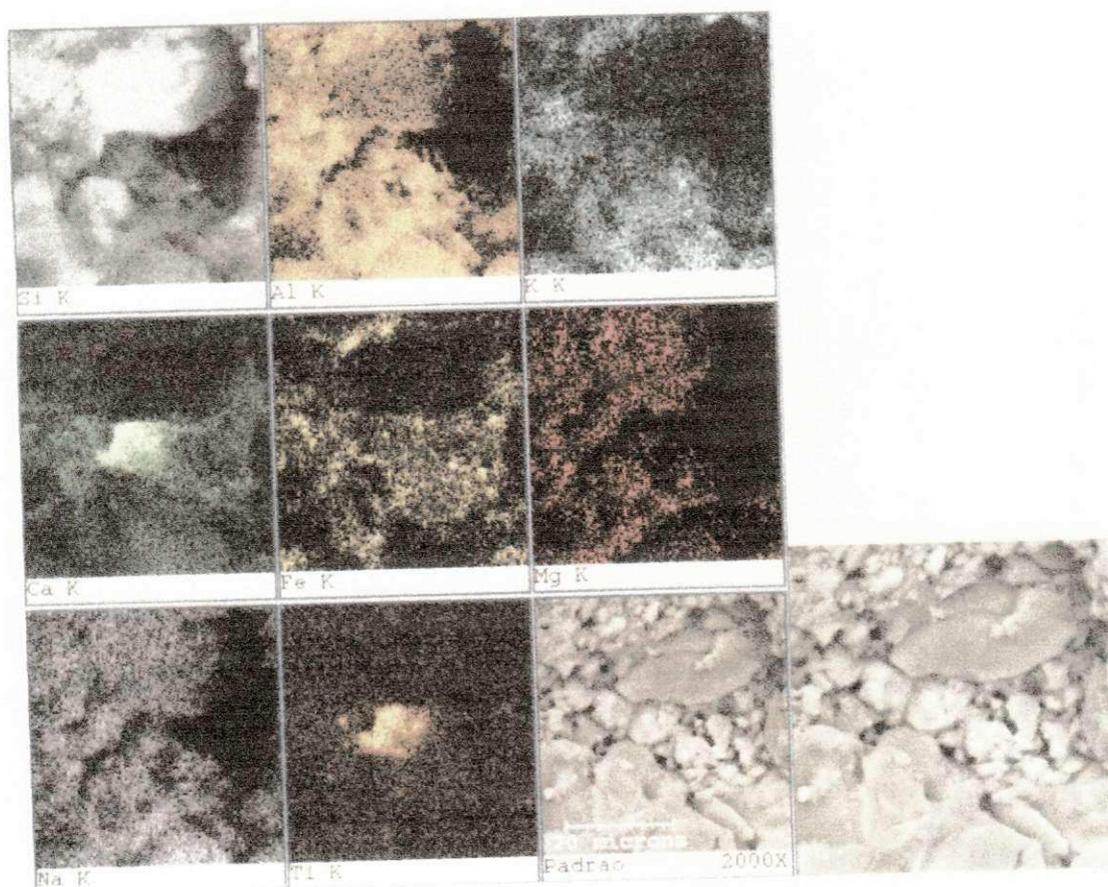
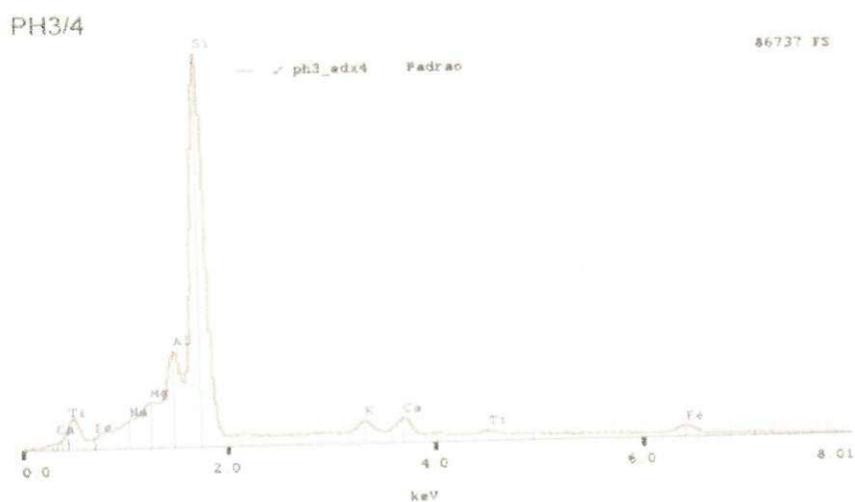


Figura 5.32 – Mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira sem feldspato (VCL-2).

A Figura 5.33 apresenta o mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c) e o seu espectro correspondente.

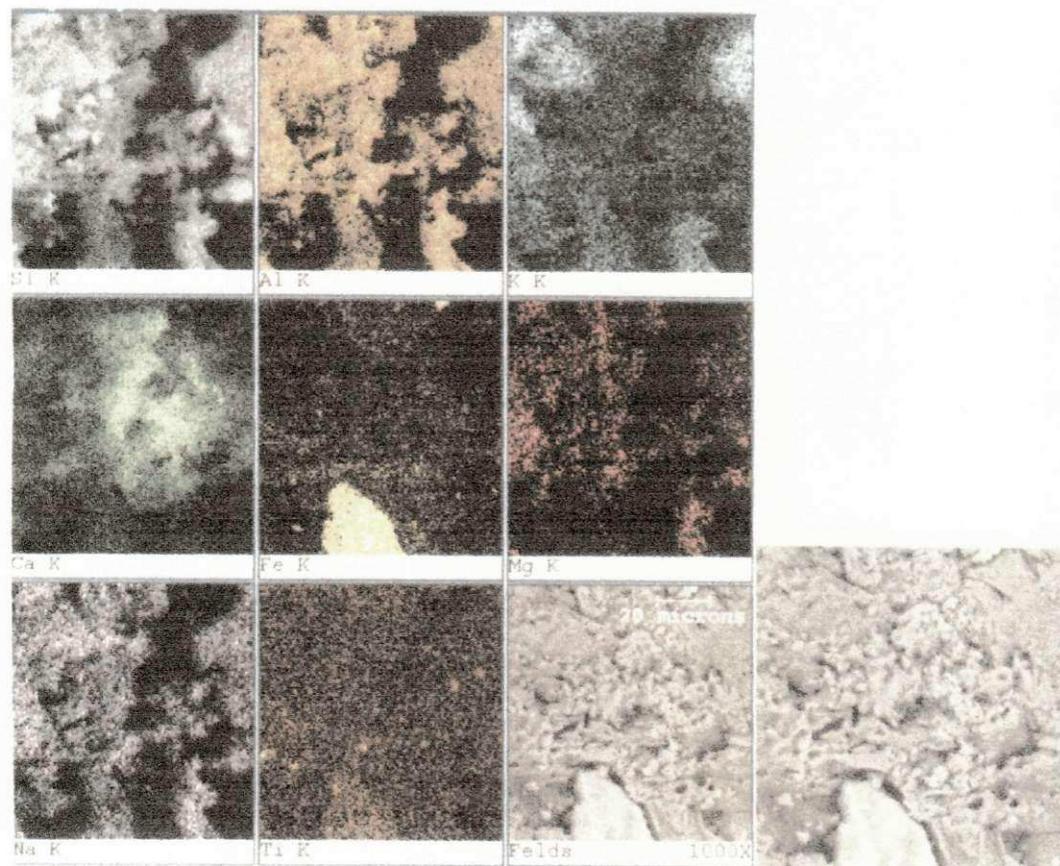
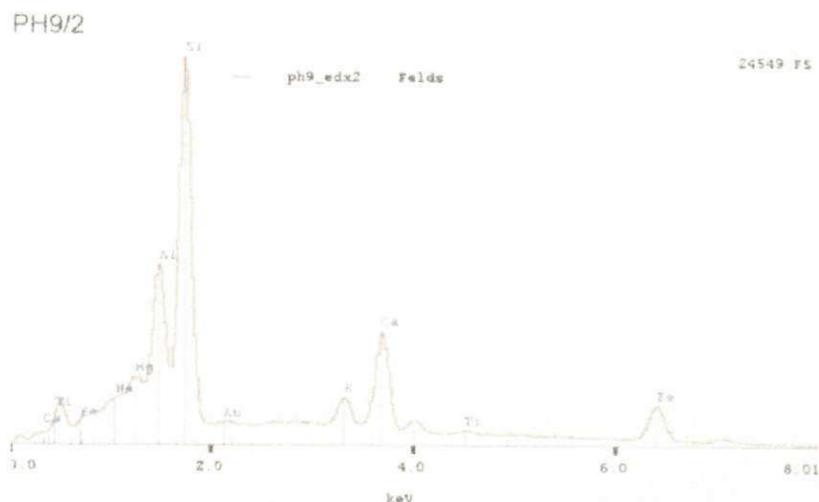


Figura 5.33 – Mapeamento químico das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c).

Observa-se a distribuição dos elementos químicos presentes, com atenção para elevada presença do elemento cálcio, concentrado, no centro da micrografia o que demonstra a presença de uma fase cálcica de dimensões

consideráveis. Percebe-se ainda na micrografia ampliada, a interface que circunda toda a fase. A micrografia também revela uma melhor densificação e uma menor porosidade da composição VCL-2c, quando comparada a micrografia da composição VCL-2 (Figura 5.32).

Ao se fazer uma correlação entre a distribuição dos elementos (Si, Al, Na) e uma sobreposição imaginária da posição dos mesmos, percebe-se a formação de fases vítreas em menor quantidade do que na micrografia da composição sem feldspato VCL-2.

Outro aspecto evidenciado na micrografia da Figura 5.33 é uma grande inclusão do elemento ferro, na parte inferior central da micrografia.

Na Tabela 5.14 estão os valores obtidos no ensaio de expansão por umidade. Percebe-se que a amostra contendo feldspato VCL-2c apresentou uma menor expansão (0,041% ou 0,41 mm/m), enquanto a amostra VCL-2 apresentou um valor (0,073% ou 0,73 mm/m) fora dos padrões recomendados pelas normas (0,06% ou 0,6 mm/m).

Correlacionando os resultado da Tabela 5.14 com as micrografias das Figuras 5.32 e 5.33, fica evidente a influência das fases cálcicas em reduzir a expansão por umidade. A formulação VCL-2c demonstra a influência da utilização do feldspato como aditivo e agente redutor de fases vítreas. Outro aspecto que pode ser correlacionado, com os dados da Tabela 5.14 e as micrografias das Figuras 5.32 e 5.33 é a influência das fases vítreas em aumentar a expansão por umidade, evidenciada nos resultados da formulação VCL-2.

Tabela 5.14 – Expansão por Umidade das formulações combinadas Ventinha, Carminha e Lira com feldspato (VCL-2c) e sem adição de feldspato (VCL-2).

Amostras	Expansão por Umidade (mm/m)
VCL-2	<b>0,73 mm/m (0,73%)</b>
VCL-2c	<b>0,41 mm/m (0,41%)</b>

Através da análise dos resultados obtidos para as propriedades físicas da composição VCL-2c, percebe-se que todos os padrões requeridos pela norma ISO 13006 [28], para a classificação BIIb, foram superadas (AA, MRF,

EPU), com a utilização de uma curva de queima (Figura 5.30) de ciclo muito rápido (30 min), o que sem dúvida confere a amostra VCL-2c, uma importância econômica elevada, pois as jazidas de extração das argilas componentes da formulação (Lira, Carminha e Ventinha), estão próximas a unidade industrial. Esta comprovação tem um importante impacto econômico, pois possibilita a utilização das argilas calcíticas fora dos padrões internacionais, no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por monoqueima em ciclo de queima rápida.

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, foi possível avaliar composições de argilas naturais vermelhas com teores diferenciados de carbonato de cálcio, correlacionando a influência destes teores nas propriedades físicas e mecânicas, podendo-se chegar as seguintes conclusões:

- Na caracterização individual das amostras Lira, Carminha e Ventinha na forma de pó, foram evidenciados os seguintes aspectos:
  - Há uma similaridade na composição mineralógica das amostras, com presença de caulinita, quartzo, muscovita, vermiculita e calcita. A análise térmica revelou uma estrutura ilítica para a amostra Ventinha.
  - As argilas Carminha e Lira devido ao elevado teor de carbonato de cálcio estão fora dos padrões recomendados para utilização no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por monoqueima rápida. A amostra Ventinha apresentou uma elevada área específica.
  - A composição mineralógica das argilas naturais exerceu significativa influência na expansão por umidade das amostras analisadas.
  - O carbonato de cálcio retarda o início do processo de sinterização e confere uma baixa retração linear às argilas Lira e Carminha.

- Na caracterização individual das amostras Lira, Carminha e Ventinha após a queima, foram evidenciados os seguintes aspectos:
  - De um modo geral, as amostras apresentaram uma baixa densificação após a sinterização, resultando num elevado número de vazios intergranulares e numa porosidade superior a recomendada pela norma.
  - As amostras apresentaram valores acima do recomendado pela norma.
  - A presença de teores elevados de carbonato de cálcio possibilita a formação de fases cristalinas de aluminossilicatos cálcicos, mas notadamente da anortita, que contribuiu para a diminuição da expansão por umidade.
  - A formação de fase vítrea contribuiu para uma maior expansão por umidade.
  - Ficou evidenciado que para argilas naturais vermelhas quanto maior a razão  $(CaO+MgO)/(NaO_2+K_2O)$ , menor a expansão por umidade.
  - A dilatométrica demonstrou ser uma boa ferramenta para o estudo de composições de argilas naturais vermelhas.
  - Os resultados mostraram que a temperatura e a pressão de compactação contribuem no sentido de elevar a resistência mecânica.
  - A utilização do feldspato como aditivo fundente favoreceu a formação de fases cristalinas cálcicas, reduzindo, as fases vítreas e diminuindo a expansão por umidade e a absorção de água.

- O estudo possibilitou a utilização das argilas calcíticas fora dos padrões internacionais, no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por monoqueima em ciclo de queima rápida.

## 7. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

---

- Devido a importância da formação de fases cristalinas estáveis para diminuição da expansão por umidade, e a necessidade de ciclos de queima rápidos para aumento da produção, se faz necessário uma avaliação mais ampla dos efeitos do parâmetro ciclo de queima na expansão por umidade.
- Como o carbonato de cálcio tem uma influência significativa na diminuição da expansão por umidade, é importante a definição de um modelo que descreva e otimize os fenômenos de transporte que ocorrem na decomposição do carbonato de cálcio e a sua relação com a atmosfera dos fornos de queima rápida.
- Considerando que a expansão por umidade em revestimentos cerâmicos resulta sempre em: compressão no revestimento, tração na argamassa de assentamento e tração no suporte (laje ou alvenaria), se faz importante avaliar se o valor de 0,06%, admitido como o máximo recomendado pela norma ISO 13006, para a expansão por umidade, não é alto demais se considerarmos que uma vez admitido este valor estamos no limite da resistência ao cisalhamento da interface revestimento/argamassa e da própria argamassa de assentamento.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Revestimentos Cerâmicos, “Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira”, São Paulo, 1999.
- [2] Worrall, W.E.; “*Clay and ceramic raw materials*”, Applied Science Publishers, London, 1975.
- [3] Palmonari, C., Nassetti, G.; “*Evolution and future trends of traditional ceramics*. Am. Cer. Soc. Bul., 73, 12, 42-46, 1994.
- [4] Escardino, A.; “*Single-fired ceramic wall tile manufacture- Part 1*”, CFI, 69, 5/6, 210-219, 1992.
- [5] <http://www.edil.com> ; “*Características técnicas de la monococción y de la bicocción*”
- [6] Catálogo Poppi S.p.A. - *Foni a rulli Poppi*.
- [7] Nassetti Usmac do Brasil Ltda. - *Forno a rolos Carfer*.
- [8] Enrique N., J. E, Amorós A., J. L.; “*Introducción la Tecnología Cerámica*”, Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia.
- [9] Santos, P. S.; “*Ciência e Tecnologia de Argilas*”; Edgard Blucher. 1989.
- [10] Padilha, A.F., Ambrozio Filho, F.; “*Técnicas de Análise Micro-estrutural*”; Hemus, São Paulo.
- [11] Lee, W.E., Rainforth, W. M.; “*Ceramic Microstructures- Property Control and Processing*”; Chapman & Hall, London (1994).
- [12] Enrique Navarro, J.E.; Amoros Albero, J.L.; Monzó Fuster, M.; “*Tecnología Cerámica*”, Vol 1 e 2; Instituto de Química Técnica, Universidade de Valência, 1995.
- [13] Amoros, J. L.; Barba, A.; Beltran, V.; “*Estructuras Cristalinas de Los Silicatos Óxidos de Las Materias Primas Cerámicas*”; AICE, Espanha, 1994.

- [14] Ioshimoto, E.; "Incidência de Manifestações Patológicas em Edificações Habitacionais"; Tecnologia das Edificações, São Paulo, IPT, Vol. 2, p.109-112, 1995.
- [15] Lira, Claudia; "Efeito de Carbonatos de Ca, Mg e Li e do Ciclo de Queima na Expansão por Umidade de Materiais Cerâmicos Porosos para Revestimento"; Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, UFSC, Florianópolis, 1997.
- [16] Chiari, L.; Oliveira, C. J.; Silva Monteiro, Vergueiro Forjaz, N.; Boshi, A. O.; "Expansão por Umidade – Parte I : O Fenômeno"; Cerâmica Industrial, 01(01), p. 06-13, mar/abr, 1996.
- [17] Smith, A. N.; "Investigations on Moisture Expansion of Porous Ceramic Bodies"; Trans. Brit. Ceram. Soc., 54(5), p.300-318, 1955.
- [18] Hill, R. D.; "The Rehydration of Fired Clays and Associated Minerals" , Trans. Brit. Ceram. Soc., 52(11), p.589-613, 1953.
- [19] Enrique, J.; Beltran, V.; Negre, P.; Feliú, C.: "Acuerdo Esmalte-Suporte (VI) – Determinación de La Resistencia al Cuarteo de Piezas Cerámicas"; Técnica Cerámica, nº 183, p. 282-297, 1990.
- [20] Bresciani, A.; Spinelli, B.; "Theory and Experimentation on The Moisture Expansion of Wall Tiles", Fourth Euro-Ceramics, Vol. 11, p. 231-244.
- [21] Vicenzi, P.; Fiori, C.: La Ceramica, 1 /2, 17, 1976.
- [22] Young, J. E.; Brownell, W. E.; "Moisture Expansion of Clays Products"; Journal of the American Ceramic Society, Vol. 42, nº 12, p. 571-581, 1959.
- [23] Santos, Reginaldo A.; "Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe", CPRM – CODISE, Brasília, 1997.
- [24] Minichelli, D.; Polizzotti, G.; "Raw Materials for Single Firing of Tiles"; Tile & Brick Int., Vol. 9, nº 3, 1993.

- [25] Sánchez, E.; García, J.; Ginés, F.; Negre, F.; “Aspectos a Melhorar en las Características y Homogeneidad de las Arcillas Rojas Empleadas en la Fabricación de Baldosas Cerámicas”; Técnica Cerámica, nº 240.
- [26] Van Vlack, L. H.; “Propriedades dos Materiais Cerâmicos”; Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1973.
- [27] International Standardization Organization – ISO 10545; Ceramic Tiles – Test Methods, 1995.
- [28] International Standardization Organization – ISO 13006; Ceramic Tiles – Definitions, Classification, Characteristics and Marking.
- [29] Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 13818.
- [30] Robinson, G.C. ; “The Reversibility of Moisture Expansion”, Ceramic Bulletin, vol. 64, nº 5, p. 712-715,1985.
- [31] Cole, W. F.; Banks, P. J.; Journal Aust. Ceramic. Soc., 27, 77,1991.
- [32] Zsembery, S.; Srarpe, K.; McDowall, I. C.; Proc. 12<sup>th</sup> Aust. Ceram. Conf. (aust. Ceram. Soc.,1986), 327.
- [33] American Standard ASTM C370 – 56. test Method for Moisture Expansion of Fired whiteware Products, 1984.
- [34] Bowman, R., Westgate, P.; “Moisture Expansion Kinetics as a Function of Conditioning”; CSRIO Division of Building, Construction and Engineering, 1995.
- [35] Almeida, J.V.; Ferreira, V. M.; Correia, A.M.S.; “Moisture Expansion in Ceramic Building Materials”; Key Engineering Materials; vol. 132-136, pp. 2176-2179,1997.
- [36] Boucher, P.S.; Journal of Australian Ceramic Society; 1(1987) p. 27-36.
- [37] Menezes, R.R.; Ferreira, H. C.; “Estudo da Expansão por Umidade e de Características Cerâmicas Correlatas de Placas Cerâmicas para Revestimentos”; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFPB, Campina Grande,2001.