

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

THELLY LIMA DOS SANTOS

REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM FELDSPATO
SUBSTITUÍDO POR ESCÓRIA:

Estudo do processo de gresificação.

THELLY LIMA DOS SANTOS

REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM FELDSPATO
SUBSTITUÍDO POR ESCÓRIA:

Estudo do processo de gresificação

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Faculdade de Engenharia de Materiais como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

Co-orientador: Prof. Dr. Elias Fagury Neto

Marabá – PA

2010

THELLY LIMA DOS SANTOS

REVESTIMENTOS CERÂMICOS COM FELDSPATO
SUBSTITUÍDO POR ESCÓRIA:

Estudo do processo de gresificação

Esta Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Materiais, e foi julgada adequada como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovada em sua forma final pelo corpo docente da Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará.

Data de aprovação: ____/____/____

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo - Orientador
Faculdade de Engenharia de Materiais-UFPA

Prof. Dr. Elias Fagury Neto
Faculdade de Engenharia de Materiais-UFPA

Prof. M.Sc. Alacid Neves
Faculdade de Engenharia de Materiais-UFPA

Para encerrar mais esse ciclo em minha vida, contei com o apoio, carinho, e principalmente a dedicação daqueles que muitas vezes abriram mão de seus sonhos para que eu pudesse um dia buscar os meus.

Dedico esta e todas as conquistas de minha vida aos meus pais, Francisco Jorge dos Santos, e Maria Aparecida Lima dos Santos, por formarem minha base, minha fortaleza, por me ensinarem os verdadeiros valores da vida.

A minha outra metade, minha irmã querida Tathelly, por simplesmente me completar como ser humano.

E aquele que é o meu maior presente de Deus, Leandro Barreto, por ser aquele que além de namorado é o meu melhor amigo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me mostrar que há sempre um novo dia, e que nunca nos é dado um fardo que não podemos carregar.

À minha mãe, por me guiar pelos caminhos da integridade e sempre me mostrar que a vitória sempre chega para aqueles que a buscam. Pelas palavras de apoio, gestos de carinhos e compreensão.

Ao meu saudoso pai, Francisco Jorge, por ter sido o maior incentivador dos meus sonhos. Por ter sido o meu maior Herói.

À minha irmã Tathelly, por ser muito mais do que alguém que dividia o quarto, os pais, as roupas, as alegrias e as tristezas, mas acima de tudo por ser minha outra metade. Pois sem ela, eu sempre estaria faltando um pedaço.

Ao meu querido Leandro, pela paciência, pelo apoio incondicional, pela força, pelas palavras de conforto, por ter dividido comigo sua vida.

Agradeço também ao meu Mestre Professor Dr. Cláudio Alves Siqueira, pelas oportunidades, confiança e ensinamentos.

A minha tia Antonia, por ser minha segunda mãe. Que sempre foi uma grande incentivadora nesta empreitada.

Ao meu orientador, Pro^o Adriano Alves Rabelo, pela sua paciência, e por sua exigência, pois grande parte do que aprendi nos últimos semestres de faculdade, foi graças à sua cobrança e rigidez.

Ao professor Elias Fagury Neto, por suas orientações durante minha permanência no LMC e pelas muitas palavras de incentivo.

À Universidade Federal do Pará – Faculdade de Engenharia de Materiais, pela minha formação em Engenheiro de Materiais.

Ao, PIBIC pela bolsa de Iniciação Científica.

Aos colegas do LMC, na pessoa de Tatiane, pela ajuda na etapa de testes, prensagem e ataques químicos.

E por fim a todos que alguma forma contribuiu para minha formação.

CITAÇÃO

RESUMO

A incorporação de resíduos de alto-forno a carvão vegetal às cerâmicas estruturais ou de vedação reduz o passivo ambiental e deve afetar positivamente as propriedades mecânicas das peças cerâmicas devido à formação de fase líquida, agregando valor ao produto comercial e substituindo a matéria prima feldspato. A partir da substituição parcial desta matéria prima cara e pouco disponível no mercado paraense, serão formuladas diversas séries de massas cerâmicas para revestimentos gresificados - isto é, sem carbonato -, obtendo seus diagramas de gresificação. As alterações mineralógicas e microestruturais das massas devidas ao processo de queima foram acompanhadas por microscopia óptica. Procurou - se diminuir a temperatura máxima de queima, mantendo a estabilidade dimensional. Este trabalho de pesquisa visou demonstrar a viabilidade da produção de revestimentos cerâmicos com matérias primas paraenses através do reaproveitamento do resíduo siderúrgico escória de alto-forno. A sinterização via fluxo viscoso devido às adições do resíduo siderúrgico possibilita ganhos em propriedades mecânicas, enquanto a coloração final clara pode ser compensada através do caulim in natura.

Palavras Chaves: Escória, Gres Porcelanato, resíduos sólidos.

ABSTRACT

The incorporation of waste blast furnace charcoal to ceramics or structural sealing reduces environmental liability and should positively affect the mechanical properties of ceramic parts due to the formation of liquid phase, adding value to the commercial product and replacing the raw feldspar. From the partial replacement of expensive raw material and not available in the market of Pará will be issued several series of ceramic bodies for vitrified ceramic tiles - ie, no carbonate -, achieving vitrification curves. Mineralogical and microstructural changes of the masses due to the firing process were monitored by optical microscopy. It was intended to reduce the maximum firing temperature, maintaining the dimensional stability. This research aims to demonstrate the feasibility of production of tiles with raw materials from Pará through the reuse of waste steel slag of blast furnace. The sintering via viscous flow due to additions of waste steel allow gains in mechanical properties, while the final light color may be offset by the kaolin raw.

Keywords: slag, porcelain stoneware, solid waste

1. INTRODUÇÃO

O grês porcelanato é uma cerâmica de revestimento nobre, devido sua baixa absorção de água (tipicamente abaixo de 0,5%), e por apresentar elevada resistência mecânica, ao risco e ao manchamento. O Pará possui jazidas de argilas caulínicas, caulim, que com adição de fundentes como o feldspato, possibilita a fabricação de grês porcelanato. Hoje, o Pará produz apenas produtos cerâmicos acabados de baixo valor agregado, como tijolos, telhas e lajotas. Diante disso, este trabalho tem a finalidade validar o potencial das matérias-primas argila, caulim, e a escória siderúrgica como substituinte parcial ao feldspato, para produção de grês porcelanato.

Os estudos realizados para a incorporação da escória na formulação de massas para cerâmicas de revestimento devem considerar e contemplar essencialmente a melhoria na qualidade dos produtos obtidos, e também os benefícios ambientais decorrentes desse reaproveitamento, incluindo a economia da utilização da matéria prima feldspato. Cuidados essenciais quanto ao processamento cerâmico e formulações com adições de rejeitos abrem possibilidades para a produção de materiais alternativos e de qualidade, como cerâmicas estruturais, de vedação ou revestimentos cerâmicos.

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino a estes subprodutos constitui um grande desafio.

A geração desses resíduos é um problema que acompanha o desenvolvimento da humanidade ao longo dos séculos. No entanto, somente após a Revolução Industrial este problema se tornou relevante e passou a comprometer a qualidade de vida das comunidades. Os avanços tecnológicos possibilitaram cada vez mais o acesso dos indivíduos a bens de consumo e o aumento deste consumo, incentivou o aumento da produção industrial, fechando um ciclo, que tem como consequência a degradação ambiental. [2]

Segundo Marcio Morelli [9], podemos definir resíduo como todas as “coisas” indesejáveis geradas na produção ou consumo de bens. Em outras palavras, ninguém quer gerar resíduos, porém, qualquer processo seja ele de mineração,

extração, ou metalúrgico gera resíduos, ou como outros autores consideram “Produtos secundários”

Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser aproveitados com matéria prima básica em outros processos industriais [1]. Uma dessas atividades é a fabricação de ferro gusa que se realiza em unidades industriais chamadas Altos-Fornos, nas quais se reduzem os óxidos contidos nos minerais de ferro e se separam as impurezas que os acompanham.

A adição de fluxantes ao minério de ferro e ao carbono vegetal tem como objetivo a aglutinação destas impurezas para a forma de uma escória de baixo ponto de fusão e que ficará separada do metal líquido no alto-forno. São empregados como fluxantes, o calcário (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$) [1].

Ao resíduo gerado nesse processo dá-se o nome de escória, que se forma pela fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que, por sua insolubilidade e menor densidade, sobrenada no ferro gusa e é conduzida por canais, até o lugar de resfriamento. O município de Marabá (PA) é tido como um pólo siderúrgico em ascensão, com uma produção anual de aproximadamente 8 milhões de toneladas de gusa com a geração específica de escória de 200 a 300 Kg/t gusa [3].

Esse rejeito apresenta-se na forma de um óxido com ótimas propriedades fundentes, podendo ser reaproveitado como substituto parcial ou total em formulações cerâmicas. Tal prática está relacionada à necessidade de reciclagem de resíduos sólidos oriundos da indústria metalúrgica e barateamento das formulações obtidas, já que muito dessa material é descartado.

No desenvolvimento do presente projeto foi proposta a incorporação da escória siderúrgica, oriunda do parque industrial de Marabá, como substituinte parcial da matéria prima feldspato, cara e pouco disponível no mercado paraense, em formulações de massas cerâmicas para revestimentos sem carbonatos.

Desta forma, o estudo do processo de reaproveitamento desses resíduos sólidos se constitui num importante campo de pesquisa científica e tecnológica na área de materiais. Tal estudo preliminar é importante para se estabelecer um padrão de comportamento entre as novas formulações e as existentes no mercado. O presente trabalho tem por objetivo fundamental caracterizar a utilização do resíduo siderúrgico escória como substituto ao feldspato em cerâmicas de revestimento que apresentam alto valor agregado, com ênfase no estudo do fenômeno de sinterização

das peças cerâmicas abrindo assim uma alternativa para a produção de cerâmicas de revestimentos que apresentam maior valor agregado. E em paralelo:

- Caracterização mineralógica e química do resíduo de alto-forno a carvão vegetal escória;
- Desenvolver formulações de massas cerâmicas para revestimentos gresificados com matérias-primas típicas da região (exceto feldspato) que possibilitem utilizar a escória;
- Definir parâmetros do processo industrial como: granulometria, teor de escória/ferro em massas cerâmicas, evolução microestrutural e propriedades físicas para a produção de cerâmica do tipo grês-porcelanato;
- Estudo de viabilidade de produção em escala industrial no Estado do Pará.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O GRES PORCELANATO

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

A produção de cerâmicas não esmaltadas com absorção de água próximo a zero para pequenos formatos não é exatamente uma novidade. Esses produtos eram normalmente recomendados para uso em áreas comerciais e industriais, com pouquíssimas opções de cores. A substituição dos tradicionais fornos túnel por modernos fornos a rolo, permitindo a fabricação de produtos com grandes formatos, desde 20 x 20 cm até 60 x 60 cm, deu início a uma grande revolução no setor. [4]

De maior significado foi à transformação do gres porcelanato em um material de características modernas e versáteis, através do processo de polimento e da introdução de técnicas de decoração. O desenvolvimento deste tipo de produto foi de grande significado, pois estendeu o uso da cerâmica para locais de domínio das

pedras naturais, que possuem uma resistência a abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados. [4]

O grês porcelanato destaca-se pelas seguintes características:

- Altíssima resistência a abrasão;
- Resistência ao gelo;
- Resistência a ácidos e álcalis;
- Uniformidade de cores;
- Impermeabilidade;
- Facilidade de manutenção;
- Amplas possibilidades de composições.

O gres porcelanato assemelha-se à pedra natural, tendo, porém, inúmeras características que superam o desempenho do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. O gres porcelanato destaca-se das pedras naturais nos seguintes aspectos:

- **Maior resistência química:** adequado ao uso em laboratórios e indústrias
- **É impermeável:** maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade;
- **Maior resistência a abrasão:** recomendável para áreas de altíssimo tráfego;
- **Uniformidade de cores na peça e entre peças:** efeito estético agradável aos olhos;
- **Mais leves; menor espessura; maior resistência mecânica:** mais fáceis de transportar e manusear;

2.2. PARÂMETROS DO PROCESSO

Existem muitas variáveis que devem ser controladas a fim de garantir-se a qualidade dos produtos cerâmicos. Estes parâmetros variam, em geral, com o tipo de produto a ser produzido, as matérias primas envolvidas, a disponibilidade dessas matérias primas, e por fim, as propriedades mecânicas e físicas que se deseja obter.

2.2. 1. Formulação da massa cerâmica

No desenvolvimento de um produto cerâmico, a etapa de formulação da massa cerâmica e os cuidados exigidos por cada etapa do processamento cerâmico são fundamentais para atender às exigências de qualidade e baixo custo. A formulação dos materiais cerâmicos é uma etapa onde se busca estabelecer quimicamente uma relação das matérias-primas para que determinadas fases possam ser obtidas [6]. As ferramentas utilizadas para determinar os parâmetros necessários para formulações de massas cerâmicas em geral são de natureza empírica, e são trabalhadas a partir da análise da composição química das matérias-primas disponíveis.

Uma massa de Grês porcelanato é composta basicamente por uma mistura de argilas, feldspatos, areias feldspáticas e, às vezes, caulins, filitos e aditivos, quando necessários. Os feldspatos desempenham nas massas de porcelanato uma função de fundentes, já que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração da peça [8].

Desta maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais do processo de densificação, o qual contribui majoritariamente para a densificação das peças e, conseqüentemente, para as propriedades desejadas do porcelanato. Como os caulins são ricos em alumina, durante a queima, pode fazer parte da reação de vitrificação formando vidros silico-aluminosos, ou formar mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) com formato de agulhas, as quais atuam como esqueleto do corpo contribuindo para o aumento da resistência mecânica. As argilas, por sua vez, têm a função de proporcionar plasticidade, ou seja, a capacidade de conformação das peças [6].

A incorporação de resíduos de alto-forno a carvão vegetal às cerâmicas estruturais ou de vedação reduz o passivo ambiental e deve afetar positivamente as propriedades mecânicas das peças cerâmicas devido à formação de fase líquida, agregando valor ao produto comercial. Cuidados essenciais quanto ao processamento cerâmico e formulações com adições de rejeitos abrem possibilidades para a produção de materiais alternativos com maior valor agregado e de qualidade, como revestimentos cerâmicos. Características como resistência

mecânica, durabilidade, trabalhabilidade e absorção de água são condições essenciais para aceitação de novos produtos na indústria cerâmica.

2.2.2. Processo de fabricação

Segundo Clarice Heck, em um estudo da indústria do gres porcelanato, o desafio na produção do gres porcelanato começa na seleção das matérias-primas. É fundamental manter a homogeneidade da massa e atender às especificações respeito s, a fim de evitar variações de tonalidade e variações na fundência da composição. O processo utilizado para a fabricação de gres porcelanato é apresentado esquematicamente na Figura 2.2.

As demais etapas do processo também precisam ser entendidas e controladas a fim de pode-se prever as características do produto final.

A moagem é uma etapa crítica onde o controle sobre a granulometria deve ser mantido para garantia das condições de compactação e características do produto pós queima.

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado. O tempo de repouso da massa recém atomizada não poderá ser inferior a 36 h, de forma a garantir a homogeneização da umidade.

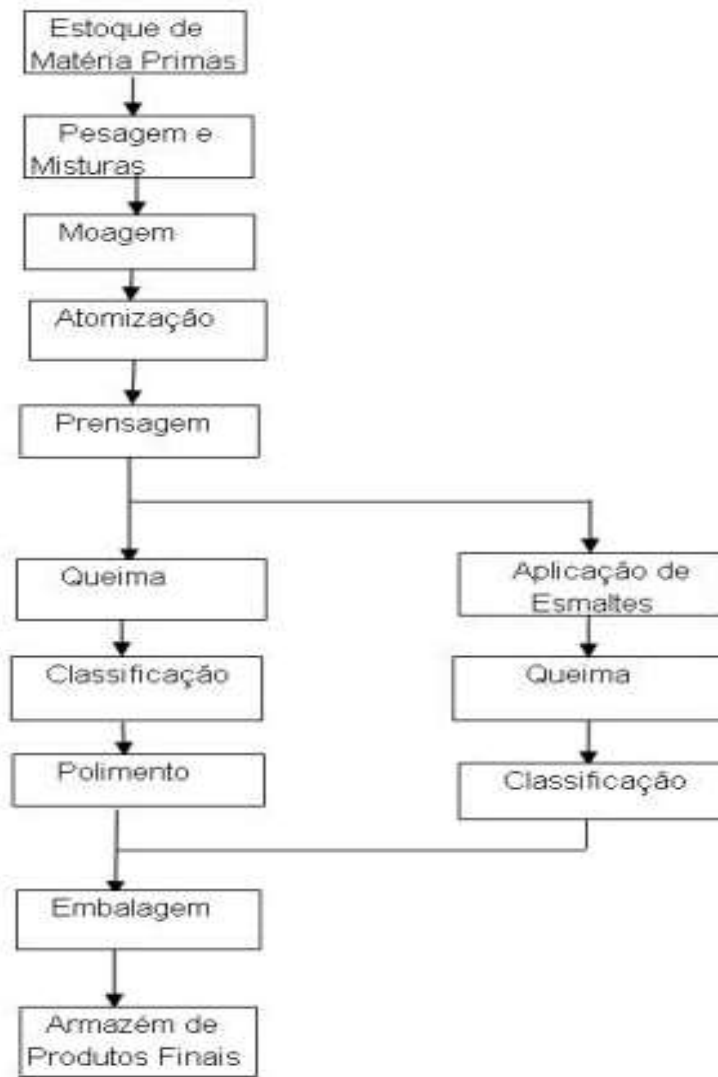


Figura 1: Etapas de preparação de gres porcelanato.

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. A pressão específica de compactação varia de 400 a 500 kg/cm², requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 t.

2.2.3. Formação de fase vítrea

A expansão ocorrida durante a sinterização é o fator que induz o aumento das dimensões dos materiais cerâmicos, notadamente de revestimentos cerâmicos, ocasionado uma elevada absorção de água. Essa expansão geralmente ocorre lentamente e é relativamente pequena, mas, mesmo assim, pode comprometer a

aderência das placas cerâmicas ao contrapiso, levar ao gretamento do vidro [2] e conduzir ao aparecimento de trincas em biscoitos [2], caso as tensões geradas pela deformação contida das peças excedam a resistência limite dos materiais.

O efeito combinado de fase vítrea e composição mineralógica foi bem evidenciado por Vaughan e Dinsdale [12], que mostrou a variação da área específica e da expansão (determinada por autoclavagem) com o aumento da temperatura de queima.

Encontram-se na literatura várias tentativas de relacionar a expansão por formação de fase vítrea com a composição química dos corpos cerâmicos, sendo a mais conhecida a proposta por Young e Brownell [13], que sugerem uma dependência linear crescente entre a formação de fase vítrea e a razão $(K_2O+CaO)/Al_2O_3$ e outra decrescente com a razão Al_2O_3/SiO_2 .

Materiais constituídos majoritariamente por SiO_2 e Al_2O_3 , tendo como fundentes o Fe_2O_3 , Na_2O , CaO e K_2O , apresentam o efeito fundente dos óxidos alcalinos reforçados devido a presença do óxido de ferro, seja na sua forma reduzida, seja na oxidada.

Portanto, embora uma massa cerâmica seja constituída majoritariamente a base de Sílica que tem a sua temperatura de fusão acima de $1400^\circ C$, além dos teores médios de Alumina, que tendem a diminuir consideravelmente a temperatura “*Liquidus*” do sistema, os demais constituintes presentes na massa cerâmica (álcalis) tendem a diminuir ainda mais a temperatura de fusão desses componentes, proporcionando um eutético em baixas temperaturas.

O estabelecimento da adequada composição da massa vítrea (proporções adequadas das matérias-primas de partida) pode ser solucionado pelo estudo termodinâmico do problema.

Para a obtenção de informações sobre as reações entre os óxidos que representam a parcela majoritária, a ferramenta a ser utilizada é o diagrama de fases, que constitui um método claro e conciso para a representação gráfica do equilíbrio para uma determinada composição e temperatura (KNISS, 2001) [18].

No caso de subprodutos industriais e minerais, geralmente, a elevada quantidade e variedade de óxidos, na sua maioria com teores baixos, tornam difícil a interpretação termodinâmica. Para tornar viável a avaliação sugere-se considerar apenas os componentes majoritários (KNISS et al 2000 b).

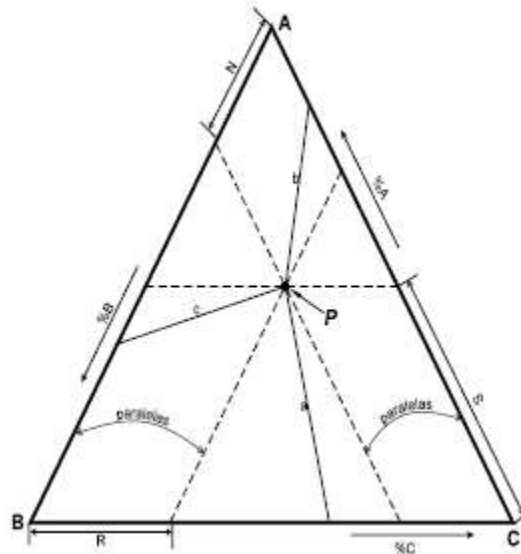


Figura 2: Determinação das porcentagens composicionais de um ponto P no diagrama ternário de componentes A, B e C (KNIIESS, 2001).

As linhas “a”, “b”, “c” do diagrama ternário representado na Figura 2 ligam pontos eutéticos dos diagramas binários “AB”, “BC”, “AC”, a um ponto eutético representado tridimensionalmente no diagrama ternário, onde coexistem os componentes “A”, “B”, “C” e a fase líquida.

2.2.4. Sinterização

A sinterização é um processo no qual as peças a verde são submetidas a tratamentos térmicos com o objetivo de consolidar o formato definido durante a operação de conformação, e desenvolver as microestruturas e propriedades desejadas. O processo divide-se em três estágios:

- ✓ Reações preliminares
- ✓ Sinterização
- ✓ Resfriamento

A ação do calor sobre os corpos cerâmicos vai revelar-se através de alterações físicas e químicas. A alteração física manifesta-se através de uma aglomeração de partículas que estão em contato, diminuindo a sua área superficial e a porosidade do agregado. A diminuição da área superficial é obtida pela substituição de um pó solto tendo superfícies com alta energia (sólido-vapor) por um sólido ligado tendo contornos de grão com energia mais baixa [15,16].

Com o aumento da temperatura ocorre o processo de vitrificação, devido origem das fases de temperaturas elevadas de menor viscosidade ou fases vítreas, as quais são responsáveis pelo aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico [12].

Os processos que ocorrem nos compactados cerâmicos durante o tratamento térmico a altas temperaturas são controlados por propriedades tais como: características do compactado a verde (composição, densidade, porosidade, tamanho e forma de partícula, homogeneidade) e parâmetros de sinterização (atmosfera, pressão e temperatura, incluindo taxas de aquecimento e resfriamento) [18].

A sinterização em cerâmicas do tipo gres, é feita em fornos a rolo, monoestrato, com ciclos de 60 a 70 min e temperaturas de 1200 a 1250 °C. Na queima do gres porcelanato, a sinterização em presença de fase líquida viscosa é o processo de densificação que mais contribui para a baixa porosidade final das peças e confere-lhes as propriedades desejadas.

Para que a composição apresente um intervalo de sinterização adequado, é imprescindível que apresente as seguintes características na queima:

- Desenvolver fase líquida suficiente com viscosidade apropriada para que a peça possa alcançar a porosidade desejada.
- No intervalo de queima, a variação da quantidade de fase líquida e sua viscosidade devem ser graduais com a temperatura, para que as alterações de contração linear, absorção de água e deformação piropiástica também o sejam.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.

3.1. ANÁLISE EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho experimental, adotou-se um planejamento conforme o fluxograma mostrado na Figura 3.

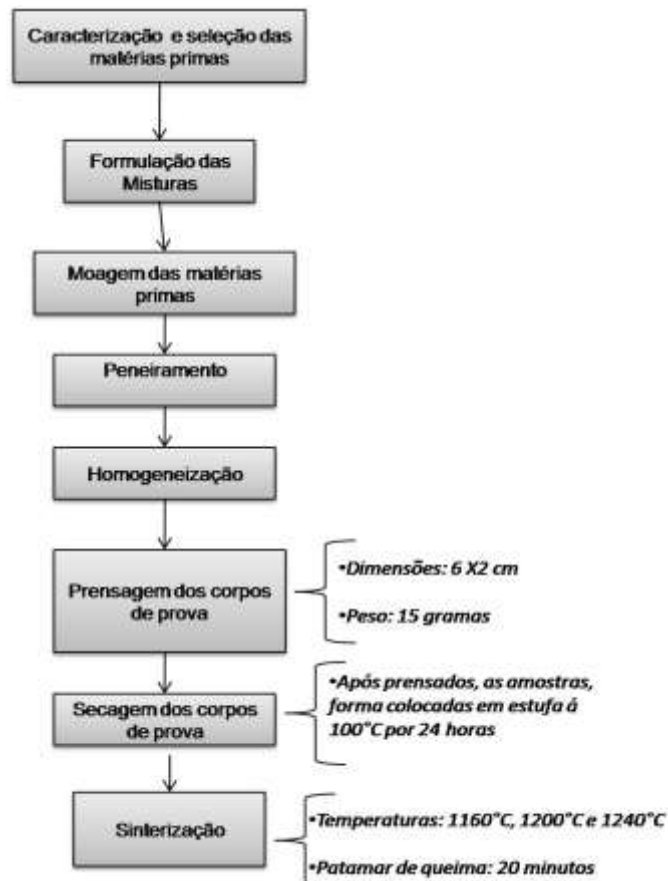


Figura 3 – Fluxograma do Procedimento Experimental

Primeiramente buscou-se a caracterização das matérias primas, para que em seguida pudéssemos definir as formulações, tendo em vista as características que lhe seriam atribuídas de cada componente da massa cerâmica. São elas:

- **Argila:** A argila usada nas formulações tem como principal função a de dar plasticidade de conformação e estabilidade na etapa de sinterização dos corpos de prova. Essa matéria prima foi caracterizada através da análise de fases por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica diferencial (DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 1: Composição química da argila utilizada

Composto	Conc. (%)
Al ₂ O ₃	25,804
CaO	0,076
Fe ₂ O ₃	5,402
K ₂ O	1,353
MgO	0,428
P ₂ O ₅	0,074
SiO ₂	53,669
TiO ₂	0,798
ZrO ₂	0,027

- **Caulim *in natura*:** encontrado em jazidas próximas e também utilizado na confecção de produtos cerâmicos. Entre outras propriedades, confere coloração clara ao produto, este material foi caracterizado através da análise de fases por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), análise termogravimétrica diferencial (DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 2: Composição química do Caulim utilizado.

Composto	Conc. (%)
SiO ₂	43,36
Al ₂ O ₃	40,35
K ₂ O	0,28
CaO	0,25
Fe ₂ O ₃	1,09
P ₂ O ₅	
TiO ₂	1,04

- **Escória:** produzida por usinas siderúrgicas localizadas às margens da Rodovia PA, no distrito industrial do município de Marabá-PA; Tem como principal finalidade, a de proporcionar a formação de fase líquida nas formulações, sendo, portanto uma proposta de substituinte ao feldspato. Este por sua vez, um material caro e pouco disponível na região. A análise química desse material foi feita no laboratório de análises químicas, da Usina

Siderúrgica de Marabá – USIMAR, pelo processo de via – úmida. A Tabela 3 apresenta a composição química básica da escória siderúrgica.

Tabela 3: Composição química da escória utilizada.

Componente	% em massa
SiO ₂	23 a 55
Al ₂ O ₃	5 a 25
FeO	0,5 a 2
MgO	1 a 12
CaO	27 a 55
S	0,4 a 1,2

- **Microssílica:** Esse material é constituído de partículas ultrafinas que atuam no preenchimento dos espaços vazios existentes entre as partículas maiores, aumentando a densidade de empacotamento, reduzindo a quantidade de água necessária para o processamento [7]. O produto utilizado foi fornecido pela empresa GLOBE METAIS S.A. em Breu Branco-PA. A seguir, na tabela 4 apresentamos a composição química da microssílica usada, fornecida pelo fabricante do produto.

Tabela 4: Composição química da microssílica utilizada. Análise fornecida pelo fabricante do produto.

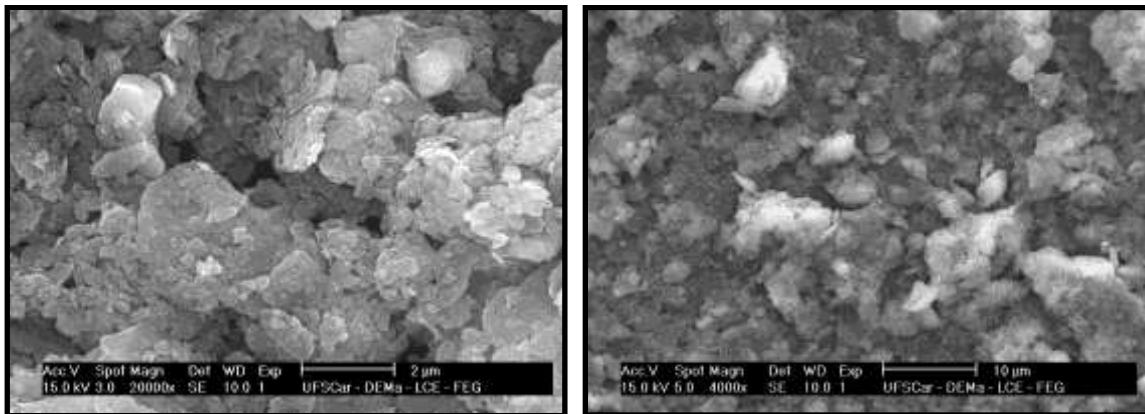
Componente	% em massa
SiO ₂	96,3
Al ₂ O ₃	0,55
C	0,99
K ₂ O	0,43
MgO	0,35
Na ₂ O	0,28
Fe ₂ O ₃	0,10
TiO ₂	-
CaO	0,15
SO ₃	0,07
H ₂ O	~ 0,02

- **Feldspato Opaco:** FELDSPATO CB-02, com granulometria de 200 mesh. A análise química foi fornecida pelo fabricante do produto. Esse componente, assim como a escória, tem por finalidade, originar fase líquida durante a etapa de queima, ou seja, age como um material fundente na formulação de grés porcelanato. A Tabela 5 apresenta a análise química do feldspato.

Tabela 5: Análise química do feldspato CB-02, com granulometria de 200 mesh comercializado pela ARMIL.

Componente	% em massa
SiO ₂	68,690
Al ₂ O ₃	17,600
Fe ₂ O ₃	0,080
TiO ₂	<0,01
CaO	0,200
MgO	0,020
K ₂ O	9,557
Na ₂ O	3,229
Perda ao Fogo	0,230

As Figuras 3.1a e 3.1b apresentam aspectos morfológicos verificados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila utilizada, com barras de dimensão de 2 µm, 5 µm, 10 µm e 20 µm respectivamente. Através das micrografias verifica-se a presença de partículas finas e grossas em um largo intervalo de dimensões. Na Figura 3.1a verifica-se a presença de aglomerados, os quais ficam mais evidentes na Figura 3.1b.

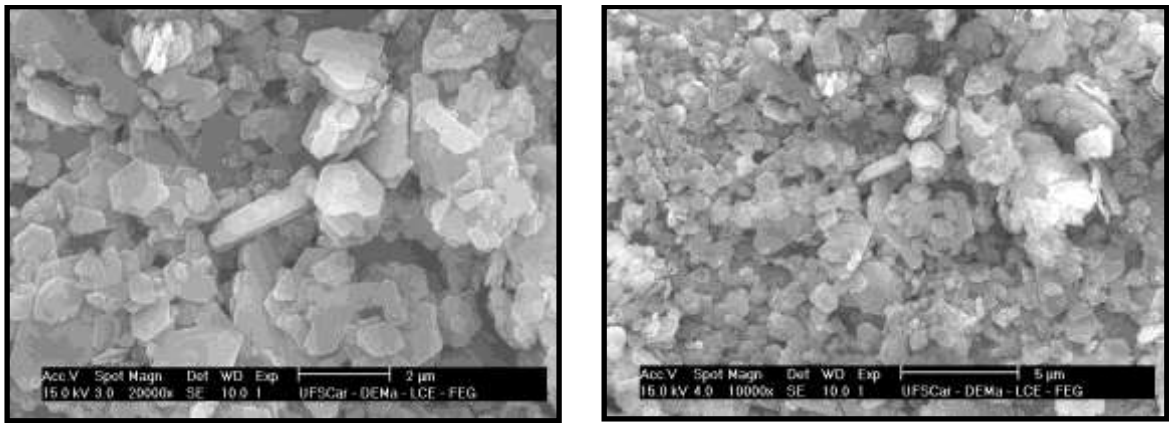


(a)

(b)

Figura 3.1: 3.1a e 2.1b MEV da Argila utilizada nas formulações.

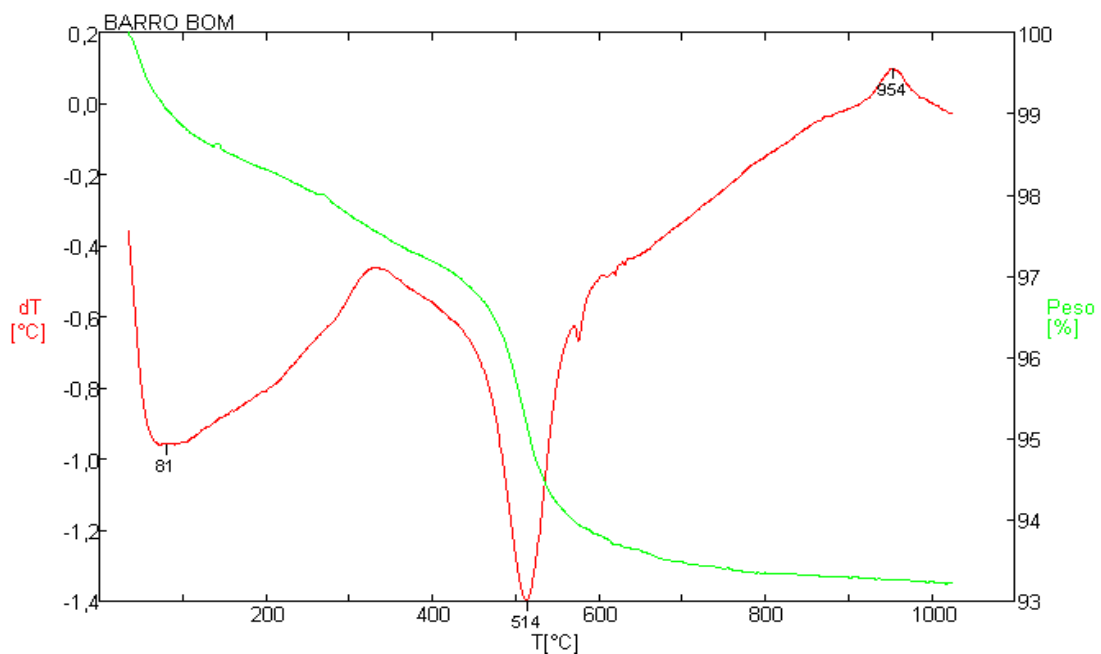
As Figuras 3.1c e 3.1d apresentam micrografias do caulim com barras de dimensão de 3 µm e 5 µm respectivamente. Elas comprovam que as placas de caulinita têm um perfil hexagonal ou irregular, porém dispostos com certa homogeneidade no que se refere ao diâmetro médio das placas que varia entre 0,1 µm e 3,0 µm. As partículas maiores apresentam forma irregular, com cantos agudos, provavelmente partículas de quartzo, enquanto as partículas menores estão presentes na forma de aglomerados.



(c)

(d)

Figura 3.1: 3.1c e 3.1d MEV do caulim *in-natura*.



(e)

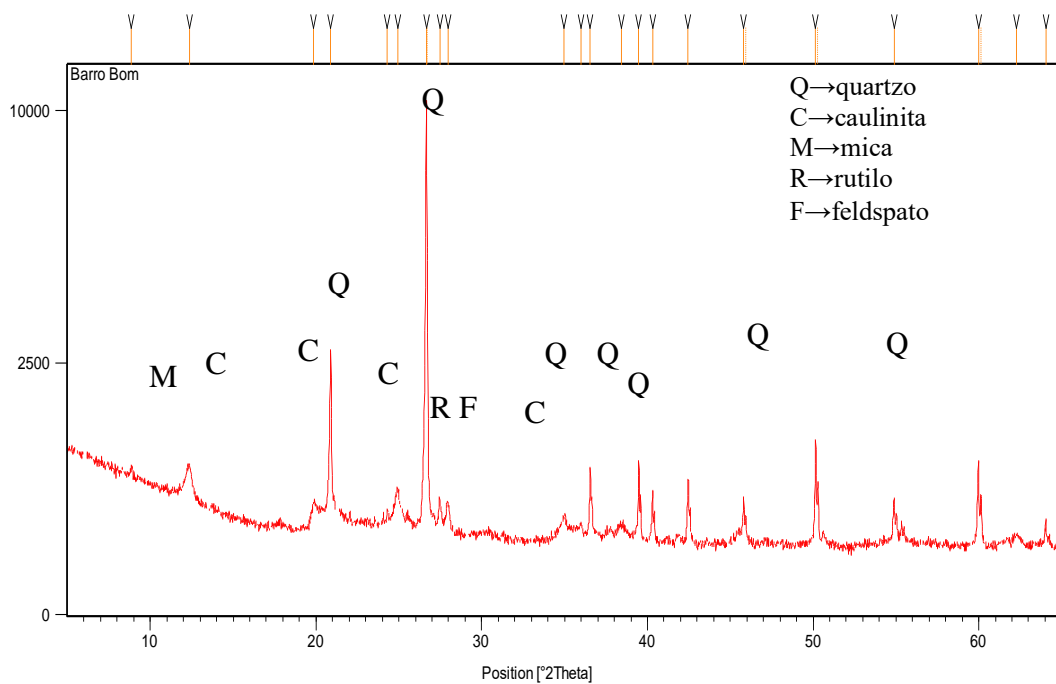
Figura 3.1: 3.1e, Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial DTG da argila usada nas formulações.

A Figura 3.1e apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) da argila. É possível verificar dois picos, um endotérmico e outro exotérmico. O pico endotérmico em torno de 514 °C está associado à desidroxilação da caulinita, enquanto que o pico exotérmico está associado à formação de mulita primária em torno de 954 °C. Com base nas curvas TG e DTG observam-se entre 450 e 600 °C uma acentuada perda de massa, em torno de 5,5%, associada à desidroxilação da caulinita.

Quando se trabalha a formulação de massas cerâmicas um fator importante é a composição química das matérias-primas, que propiciam o desenvolvimento das

fases finais. Elas favorecem o desenvolvimento de características que permitem a utilização da massa cerâmica em um dado processo com o mínimo de perda.

Através do difratograma de raios X apresentado na Figura 6 verifica-se que a argila apresenta as fases: quartzo, caulinita, rutilo, mica e feldspato. Entre estas fases, o quartzo deve contribuir na resistência mecânica dos corpos de prova, enquanto o argilomineral caulina presente no mineral caulim contribui para a plasticidade da massa e coloração clara após a queima.



(f)

Figura 3.1: 3.1f: Difratograma de raios X da argila usada nas formulações.

Seguindo os parâmetros estabelecidos pela a ISO 13006, que atualmente é a norma que determina as propriedades físicas e mecânicas e os padrões de qualidade para os revestimentos produzidos no país e analisando as matérias primas disponíveis, determinamos, às formulações iniciais chamadas de F1, F2, F3, F4 e F5. Para verificar o efeito dos principais agentes formadores de fase líquida viscosa (escória, feldspato) foram inicialmente preparadas (conforme Tabela 6) cinco composições contendo quantidades variadas de escória (10 - 30%) e feldspato (20 - 0%) e uma quantidade constante de microssilica (10%). O teor da fase fundente (escória + feldspato) foi selecionado com base na literatura (S. PINHEIRO; R. M. DO NASCIMENTO, 2005).

Tabela 6: Formulações iniciais

	Argila (%)	Caulim (%)	Microssilica (%)	Escória (%)	Feldspato (%)
F1	30	20	10	10	20
F2	30	20	10	15	15
F3	30	20	10	20	10
F4	30	20	10	25	5
F5	30	20	10	30	0

As matérias primas foram moídas a seco em moinho de jarras Se - 35 com revestimento e bolas de alumina por 3 horas tal a obter-se, após moagem, a menor quantidade de retido em peneira com malha 100 mesh. Após processo de moagem, as composições foram preparadas, umidificadas (5%) e homogeneizada no moinho por 12 horas, para evitar a segregação do caulim durante a sinterização, seguida da compactação dos corpos de prova.

Para verificar o comportamento térmico das composições elaboradas, foram preparados, mediante compactação uniaxial a 45 MPa seis corpos de prova, com dimensões nominais de 60 x 20 x 5 mm para cada composição e condição térmica. Totalizando, cento e sessenta e dois (162) barrinhas. Os corpos de prova obtidos por compactação foram, em uma etapa posterior, sinterizados (processo de queima) no intervalo de temperatura compreendido entre 1150 e 1250°C com patamar de 20 minutos na temperatura máxima e com taxa de aquecimento e resfriamento de 30°C.min⁻¹.

Após processo de queima, os corpos de prova foram avaliados segundo a cor de queima e estabilidade dimensional (análise visual), retração térmica linear e absorção de água (curvas de gresificação), módulo de resistência à flexão, e resistências ao manchamento e ataque químico. A retração térmica linear foi obtida pela medida do corpo de prova, antes e após queima, mediante a utilização de um paquímetro digital. O teste para a determinação da absorção de água foi realizado por imersão dos corpos de prova em água por um período de 24 horas, conforme os procedimentos da norma ISO 10545-1/ parte 1 (1995). Por fim, os corpos de prova foram submetidos à flexão a três pontos, de acordo com os procedimentos da norma ISO 10545 / parte 4 (1994).

Baseando-se nas observações obtidas na primeira fase do experimento, foram escolhidas as formulações que apresentaram os melhores resultados, ou seja, F3 e F5 a partir daí foram estimadas uma porcentagem fixa de feldspato e escória

para as novas formulações aqui chamadas de M1, M2, M3 e M4, onde tínhamos como objetivo, proporcionar uma maior densificação (para tanto, foi adicionado um valor crescente de microssílica). A tabela 7 mostra a composição das novas formulações. Trabalhou-se também com a diminuição gradativa do teor de caulim, partindo de um valor máximo de 40%, para testes de ajuste da coloração dos corpos de prova

Tabela 7: Formulações definidas a partir dos resultados das formulações iniciais.

	Argila (%)	Caulim (%)	Microssilica (%)	Escória (%)	Feldspato (%)
M1	30	40	0	25	5
M2	30	35	5	25	5
M3	30	30	10	25	5
M4	30	25	15	25	5

As composições foram preparadas utilizando-se exatamente as mesmas condições já descritas, justamente para evitar que pudessem ocorrer quaisquer variações no experimento.

Como na primeira parte do experimento foi verificado que o aumento da temperatura diminuía a absorção de água e os valores de porosidade, e que na temperatura de 1160°C, a variação das propriedades não foi significativa, os corpos de prova nesta etapa foram sinterizados utilizando-se apenas as temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C.

3.2. APARATO EXPERIMENTAL DE USO COMUM

A seguir estão relacionados todos os equipamentos envolvidos na execução experimental.

a) Acessórios e Equipamentos para homogeneização das materiais primas:

- **Moinho de Jarros**, modelo SE - 35: As matérias primas foram reduzidas granulometricamente, e em seguida, as formulações foram homogeneizadas, por um período de 24 horas.

- **Balança Semi-analítica** Marte modelo UX82005 com precisão de três dígitos. Usada para a pesagem das matérias primas usadas nas formulações.

b) Acessórios e Equipamentos Para Secagem, Prensagem e Sinterização dos Corpos de Prova:

- **Estufa:** Usada na secagem das matérias primas e na retirada da água adsorvida pelos corpos de prova verdes.
- **Forno do tipo mufla, MAGNUS:** Utilizado para a pré-sinterização dos corpos de prova para eliminação do material volátil.
- **Forno com controlador programável de temperatura, INTI:** Usado para a sinterização das amostras.
- **Prensa Hidráulica de 15 toneladas, MARCON:** Usada na compactação dos pós para preparação dos corpos de prova.

c) Equipamentos para as análises experimentais:

- **Microscópio ótico, OLYMPUS BX 51** com interface com um computador, utilizando uma placa de vídeo do tipo WIA/S3G. Em seguida as imagens foram capturadas e analisadas através do Software Motic Plus.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Absorção de Água (NBR 13818/1997)

Este ensaio é largamente utilizado no setor de revestimentos cerâmicos. Estabelece os campos de aplicação de um determinado material e a sua qualidade.

Os corpos de prova sinterizados, depois de secos em estufa a temperatura de 100°C durante 24 horas, são pesados e submersos em água quente durante 2 horas

conforme os procedimentos das normas NBR 13818/1997 e ISO 10545 / parte 3 (1995).

Decorrido este tempo, os corpos de prova são novamente pesados e a absorção de água (AA) é dada pela razão entre a diferença dos pesos final e inicial pelo peso inicial dos corpos de prova, conforme Equação 5 de acordo com a norma ISO 10545 / parte 3 (1995).

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \quad (\mathbf{x100}) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

3.2.2 Densidade Aparente (ISO 10545)

Este ensaio é utilizado para determinar a razão entre massa e volume da amostra, e adicionalmente é uma das formas de se determinar a porosidade. Foi realizado seguindo a regulamentação descrita na parte 3 da norma acima.

As amostras fervidas em água por 2 horas e deixadas em água em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, as amostras foram retiradas da água e o líquido em excesso foi absorvido por um guardanapo, as amostras foram pesadas para medirmos seu peso úmido. Em seguida, efetuou-se a pesagem das amostras imersas em água, a fim de aferirmos seu peso imerso. A última etapa consistiu em aplicar a equação 3:

$$Dap = \frac{P_s}{P_u - P_i} L \quad (\mathbf{x100}) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

Pi = peso do corpo de prova imerso

L = densidade do líquido usado

3.2.3 Porosidade Aparente (ISO 10545)

Este procedimento regulamentado pela norma ISO 10545 parte 3 – 1995 é usado para se determinar a quantidade de poros no produto formulado. Este é a relação entre o volume de poros abertos do corpo-de-prova e o volume aparente do mesmo. O procedimento é similar ao descrito anteriormente no ensaio de densidade, porém, como mostra a equação 4, é realizada a diferença entre peso úmido e peso seco, onde o resultado obtido é dividido pela diferença entre o peso úmido e o imerso.

$$PA = \frac{Pu - Ps}{Pu - Pi} (\times 100) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

Ps = peso do corpo de prova seco

Pu = peso do corpo de prova úmido

Pi = peso do corpo de prova imerso

3.2.4 Análise Térmica: Determinação da expansão por umidade por fervura NBR 13818/1997

A expansão por umidade ou dilatação higroscópica é o aumento de dimensões após processo de hidratação (adsorção de água na forma líquida ou de vapor). A expansão varia em velocidade e extensão com o tipo de matéria-prima utilizada e a temperatura qual foi queimada.

As amostras da composição escolhida para estudo foi caracterizada mediante aplicação do procedimento descrito pela norma NBR 13818/1997.

O ensaio consistiu em medir a contração ou a expansão em relação ao comprimento inicial (l_0) para cada corpo de prova. Os valores foram apresentados

em porcentagem. Para cada corpo de prova, foram calculados os valores de contração e expansão, em relação ao comprimento inicial (l_0) destes corpos-de-prova.

3.2.5 Retração Térmica Linear

A retração térmica linear (RL) é dada pela medida do corpo de prova, antes e após a queima, mediante a utilização de um paquímetro digital (precisão de $\pm 0,01$ mm), conforme Equação 5.

$$\% \Delta L_q = \frac{L_i - L_{ii}}{L_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

RL = retração térmica linear (%)

Li = comprimento inicial (mm)

Lf = comprimento final (mm)

3.2.6 Análise Microestrutural

. As amostras que apresentaram melhores resultados de absorção de água e densidade aparente após sinterizadas e caracterizadas as propriedades físicas, foram embutidas, lixadas em lixadeira rotativa com lixas de 100 a 1200 mesh, e por fim observadas com o microscópio óptico (marca Olympus; modelo BX15) equipado com sistema digital para aquisição e análise de imagens.

3.2.7 Determinação da resistência ao ataque químico - *produtos não esmaltados (unglazed)* – NBR 13818/1997

As amostras do “produto final obtido” após a caracterização física foram submetidas à caracterização química onde as amostras foram expostas aos

produtos corrosivos especificados pela NBR 13818/97. A norma estabelece ainda, o procedimento para estudos feitos com corpos de prova não padronizados.

Para os produtos não esmaltados, para amostras de área inferior a 25 cm² procedimento de ensaio difere em um ponto principal: O tempo de permanência do corpo de prova na solução contendo o reagente.

Os corpos-de-prova foram mantidos mergulhados parcialmente nas soluções durante 24 horas. Após corrido esse tempo, os mesmos foram retirados do recipiente e deixados submersos em água corrente por 2 horas. A seguir, ferveu-se por 30 minutos, mantendo os corpos-de-prova totalmente submersos na água. Em seguida os corpos-de-prova foram retirados da água e secos em estufa.

Após secagem, foi efetuada uma análise visual dos corpos-de-prova a olho nu buscando identificar qualquer alteração na superfície que manteve contato com os reagentes.

Os reagentes usados foram:

1. Soluções de cloreto de amônio (concentração de 100 g/l)
2. Hipoclorito de sódio (concentração de 20 mg/l)
3. Ácido clorídrico (concentração de 3 e 18% V/V)
4. Hidróxido de potássio (concentração de 100 g/l)

3.2.8 Resistência a Manchas

A determinação da resistência a manchas dos corpos de prova foi feita mediante a exposição das amostras a soluções descritas a seguir conforme especificado na norma ISO 10545 / parte 14 (1997).

Na primeira etapa, as amostras foram submetidas ao agente manchante de ação oxidante durante 24 h: - Iodo em solução alcoólica (concentração de 13 g/l).

Em seguida, ocorreu à tentativa de remoção da mancha, e posteriormente, seguiu-se a classificação da limpabilidade do produto (tabela 8).

Tabela 8: Classificação quanto à limpabilidade do produto.

CLASSIFICAÇÃO	LIMPABILIDADE
Classe 1	Impossibilidade de remover a mancha;
Classes 2, 3 e 4	Possibilidade de remoção de manchas, conforme o agente aplicado e o produto de limpeza utilizado;
Classe 5	Corresponde a maior facilidade de remoção da mancha.

3.2.9 Determinação da dureza segundo escala Mohs (NBR 13818/1997)

Este ensaio consiste em riscar, com a mão, a superfície de teste, com um canto vivo obtido pela quebra do mineral requerido, aplicando um esforço uniforme, de modo que no fim do teste, o canto esteja em contato com a superfície do revestimento.

- O procedimento foi repetido por quatro vezes, com um canto vivo de cada mineral necessário para obter um resultado em cada revestimento cerâmico.
- Verificou-se a presença de riscos sobre o revestimento.
- Para cada formulação anotou-se o mineral com a mais alta dureza Mohs (tabela 9) que produziu não mais de um risco.

Tabela 9: Escala de Mohs

MINERAIS	DUREZA MOHS	MINERAIS	DUREZA MOHS
Talco	1	Feldspato	6
Gesso	2	Quartzo	7
Calcita	3	Topazio	8
Fluorita	4	Corindon	9
Apatita	5	Diamante	10

3.2.10 Determinação da qualidade superficial – NBR 13818/1997

A qualidade superficial mede a quantidade de defeitos visuais perceptíveis a 1 metro de distância. Os resultados são expressos em porcentagem. A amostragem é dupla e o valor de peças não defeituosas deve ser superior a 95%. A norma estabelece ainda, o procedimento para estudos feitos com corpos de prova não padronizados. Nesse caso, os defeitos superficiais analisados foram dispostos na forma de um diagrama de Pareto.

3.2.11 Análise Estatística dos Resultados

Fez-se uma análise estatística dos resultados obtidos para os métodos de determinação da absorção de água, retração térmica linear, módulo de resistência à flexão, densidade relativa e dureza Mohs, para uma série de seis medidas para cada propriedade física e condição determinada.

Como medidas da dispersão foram adotadas a média (X), o desvio padrão (S) e o coeficiente de variação (cv) dos valores experimentais obtidos. Estes parâmetros podem ser expressos pelas equações 8, 9 e 10, respectivamente (SPIEGEL, 1993).

$$X = \sum \frac{X_i}{n} \quad (\text{Equação 8})$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{(X_i - X)^2}{n}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$Cv = \left(\frac{S}{X} \right) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

S = desvio padrão;

X_i = valor experimental obtido;

X = média dos valores obtidos;

n = número de dados experimentais.

Como medidas de controle, adotamos os valores de LIC e LSC, Limite de controle inferior e Limite de controle superior respectivamente, estabelecidos pelas normas de ISO e NBR. As análises de controle nos forneceram uma visão mais ampla da adequabilidade dos produtos propostos às normas exigidas pelo mercado, além de nos fornecer uma estimativa de adequação das amostras. Os dados tratados com o software ORINGINPRO 7.0, foram aqueles em que as análises estatísticas mostraram-se dentro dos limites exigidos pela norma. Os resultados estatísticos são reportados a seguir.

4. RESULTADOS

Nesta etapa do trabalho, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de acordo com os materiais e métodos descritos no item anterior.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Análise Química das matérias primas

Os principais constituintes dos corpos cerâmicos "tradicionais" são a alumina e a sílica e, entre os constituintes minoritários, os óxidos de ferro e os alcalinos são responsáveis pela formação de fase líquida a baixas temperaturas (agentes fundentes durante a queima). Os óxidos de ferro formam, com a alumina e a sílica, sistemas ternários onde a fusão se inicia a temperatura de 1200 °C ou acima; com os alcalinos, o início de fusão ocorre em torno de 1000 °C ou abaixo; quando em conjunto, os óxidos de ferro reforçam a ação fundente dos alcalinos, fazendo com que a fusão se inicie a temperaturas ainda mais baixas e com fase líquida mais abundante.

Os alcalinos mais comuns, que são os óxidos de potássio e de sódio, originam líquidos viscosos, com dificuldade em cristalizar, que tendem a permanecer no corpo queimado como fases vítreas. Como os diagramas de fases dos sistemas

sílica-alumina-alcálicos são morfologicamente muito semelhantes, e o óxido de potássio é o que conduz a temperaturas de fusão inicial mais baixas, o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ pode ser usado como modelo na interpretação deste fenômeno [11].

A Tabela 10 apresenta o resultado de análise química das três matérias-primas avaliadas neste estudo.

Tabela 10: Análise química de óxidos das matérias primas.

Óxidos Constituintes (% em peso)	Argila	Microssilica	Feldspato	Escória	Caulim
SiO_2	53,669	96,3	68,9	55	43,36
Al_2O_3	25,804	0,55	17,6	25	40,35
K_2O	1,353	0,43	9,5		0,28
CaO	0,076	0,15	0,2	27	0,25
MgO	0,428	0,35	0,02	3	
Fe_2O_3	5,402	0,1	-	-	1,09
P_2O_5	0,074	-	-	-	
TiO_2	0,798	-	0,08	-	1,04
ZrO_2	0,027	-	-	-	
SO_3	-	0,07	0,1	-	
Na_2O	-	0,28	3,2	-	
C	-	0,99	-	-	
FeO	-	-	-	2	
S	-	-	-	1,2	

A tabela mostra a grande concentração de sílica nas matérias primas usada na formulação das massas cerâmicas. Segundo (SÀNCHEZ, 1991) [15] a microssilica induz a devitrificação. A escória é um fundente muito eficiente quando associado a álcalis e óxidos que a induzem à diminuição da temperatura de fusão da massa cerâmica, o principal propósito da utilização desta matéria prima foi o de diminuir a porosidade do material pela formação de fase líquida viscosa.

Quanto ao feldspato, trata-se de um feldspato sódico-potássico usualmente empregado na indústria cerâmica. Seu papel neste estudo foi como regulador da viscosidade do sistema em associação com o rejeito e a microssilica utilizada. A microssilica não tem a função de um material fundente, pois o quartzo possui uma temperatura de fusão superior a 1500°C , porém, quando está associada à escória

e ao feldspato, teve a sua temperatura de fusão diminuída. O Caulim apresenta, em confronto com outras matérias-primas empregadas em cerâmica, uma baixa perda ao fogo e uma coloração branca após queima o que se atribui ao seu relativamente baixo teor de Fe_2O_3 (0,62%) e de TiO_2 (0,05%) encontrado pela análise química fornecida pelo fabricante.

4.2 – PROPRIEDADES FÍSICAS

4.2.1 Absorção de água

Os dados obtidos através do procedimento descrito no item 3.2.1, foram plotados na forma de um Gráfico de Controle, onde, o limite inferior é igual a 0,5% e o limite superior é de 3,0%. Os limites adotados foram estipulados pela norma ISO 10545. A tabela 11 mostra as especificações exigidas ao produto.

Tabela 11: Determinações de Absorção de água para cerâmicas de revestimento

Intervalo	Classificação	Absorção de água
De 0 a 0,5%	Grupo I a	$0 < E < 0,5$
De 0,5 a 3%	Grupo I b	$0,5 < E < 3$
De 3 a 6%	Grupo II a	$3 < E < 6$
De 6 a 10%	Grupo II b	$6 < E < 10$
Acima de 10%	Grupo III	$E > 10$

A figura 5 mostra os valores apresentados pelas formulações iniciais F1, F2, F3 e F4 para a absorção de água, os limites adotados, foram determinados, diante do valor médio de absorção das formulações. A média geral se encontra bem acima da classificação do Grupo Ia, ou seja, não pode ser classificado como um gres porcelanato. Logo, a classificação seguinte na qual estas se enquadrariam seria a do Grupo Ib. Porém, as formulações F1, F3 e F4, à temperatura de 1200°C apresentaram uma absorção abaixo do LCI, ou seja, o valor de absorção de água foi menor que 0,5%, estes podem então, ser considerados os melhores resultados de temperatura e incorporação de rejeitos dentre as formulações propostas

inicialmente. Enquanto que a temperatura de 1150°C se mostrou ineficaz à densificação dos corpos de prova, visto que essa foi a temperatura que apresentou os maiores valores de Absorção de água, tal fato pode ser atribuído à pouca formação de fase líquida devido à baixa temperatura aplicada.

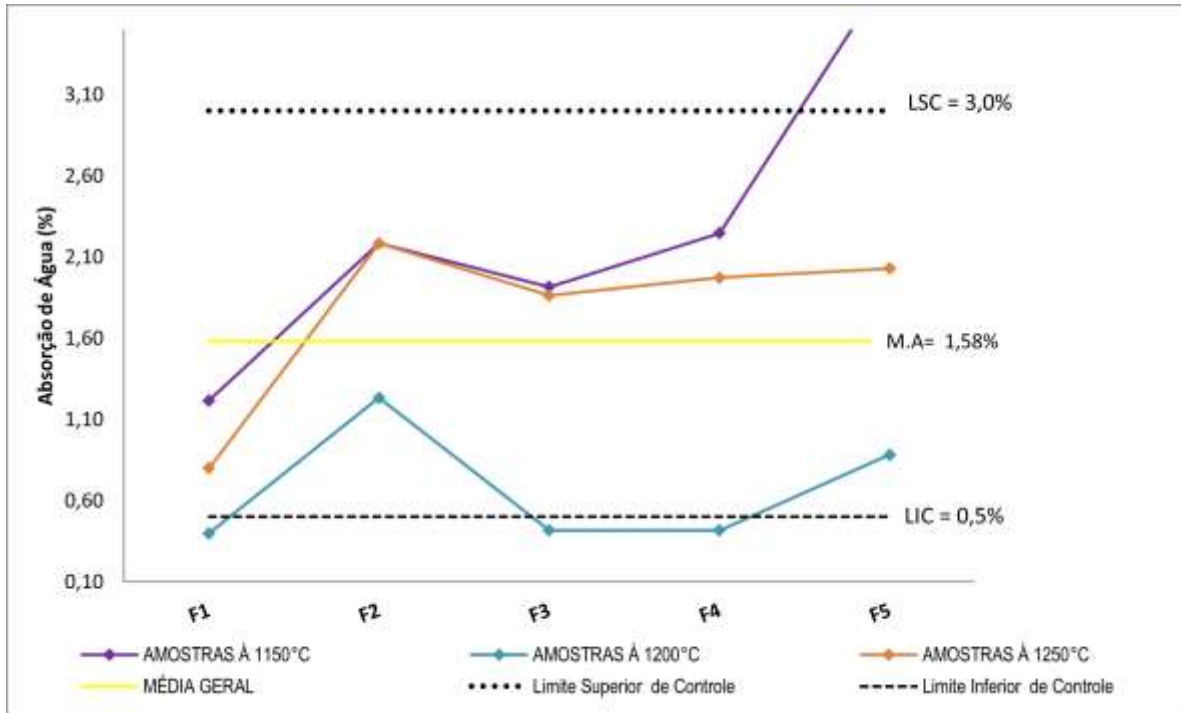


Figura 5: Gráfico de Controle da Absorção de água das formulações iniciais, nas temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C

Os resultados obtidos com as formulações F3, F4 e F5, nas temperaturas de 1200°C foram tidos como os mais adequados às normas, em virtude do ocorrido, propusemos quatro novas formulações, aqui chamadas de M1, M2 M3¹ e M4², onde se tentou agregar a maior quantidade de rejeito. Outro estudo proposto em paralelo era o de avaliar a influência da microssilica nas propriedades dos produtos propostos.

As temperaturas de sinterização permaneceram as mesmas, para que fosse possível estabelecer um parâmetro de comparação, porém, adotou-se a nova temperatura de 1160°C, pois esta foi apontada como possível temperatura de

¹ A formulação M3 foi descartada devido à fusão dos corpos de prova na temperatura de 1200°C, temperatura considerada baixa para que ocorra tal evento. O mesmo, como já dito anteriormente, ocorreu na formulação M4, na temperatura de 1250°C.

². O mesmo, ocorreu na formulação M4, na temperatura de 1250°C.

queima no diagrama de greissificação das formulações iniciais. Os resultados para absorção de água estão dispostos na figura 6.

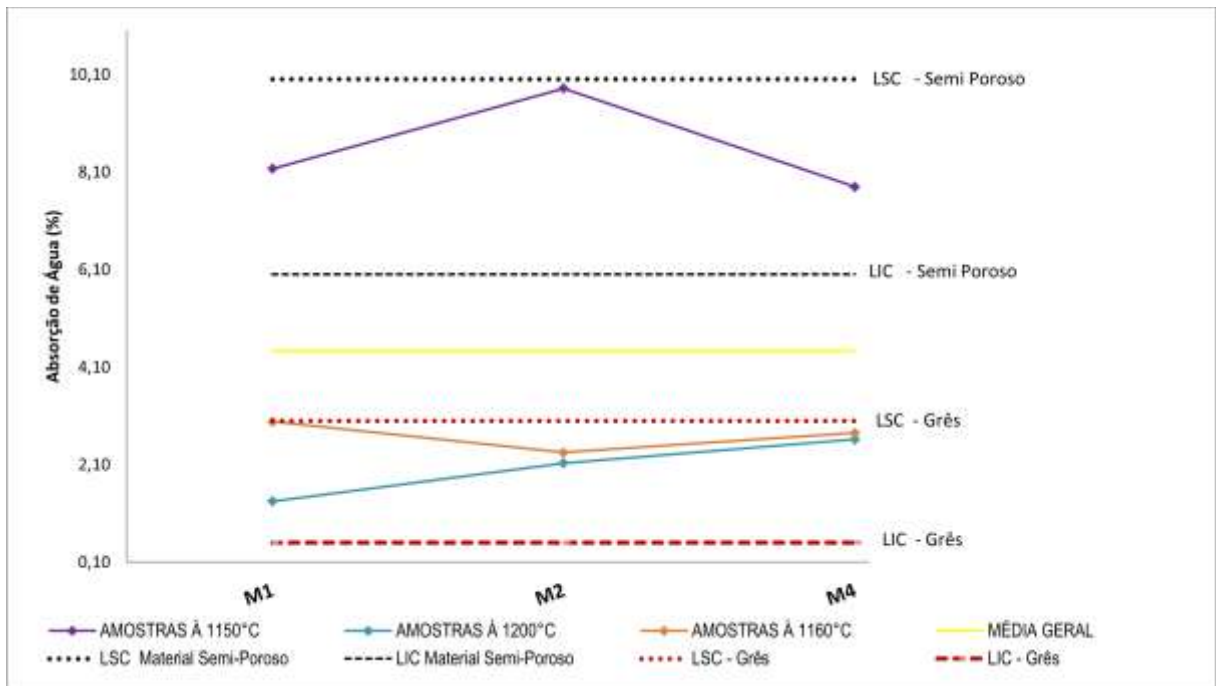


Figura 6: Gráfico de controle para a absorção de água das novas formulações propostas, nas temperaturas de 1150°C, 1160°C, 1200°C e 1250°C

O que constatamos foi um grande aumento da porosidade e em conseqüência disso, um alto valor de absorção de água para todas as formulações na temperatura de 1150°C.

Mesmo sendo a cinética e a extensão do fenômeno de densificação muito dependente da composição mineralógica das matérias primas que compõem a massa cerâmica, deve-se ter em mente que há uma estreita relação entre a composição do corpo, temperatura e o tempo de queima, no que se refere aos seus efeitos sobre a densificação e conseqüente diminuição na absorção de água [11].

A microssilica, apresenta um alto teor de SiO_2 , este, quando em contato com o K_2O , Fe_2O_3 e o CaO , tende a formar fase líquida em menores temperaturas. Porém esta reação se inicia acima de 1150°C, e somente as formulações com maior quantidade de microssilica é que apresentaram esse comportamento.

Podemos dizer então que um patamar de 20 minutos não foi o suficiente e a temperatura de 1150°C uma correta temperatura de queima, as reações, previstas pelo equilíbrio, o que implicou as amostras uma absorção de água elevada.

Na temperatura de 1160°C, embora tenha ocorrido uma notável diminuição dos valores de absorção, as formulações mostraram um comportamento não linear, diferente do que ocorreu a 1200°C, onde temos um aumento da absorção de água de acordo com o aumento do teor de microssilica.

4.2.2 Densidade Aparente

Após a realização do experimento descrito no item 3.2.2, aferiu-se o peso imerso e úmido das amostras sinterizadas. Aplicando-se a *equação 3*, chegamos aos seguintes valores de densidade.

Tabela 12: Dados obtidos após realização do ensaio de densidade. Valores expressos em g/cm³

Formulações	Amostras						Densidade Média
	1	2	3	4	5	6	
F1	2,07	2,09	2,05	2,0	2,1	2,09	2,07
F2	2,0	2,0	2,01	2,01	1,99	2,03	2,01
F3	2,07	2,06	2,06	2,08	2,07	2,06	2,07
F4	1,99	1,88	1,93	1,99	1,89	1,98	1,94
F5	1,9	1,7	1,8	1,9	1,7	1,9	1,82

Com os dados da tabela 12, calculou-se o valor da média geral, apresentado pelas amostras, a fim de estabelecermos quais as formulações se distanciaram dessa média e quais se enquadraram na faixa dos limites de controle. Para tanto, fez-se necessário a grafitação desses valores em um gráfico (figura 7) no qual fosse expressa a densidade apresentada em cada temperatura em função das formulações analisadas.

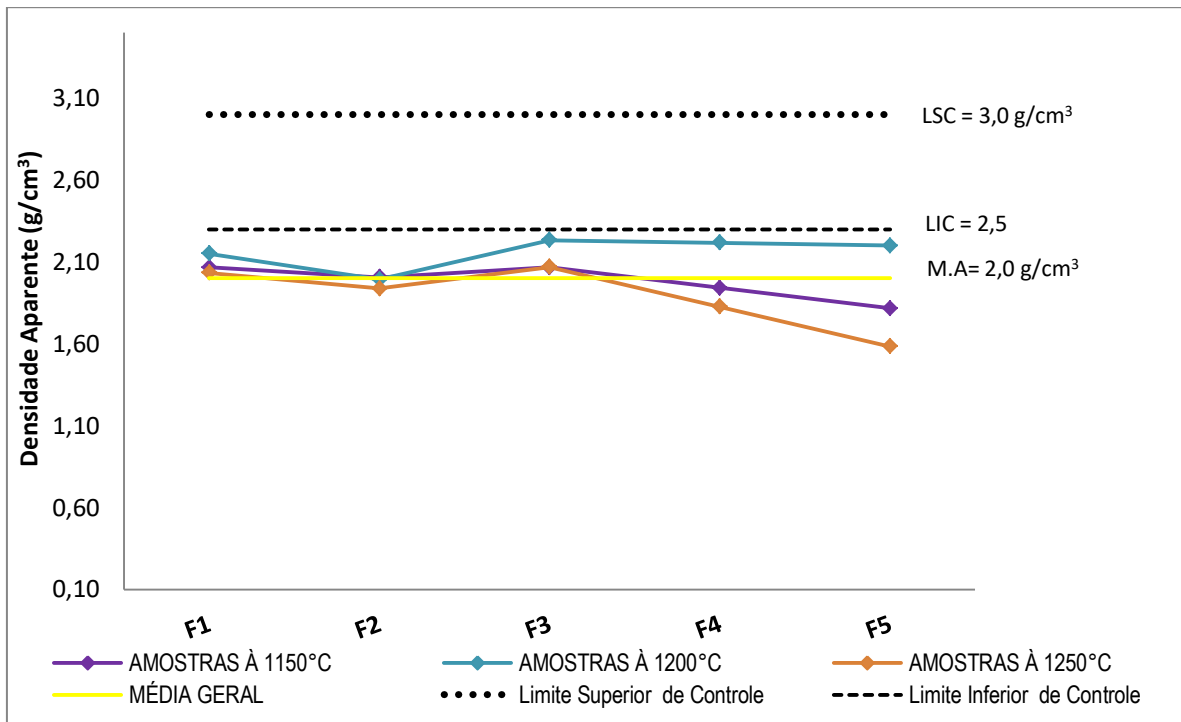


Figura 7: Gráfico de Controle da Densidade Aparente das formulações iniciais, nas temperaturas de 1150°C, 1200°C e 1250°C

Foi observada uma inadequação dos valores apresentados por todas as amostras, aos valores exigidos pela norma de qualidade do produto, sendo que a formulação que mais se aproximou ao Limite Inferior estipulado foi a F3, na temperatura de 1200°C.

As curvas apontam a temperatura de 1250°C como a que mostrou os piores resultados de densificação. Tal fato pode ser atribuído ao grande volume de fase líquida gerado a essa temperatura, que ao invés de densificar o produto, acabou tornando-o poroso.

É observado que embora tenhamos obtido valores de absorção de água abaixo dos estipulados pelas normas, a densificação do produto, caminhou em sentido inverso, fazendo-se assim necessário, um estudo do processo de densificação das matérias primas fundentes utilizadas nas formulações.

As novas formulações, embora apresentassem teores maiores teores de reaproveitamento de rejeito, apresentavam uma grande diminuição da quantidade de feldspato. As massas cerâmicas eram compostas de alumina e sílica em maiores proporções e, entre os constituintes minoritários, os óxidos de ferro e os alcalinos que são responsáveis pela formação de fase líquida a baixas temperaturas (agentes fundentes durante a queima).

Embora, a escória forneça ao sistema os óxidos de ferro que formam, com a alumina e a sílica, sistemas ternários onde a fusão se inicia a temperatura de 1200 °C ou acima, são os óxidos de potássio e de sódio que originam líquidos viscosos, com dificuldade em cristalizar, que tendem a permanecer no corpo queimado como fases vítreas, sendo dentre eles o óxido de potássio o que conduz a temperaturas de fusão inicial mais baixa. O que forneceu valores de densidade abaixo do esperado (figura 8).

Foi constatada uma melhoria na densidade com o aumento do teor de microsilica, na temperatura de 1200°C. Sendo que esses valores reduziram-se à temperatura de 1250°C, ponto no qual, houve a fusão das amostras M4.

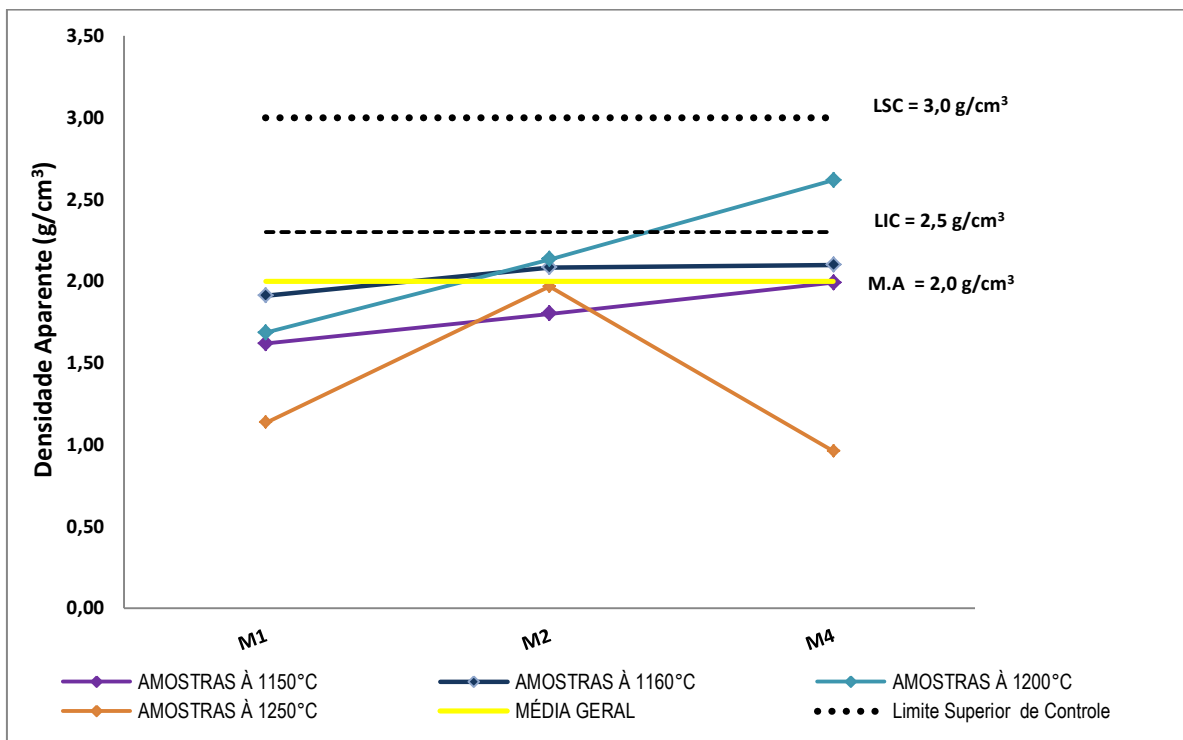


Figura 8: Gráfico da densidade aparente apresentada pelas formulações M1, M2 e M4.

Sendo o feldspato, o responsável pelo fornecimento em maiores proporções dos alcalis óxidos de potássio e de sódio que favorecem a formação de fluxo viscoso, os avanços pretendidos no aumento da densidade não foram verificados. A formulação M3 foi descartada devido à fusão dos corpos de prova na temperatura de 1200°C, temperatura considerada baixa para que ocorra tal evento. O mesmo, como já dito anteriormente, ocorreu na formulação M4, na temperatura de 1250°C. Esse

fenômeno pode ser explicado se olharmos o teor de cada constituinte das formulações (tabela 13).

Tabela 13: Teor dos componentes $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Formulação	SiO_2	Al_2O_3	Álcalis + Fe_2O_3
M1	58,77	29,53	11,7
M2	62,7	25,8	11,4
M3	64,4	24,2	11,3
M4	65	24,3	10,7

As formulações M3 e M4 são as que possuem o maior teor de alumina, componente que tende a diminuir a temperatura de fusão da sílica. Analisando o diagrama de fases para o sistema acima (figura 9), podemos ver que, os teores apresentados pelas formulações, não são suficientes para se criar um eutético a 1200°C ou a 1250°C , o máximo que se formaria nessas temperaturas seria uma solução sólida de mulita + cristobalita.

Porém o Fe_2O_3 , a presença do óxido de ferro, seja na sua forma reduzida, seja na oxidada, irá reforçar o efeito fundente dos óxidos alcalinos assim como o Na_2O e K_2O . Como é mostrado na tabela 8, os valores de Fe_2O_3 , FeO , K_2O , Na_2O embora não muito expressivos, podem de alguma forma ter alterado esse eutético apontado no diagrama de fases a seguir, em virtude de que, somente as formulações com o maior teor desses elementos é que apresentaram fusão nas temperaturas de 1200°C e 1250°C respectivamente.

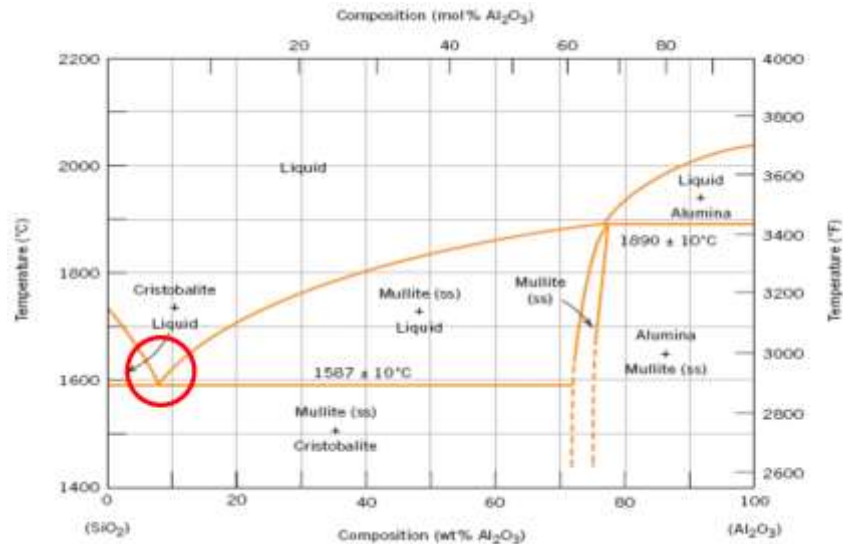


Figura 9: Diagrama de fases para o sistema Sílica – Alumina.

4.2.3 Porosidade Aparente

Este procedimento é similar ao descrito no item 4.2.2, no entanto, aqui é aplicada a *equação 4* onde o resultado da diferença entre a massa úmida e a massa imersa é o divisor da diferença entre o peso úmido e o peso seco.

Os resultados apresentaram uma leve diminuição da porosidade com o aumento da temperatura. Este fato pode ser confirmado na figura 5, visto que a porosidade aparente é função direta da absorção de água, pois quanto maior o percentual de poros abertos do produto, maior será a sua quantidade de água por ele absorvida. Ainda, na figura 5, que a temperatura de 1150°C foi a que se mostrou mais ineficaz na formação de fluxo viscoso, ou seja, foi à temperatura onde houve a menor formação de fase líquida. As formulações F4 e F5 foram as que apresentaram o pior desempenho a essa temperatura.

O efeito combinado de fase vítrea e composição mineralógica foi bem evidenciado por Vaughan e Dinsdale [12], que mostraram a variação da área específica e da densidade com o aumento da temperatura de queima. Estes autores verificaram que ocorria uma redução da superfície específica com o aumento da temperatura, devido à vitrificação do corpo, ao passo que a porosidade inicialmente se elevava e em seguida decrescia com o aumento da temperatura. O aumento inicial da porosidade foi atribuído a modificações da composição mineralógica que

resultaram em fases potencialmente mais expansivas, enquanto que o decréscimo posterior foi atribuído à diminuição da superfície específica (proporcionada pelo aumento de fase vítrea).

Podemos considerar então, que os produtos com teores de escória acima de 20% necessitam de uma temperatura de queima superior á 1150°C, para que esta quantidade de fundente possa entrar em estado viscoso promovendo assim a densificação e conseqüentemente a eliminação de poros do corpo de prova.

4.2.4 Análise Térmica

As amostras das formulações iniciais sinterizadas a 1250°C apresentaram uma expansão volumétrica em relação aquelas que tiveram sua temperatura de queima a 1150°C. Observou-se também, que quanto maior a quantidade de rejeito, maior foi à expansão do corpo de prova. Isso se deve ao grande teor de elementos fluxantes presentes na escória e a sua “baixa” temperatura de fusão (1210°C).

4.2.5 Retração Térmica Linear

Apos os procedimentos descritos no item 3.2.5, aferiu-se os valores de comprimento (l_0) das amostras e aplicou-se a *equação 5* e verificou-se que houve uma diminuição da retração térmica linear com o aumento da temperatura, o que vem a comprovar o caráter expansivo da fase líquida gerada pela fusão das matérias primas devido ao alto teor de SiO₂.

Para fim de análises estatísticas, as características descritas nos itens 4.2.4 e 4.2.5 foram consideradas como Atributos, juntamente com os itens: coloração, segregação, empenamento, expansão, retração, porosidade, trincas e asperezas.

Segundo CHENG, C.L [17], em sua recente publicação “Desdobramento da Função Qualidade na Gestão de Desenvolvimento de Produtos”, podemos definir como atributo, todas as características de qualidade não quantificáveis que podem ser avaliados a olho nu em um produto no qual se deseja realizar um Desdobramento da Função Qualidade.

Em resumo, as formulações M1, M2 e M4, se mostraram inferiores nos valores de absorção de água, em relação às formulações iniciais. A composição das amostras pode ser visualizada através da representação das composições em um diagrama ternário, considerando como vértices o SiO_2 , como indicativo da presença de sílica livre e argilominerais, o Al_2O_3 , como indicativo da presença de argilominerais e o vértice constituído pela soma de Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO e MgO . Este último vértice considera a soma de componentes presentes em óxidos livres, carbonatos e feldspatos. A presença de óxido de silício, em sua forma livre é importante na definição da resistência a verde dos componentes cerâmicos conformados, e em etapa anterior à sinterização. Esta característica favorece as ações que envolvem a manipulação das peças.

Por outro lado, a presença deste mesmo óxido de silício, livre na forma de quartzo, pode ser indesejada visto que, durante a de sinterização ocorre à transformação do quartzo α para quartzo β , que pode gerar a introdução de defeitos como a formação de trincas, e que pode ser refletido em propriedades importantes como absorção de água e resistência à fratura. Acontecimentos que afetaram todas as formulações.

Todos os materiais estudados (Tabela 8) são constituídos majoritariamente por SiO_2 e Al_2O_3 , tendo como fundentes o Fe_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO , K_2O e o FeO . Como já referido, a presença do óxido de ferro, seja na sua forma reduzida, seja na oxidada, irá reforçar o efeito fundente dos óxidos alcalinos, fazendo com que o sistema- modelo que melhor se adéqua à análise das composições em termos de diagramas de fases, seja o sistema SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O , considerando o teor de óxido de potássio como sendo o total de alcalinos ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$) [3]. Para utilizar o diagrama de fases deste sistema, reproduzido na figura 10, é necessário recalcular primeiro as composições das amostras em termos de apenas $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})$. Todas as composições corrigidas ficam localizadas (Fig. 10) no sub-sistema *sílica-mulita-feldspato*, onde o início de fusão ocorre a 985 °C. Nas composições reais, a presença dos demais óxidos fez com que se formasse fase líquida a temperatura inferior a esta.

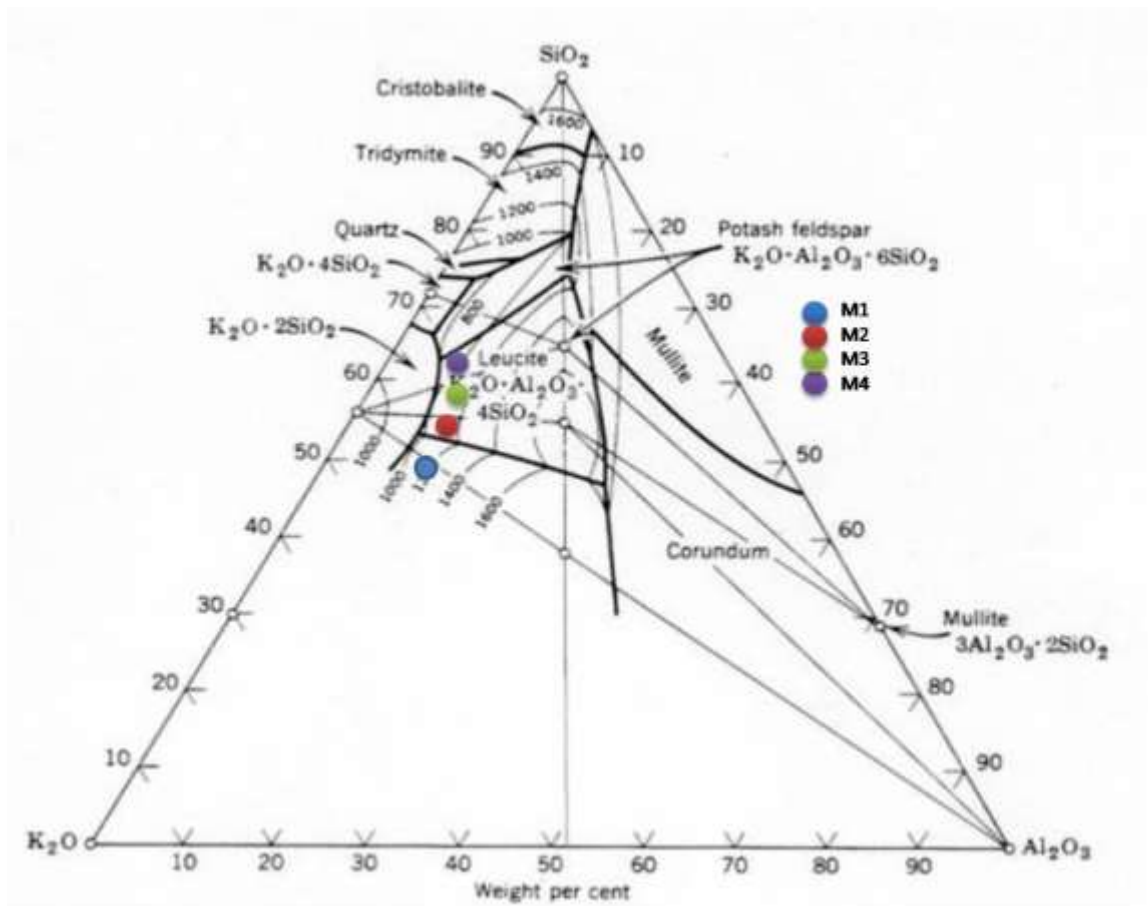


Figura 10: Diagrama de equilíbrio de fases ternário para a composição proposta.

4.2.6 Análise Microestrutural

Nas Figuras a seguir são apresentados os aspectos morfológicos observados por microscopia óptica com barras de dimensão de 200 μm . Após a realização dos testes físicos, constatou-se para as formulações iniciais F1, F2, F3, F4 e F5, que as amostras que mostraram um melhor desempenho, foram aquelas sinterizadas á 1200°C. As imagens a seguir, são das composições que apresentaram os melhores resultados de absorção de água, densidade aparente e porosidade aparente com o maior percentual de escória possível.

As imagens 11a e 10b mostram a microestrutura das formulações F3, com 20% de escória, a uma temperatura de 1200°C. Nota-se a presença de poros

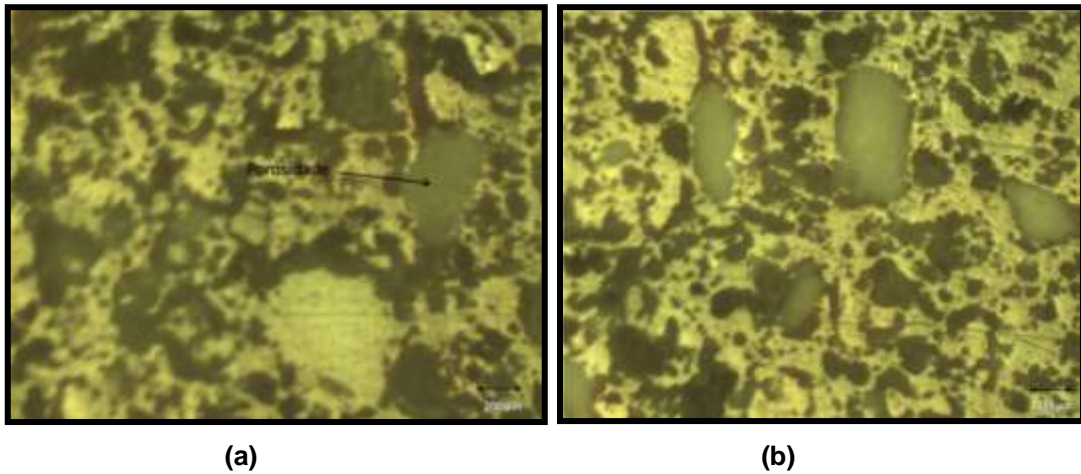


Figura 11: Formulação F3, com 20% de escória. Sinterizada á 1200°C.

As formulações com 25% de rejeito mostraram uma evolução dos valores de absorção de água e densidade aparente com o aumento da temperatura, sendo a temperatura de 1200°C, apontada como temperatura de maior densificação dos corpos de prova.

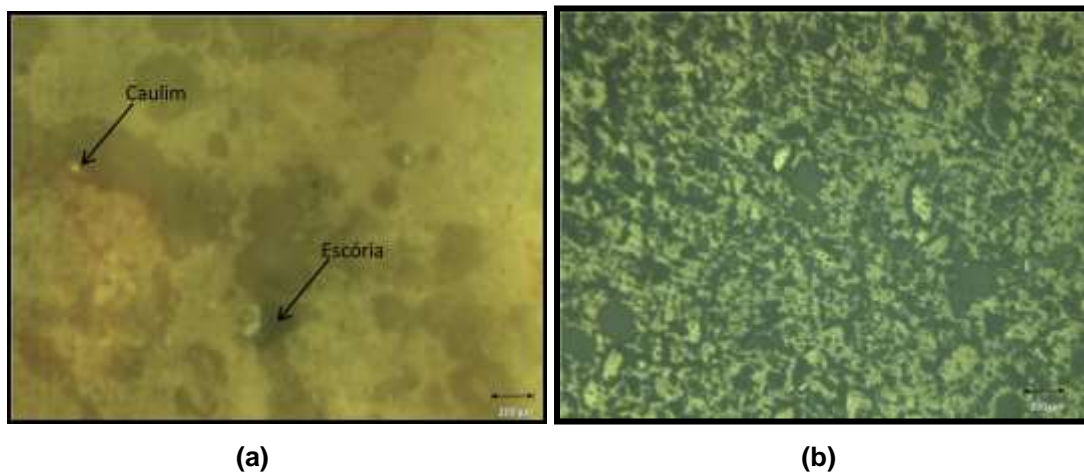


Figura 12: Formulação F4, com 25% de escória. Temperatura de sinterização – 1200°C.

Para a formulação F5, notou-se grande ocorrência de trincas e expansão dos corpos de prova, por conseqüência, houve uma maior absorção de água, seguida de uma maior porosidade. Tal fato pode ser atribuído a intensa formação de fase vítrea durante a sinterização.

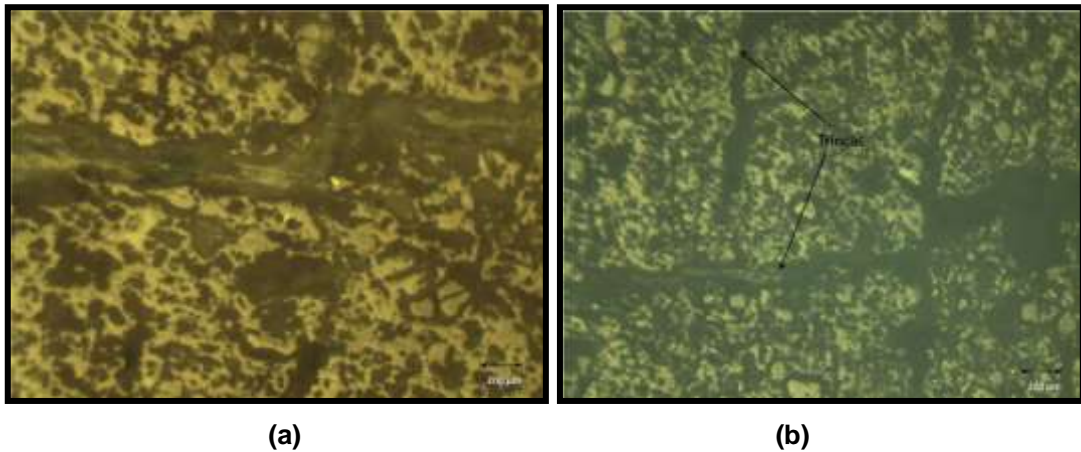


Figura 13: Formulação F5, com 30% de escória. Temperatura de sinterização – 1200°C.

As formulações M1, M2 e M4, mostraram menos segregação de caulim, porém, este aparece nas micrografias como pontos oxidados.

As imagens 14-a 14-b mostram as formulações M1 e M2. Na imagem 14-a, podemos observar que a quantidade de caulim (pontos brancos) é bem superior aquela apresentada pela formulação M2, figura 14-b. Os valores de densidade aparente ficaram bem abaixo dos estipulados pela norma, porém, alcançou-se valores maiores de densificação do que os apresentados pelas formulações iniciais.

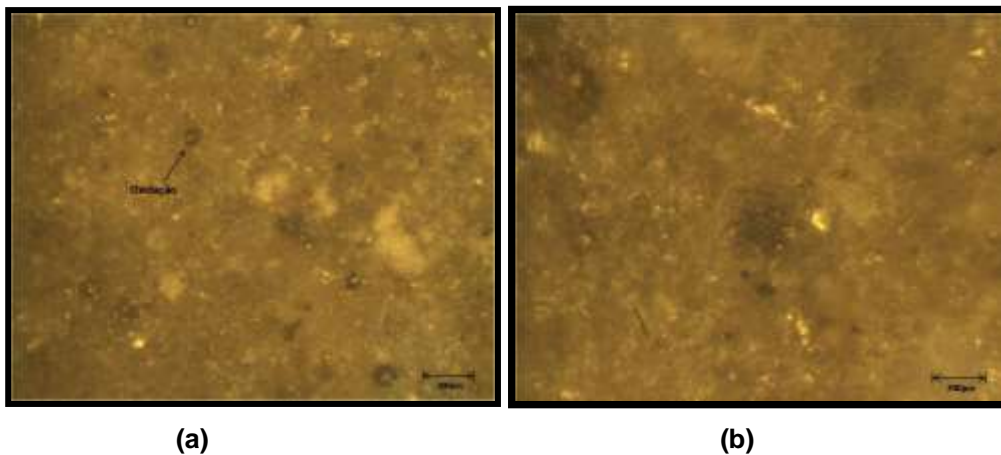


Figura 14: 14 – a: Formulação M1, com 40% de caulim e 0% de microssilica. 14-b: Formulação M2, com 35% de caulim e 10% de microssilica.

A diferença de densificação das formulações foi relativamente baixa, porém pode-se concluir que a microssilica, aliada aos demais óxidos presentes na formulação contribui para a formação de fase vítrea em baixas temperaturas.

As figuras 15-a e 15-b mostram micrografias da formulação M4, em duas temperaturas de sinterização. É percebida que a temperatura de 1250°C (15 - b) proporcionou a formação de uma grande quantidade de fase vítrea, o que levou a

diminuição dos valores de densidade da amostra. Já a temperatura de 1200°C, houve notável melhora das propriedades físicas dos corpos de prova.

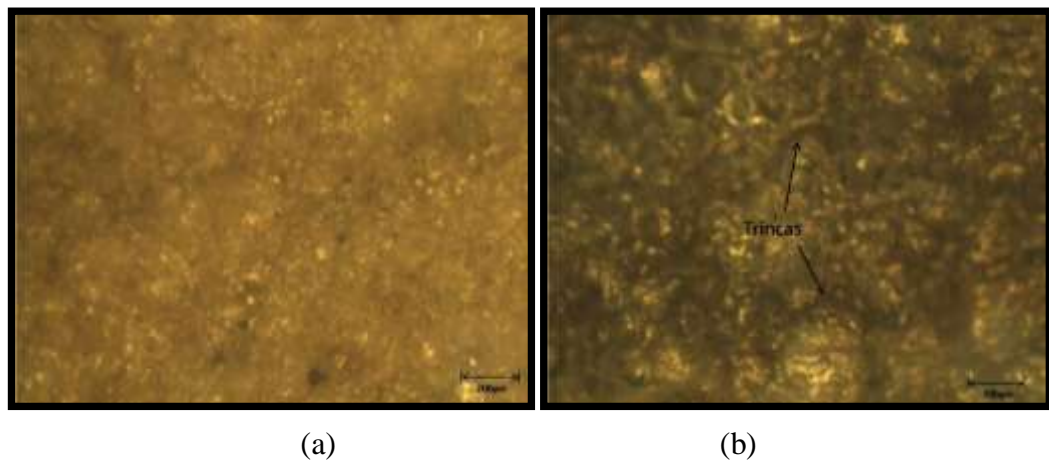


Figura 15: Formulação M4, com 25% de caulim e 15% de microssilica. **15-a)** Sinterização à 1200°C, alta densificação e baixa absorção de água. **15-b)** Sinterização à 1250°C, grande formação de fase vítrea, expansão dos corpos de prova e aparecimento de trincas na superfície das amostras.

Como foi observado na figura 10, todas as novas formulações se mostraram dentro de uma fase chamada Leucita, juntamente com outra fase vítrea, denominada fase eutética ocorre quando o feldspato é misturado com vários outros óxidos metálicos e queimado na alta temperatura. Esta fase promove a coalescência das partículas do pó cerâmico quando sinterizadas no estado sólido. Isto é, a fase líquida envolve as partículas remanescentes, formando um sólido denso através de um processo que é chamado de sinterização por fase líquida.

Conforme indica a figura 16, a leucita é formada em temperaturas de 1000°C a 1600°C e apresenta um alto coeficiente de expansão térmica de $22,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (400 °C), a fase apresenta adicionalmente uma transformação polimórfica de estrutura tetragonal para cúbica acompanhada na temperatura de 625 °C por uma grande mudança de volume [16, 18]. A leucita é uma fase cristalina com alto coeficiente de expansão térmica cujo volume de fração na matriz vítrea pode marcadamente afetar o coeficiente de expansão térmica do material cerâmico, já que o coeficiente de expansão térmica dos feldspatos encontra-se em torno de $9-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [1].

As trincas entre as fases cristalinas sugerem que a diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases cristalinas e a fase vítrea, durante o resfriamento do processo de sinterização, gera tensões residuais ocasionando a fratura do material.

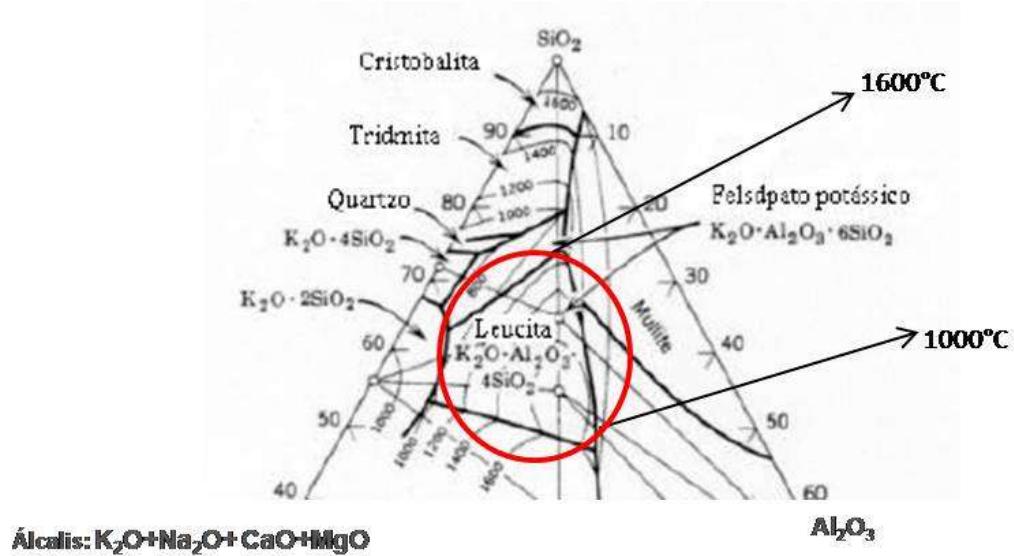


Figura 16: Diagrama de equilíbrio ternário SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O . As formulações propostas, encontram-se na região onde é formada a leucita. Intervalo de 1000 e 1600 °C

4.2.7 Determinação da resistência ao ataque químico - *produtos não esmaltados (unglazed)* – NBR 13818/1997

Antes da apresentação dos resultados é importante salientar que a Norma NBR 13818/1997 exige que todos os produtos esmaltados e não esmaltados apresentem no máximo Classe A ou B frente aos produtos químicos domésticos e de tratamento de água e piscina. Quanto à resistência aos ácidos e álcalis de baixa e alta concentração, a Norma exige apenas que o fabricante declare a Classe de resistência. Portanto, o produto pode ter uma baixa classe de resistência ao ataque químico por ácidos e álcalis, desde que seja declarado (na embalagem ou catálogo do produto) pelo seu fabricante.

Após a realização dos testes usados os reagentes citados no item 3.2.7, obteve-se que todos os produtos apresentaram alta resistência ao ataque químico (Classe A) frente a todos agentes químicos testados de ambas as Normas.

É importante ressaltar que os procedimentos de ensaio das Normas estudadas para produtos não esmaltados são totalmente diferentes. A ASTM prevê um tempo de ataque superficial de 24 horas. A NBR 13818 (Anexo H) prevê que a peça fique parcialmente mergulhada nas soluções de ataque por período de

12 dias, e para peças com área menor que 25cm^2 seja mantido o taque por um período mínimo de 24 horas (figura 17).

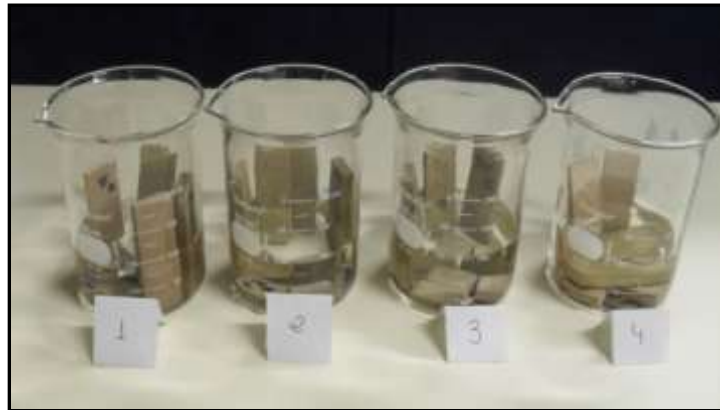


Figura 17: Amostras durante testes de resistência ao ataque químico.

As amostras M4, sinterizadas à 1200°C foram as únicas que mostraram-se atacadas superficialmente quando submetidas a solução alcalina KOH (figura 18). Os demais corpos de prova, não mostraram alterações físicas aparentes, a não ser uma acentuada perda de brilho superficial, porém esta perda de brilho não é considerada ataque químico conforme NBR 13818.

O grau de agressão de ataque da NBR 13818 é muito maior que a Norma Americana ASTM. Os porcelanatos polidos geralmente apresentam boa resistência química. O problema maior é quando esta tipologia de produto entra em contato com agentes químicos altamente básicos, como é o caso do KOH.

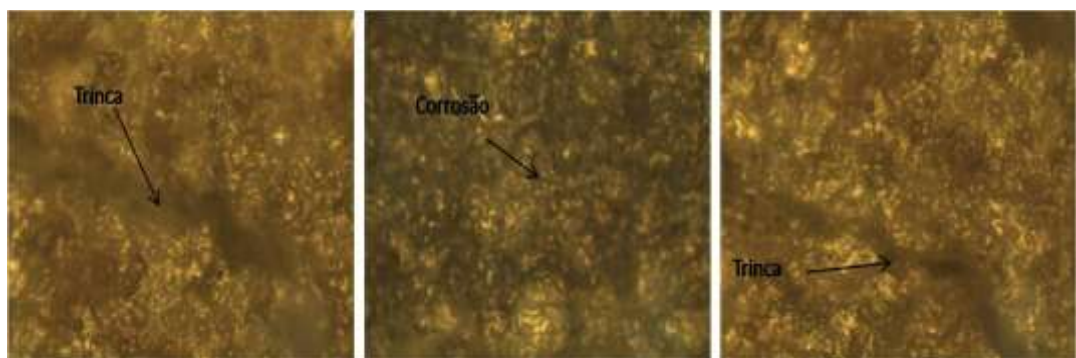


Figura 18: Imagens da microestrutura da amostra M4 – 1200°C , atacada pela solução de hidróxido de potássio.

A classificação de resistência ao ataque químico da Norma NBR 13818 para produtos não esmaltados leva em consideração as mudanças superficiais da seguinte forma:

- Classe A - Efeitos não visíveis
- Classe B - Efeitos visíveis no lado do corte
- Classe C - Efeitos visíveis no lado do corte, no lado sem corte e na superfície.

A formulação M4 foi, portanto classificada como Classe C, enquanto que as demais formulações se enquadraram na categoria A.

4.2.8 Resistência a Manchas

As amostras mostraram-se resistentes ao agente oxidante usado foi forte. Uma vez, que o manchamento foi leve. O agente de limpeza usado para a retirada da mancha foi água quente.

Somente nos corpos de prova, sinterizados a 1150°C ocorreu o manchamento. Para as formulações iniciais, a frequência desse manchamento (41%) foi a mesma independente das composições químicas das massas cerâmicas. Quando analisamos tendo como parâmetro comparativo, somente as temperaturas, essa frequência sobe para 100% de manchamento das amostras, à 1150°C.

As formulações M1, M2 e M4, também apresentaram uma frequência linear de manchamento (62%). Quando usamos a temperatura para se estabelecer essa comparação, essa frequência aumenta para 100% nas formulações sinterizadas a 1150°C, 37,5% na temperatura de 1250°C. Nenhuma amostra sinterizada à 1200°C apresentaram manchamento.

Segundo a tabela abaixo (tabela 14), os produtos se classificariam em “Máxima facilidade de limpeza”. Ou seja, possuem grau de limpeza 5, apropriado para uso em Hospitais e similares, cozinhas industriais, supermercados, restaurantes e similares, áreas com grande circulação de pessoas, garagens coletivas, oficinas mecânicas, salão de beleza, industriais, áreas externas com terra vermelha.

Tabela 14: Classificação de produtos de revestimento, quanto à limpabilidade.

CLASSE	Processo de limpeza	Orientação para uso
5 Máxima facilidade de limpeza	Água quente por 5 minutos	Hospitais e similares, cozinhas industriais, supermercados, restaurantes e similares, áreas com grande circulação de pessoas, garagens coletivas, oficinas mecânicas, salão de beleza, industriais, áreas externas com terra vermelha
4	Limpeza com pano e, detergente neutro	Lojas e comerciais de pequeno porte, hotéis e similares, cozinhas e garagens residenciais.
3 mínimo	Limpeza com escova e produto de limpeza forte	Salas, dormitórios e banheiros residenciais.
2	Limpeza por imersão em ácidos ou solventes por 24 horas	Recusado por norma.
1	Impossibilidade de remoção da mancha	Recusado por norma.

4.2.9 Determinação da dureza segundo escala Mohs (NBR 13818/1997)

Indica a dureza de um esmalte cerâmico. Um material deixará um risco em outro quando apresentar uma dureza maior. Para que um revestimento não seja riscado por materiais presentes no ambiente, seu esmalte deve ter uma dureza superior a estes materiais.

Esta característica é muito importante para ambientes em contato com o ambiente externo. A norma exige uma dureza MOHS mínima igual a 7.

Tabela 15: Escala de Mohs usada para ensaio de dureza.

Dureza de alguns materiais presentes na natureza – Escala			
Material	Escala Mohs	Material	Escala Mohs
Talco	1	Feldspato	6
Gesso	2	Quartzo	7
Calcita	3	Topázio	8
Fluorita	4	Coríndon	9
Apatita	5	Diamante	10

Todos os produtos propostos (F1, F2, F3, F4, F5, M1, M2 e M4), apresentaram uma dureza igual ou superior à do Corídon.

3.2.10 Determinação da qualidade superficial – NBR 13818/1997

A qualidade superficial mede a quantidade de defeitos visuais perceptíveis a 1 metro de distância. Os resultados são expressos em porcentagem. A amostragem é dupla e o valor de peças não defeituosas deve ser superior a 95%. A norma estabelece ainda, o procedimento para estudos feitos com corpos de prova não padronizados. Nesse caso, os defeitos superficiais analisados foram dispostos na forma de um diagrama de Pareto.

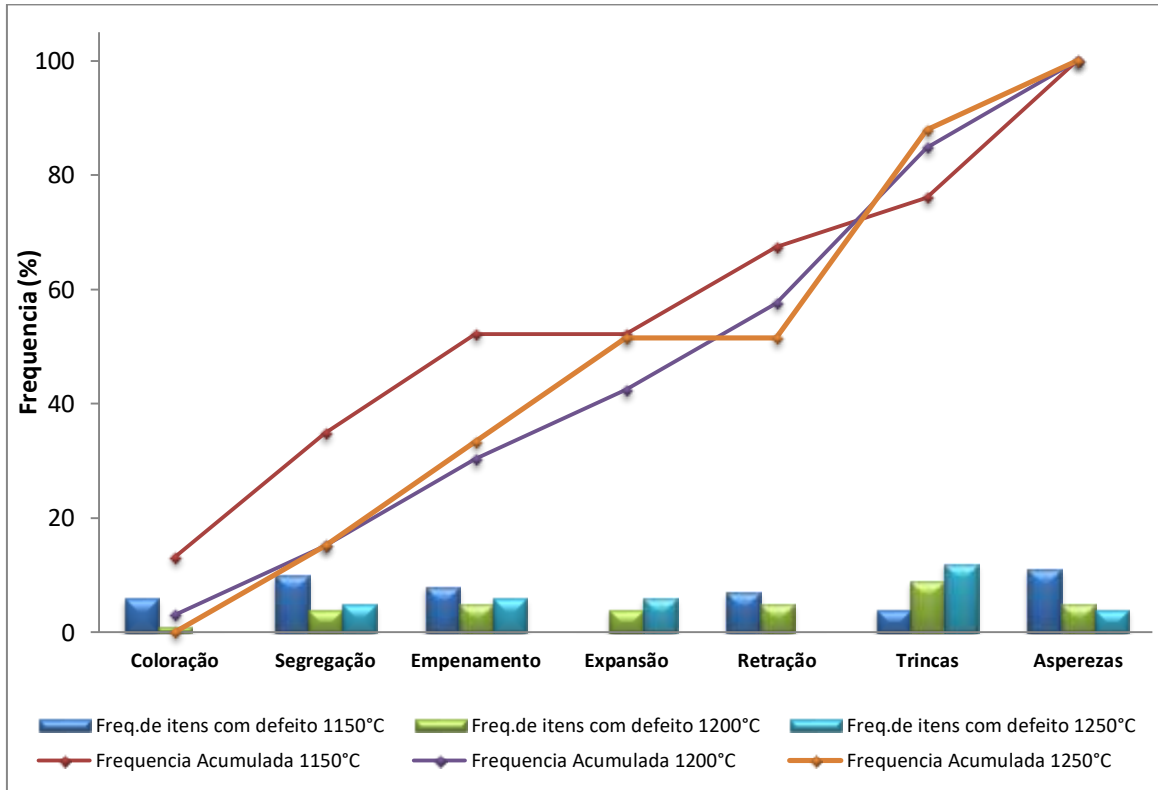


Figura 19: Gráfico de Pareto da frequência de defeitos apresentados pelas formulações F1, F2, F3, F4 e F5.

O diagrama de Pareto (figura 19) nos fornece dados relacionados à ocorrência e frequência com que se dá determinado evento. Nesse caso, os eventos são os defeitos “visuais” das amostras. Ao analisarmos o gráfico acima, verificamos que as amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C foram as que apresentaram maior ocorrência de trincas, essas por sua vez, se devem a grande expansão ocorrida.

Quanto ao empenamento dos corpos de prova, os valores são bem próximos, tal proximidade pode apontar erros na forma de queima, distribuição das peças no interior do forno ou uma taxa desigual de extração de calor.

Ao final da sinterização, somente as amostras sinterizadas a 1250°C mostraram uma uniformidade na coloração das peças, as demais apresentavam corpos de prova, de mesma composição com leves variações de tonalidade.

Como já era de se esperar, não houve retração nos corpos de prova que tiveram sua queima a 1250°C, temperatura na qual, como já foi dito, houve uma grande expansão das amostras sinterizadas. Por fim, a temperatura de 1200°C foi a que se apresentou mais adequada em termos de aparecimento de defeitos visuais.

A figura 20 mostra os defeitos citados acima, separados por ocorrência em cada formulação. Concluímos que a formulação F3, embora tenha mostrado a maior frequência de empenamento, foi a que apresentou a menor ocorrência de defeitos visuais, seguida das formulações F4 e F5.

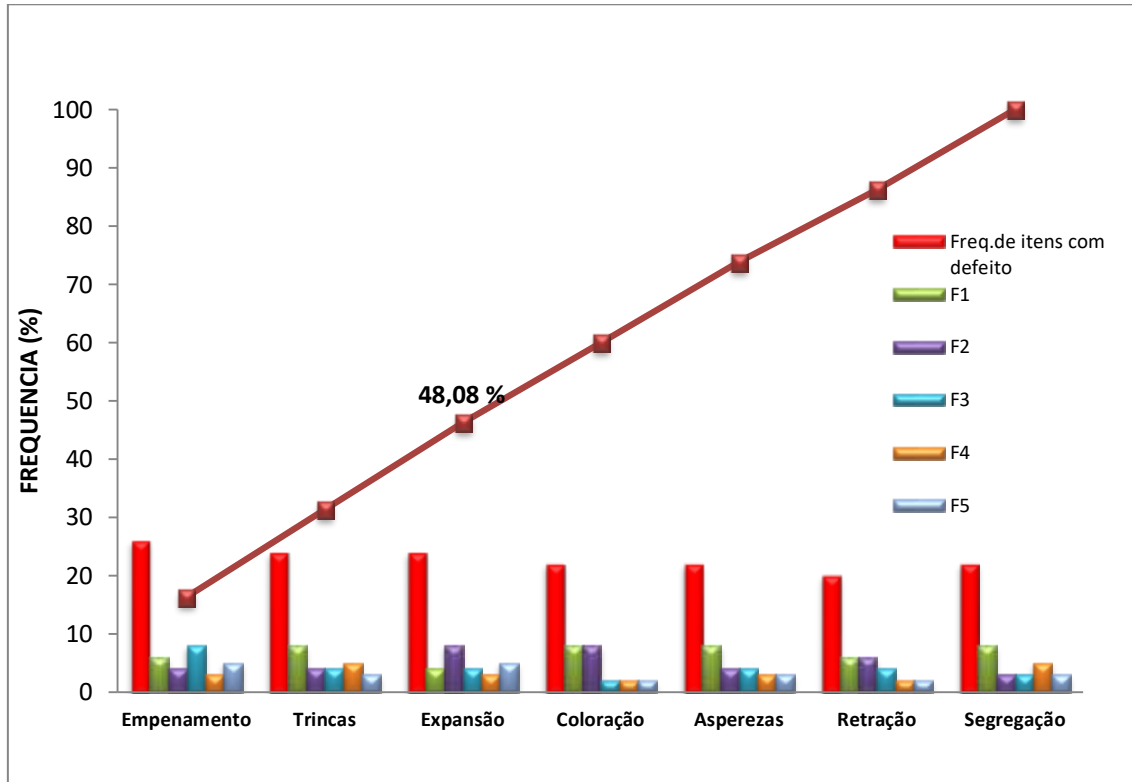


Figura 20: Gráfico da frequência de defeitos apresentada em cada formulação.

Com os dados fornecidos pelos gráficos acima, tentou-se realizar as novas sinterizações de forma que houvesse menos ocorrência de empenamentos. Para tanto, adotou-se uma nova forma de disposição dos corpos de prova no interior do forno. A figura 21 mostra os defeitos visuais de maior ocorrência nas formulações M1, M2 e M4.

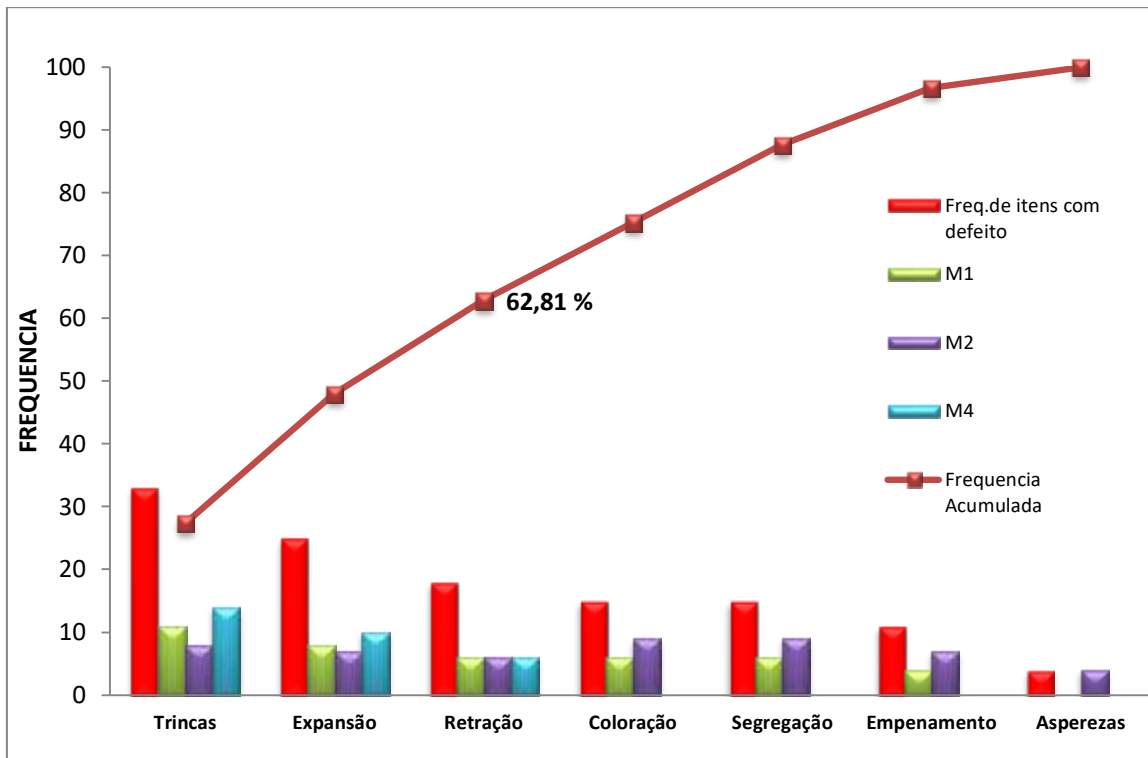


Figura 21: Gráfico de Pareto, mostrando a freqüência de defeitos visuais nas formulações M1, M2 e M4.

Diferente das formulações preliminares, o maior problema nas novas formulações foi à ocorrência de trincas, essas originadas pela intensa expansão apresentada nas massas cerâmicas com teores de microsilica acima de 5% associadas a uma quantidade fixa de 25% de escória, no caso, M3 e M4.

Para esclarecer o efeito do aumento da expansão térmica aliado ao aumento do teor de microsilica, devemos recorrer ao diagrama ternário. Alumina – Sílica - Álcalis.

O feldspato, formado pelo óxido de potássio (K_2O), alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), quando misturado com vários outros óxidos metálicos e queimado na alta temperatura, pode dar origem a uma fase cristalina chamada leucita, juntamente com uma outra fase vítrea líquida, denominada fase eutética. Esta fase promove a coalescência das partículas do pó cerâmico quando sinterizadas no estado sólido. Isto é, a fase líquida envolve as partículas remanescentes, formando um sólido denso através de um processo que é chamado de sinterização por fase líquida.

Ao iniciar o resfriamento das com composições feldspáticas, ocorrem trocas iônicas entre os átomos dos diferentes elementos colocados em contato. Essas trocas vão ocasionar um rearranjo eletrônico, buscando a eletro-neutralidade do material, até atingir seu nível de energia interna mínimo, ou energia de equilíbrio. A

partir do núcleo formado, este novo arranjo promove o crescimento dos grãos do mineral cristalino chamado leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), originando a fase cristalina, a qual pode ser identificada no diagrama ternário da figura 10.

A quantidade de fase vítrea presente nas amostras foi estimada utilizando-se o diagrama de fases do sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$. Como as amostras foram produzidas por ciclos de queima rápida (habitualmente tempos de queimas em torno de 20 min e temperaturas máximas entre 1100 e 1250 °C), partiu-se das hipóteses simplificadoras de que a queima atingiu a temperatura de 1100 °C e que, em virtude do rápido resfriamento das amostras, toda a fase líquida formada na queima permaneceria nas amostras como fase vítrea.

Assim, utilizou-se o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ e os dados fornecidos pelas análises de DRX, em seguida reduziu-se as composições químicas das amostras à base ternária $SiO_2-Al_2O_3-(K_2O+Na_2O)$, para calcular a quantidade de fase líquida em equilíbrio a 1100 °C. O valor obtido foi tomado como estimativa da quantidade de fase vítrea presente.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo relacionar a incorporação de rejeito siderúrgico (escória) muito abundante em nossa região, em substituição ao feldspato matéria prima cara e pouco disponível, na fabricação de cerâmicas de revestimento com baixa absorção de água e alta densidade aparente. Deste estudo resultaram as seguintes conclusões:

- **Viabilidade do estudo proposto**
 - Houve uma evolução nas propriedades físicas dos corpos cerâmicos produzidos a partir da mistura de matérias primas com adição de escória, a uma temperatura de 1200°C com uma redução do patamar de queima, para 20 minutos.

- Analisando os resultados físicos e microscópios, as formulações apresentaram um melhor resultado de suas propriedades na temperatura intermediária de 1200°C.
- As formulações sinterizadas a 1200^o C apresentaram maior densificação. Enquanto que as amostras que forma sinterizadas a 1250° C observa-se uma menor densificação dos corpos de prova.
- A adição de resíduo de escória mostrou ser um eficiente fundente quando usado como aditivo em massas cerâmicas para produzir grês porcelanato. Além de acelerar o processo de densificação durante a queima do produto cerâmico, este material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão, além de haver os problemas ambientais.

- **Formulações propostas**

- Embora, tenhamos conseguido inicialmente incorporar à formulação um teor máximo de 25% de rejeito, não foram previamente estudadas as influencias de novos compostos formadores de fase vítrea durante a formulação das novas formulações. Estes se mostraram excedentes, limitando assim a temperatura de queima dos corpos de prova.
- Em geral, as formulações M1, M2, M3 e M4 mostraram uma pequena evolução na sua densificação à temperatura de 1200°C, sendo que acima desta temperatura, suas propriedades físicas declinavam devido ao excesso de fase vítrea formada.

- **Qualidade superficial**

- Houve grande quantidade de peças com defeitos visuais, sendo as trincas e a expansão/retração superficial correspondentes à 62,8% dos defeitos analisados.
- Embora, as novas formulações propusessem uma variação na proporção de Caulim, a fim de impor mudança na coloração do produto, esta não foi alcançada, pois a escória conferiu as amostras, uma coloração marrom, devido à presença do FeO.
- As amostras apresentaram uma tendência de aumento da absorção de água com o aumento no teor estimado de fase vítrea, o que ocasionava sua

expansão e formação de trincas, se mostrando excedente e levando a formação de porosidades abertas nos corpos de prova.

- **Adequação às normas de qualidade**

- Quando se grafitou as curvas de absorção de água traçando um diagrama de controle estatístico, somente as formulações M2 e M4, ficaram dentro das faixas de LIC e LSC estipuladas pela norma para a absorção de água.
- As formulações que apresentaram maior absorção de água, e menor densidade aparente, foram aquelas sinterizadas à 1250°C. Pois somente abaixo dessa temperatura é que se conseguiu valores de densidade acima de 2,3 g/cm³.
- As formulações propostas inicialmente, chamadas de F3, F4, e F5, mostraram um comportamento dentro dos limites superior e inferior de controle para a absorção de água de um porcelanato estipulado pela norma NBR 13818. Ou seja, uma AA% < 0,5%.
- As normas para controle de placas cerâmicas, estabelecem uma dureza superficial de Mohs, acima de sete (7), todas as amostras das formulações propostas mostraram um valor de dureza igual ou maior a 9, com exceção da amostra M1, sinterizada a 1150°C, que mostrou valores menores ou iguais a 7.
- Nenhuma das formulações propostas conseguiu se adequar a exigência de coloração, pois para isto, a argila usada deveria ter uma queima branca (com o mínimo teor de FeO), como a proposta deste estudo era a de viabilizar produtos produzidos na região, usou-se uma argila local, que por sua vez, continha teores de FeO elevados, conferindo ao produto final, uma coloração escura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOREIRA, F. MARCELO. Introdução á Siderurgia: Processos de produção. **Congresso Brasileiro de Metalurgia**, São Paulo, SP, 2006.
- [2] SANTOS R. R.; SIQUEIRA, C. A. **Estudo Sócio econômico das Indústrias de Ferro-Gusa no Distrito Industrial de Marabá**. (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pará, Marabá, 2006.
- [3] M.R. SOUSA; M.A.F. MELO. Formulação de massas cerâmicas para revestimento de base branca, utilizando matéria prima do estado do Rio Grande do Norte. In: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 49, 2005, São Pedro/SP.
- [4] JÉSUA Ma. RINCON Y M.ROMERO – Atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para produção de revestimentos cerâmicos maciço. Revista **Cerâmica Industrial** – 2007.
- [5] S. Pinheiro(1,2); R. M. do Nascimento(1); M. M. de Melo(1,2); A. E. Martinelli(1); F. A. Vieira(2). Avaliação do potencial de matérias-primas do RN para produção de grês porcelanato com queima a gás natural. In: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 39, 2005, São Pedro/SP.
- [6] ROSSO J. C, CUNHA E. DE S. R, A; Características Técnicas e Polimento de Porcellanatos; **Cerâmica Industrial** V.10, n.4.p 11 – 13. 2005
- [7] TUCCI, A., ESPOSITO, L., RASTELLI, E. PALMONARI, C., RAMBALDI, E., “Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 1, pp. 83-92, Jan. 2004.
- [8] MATTEUCCI, F., DONDI, M., GUARINI, G., “**Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles**”, *Ceramics International*, v. 28, n. 8, pp. 873-880, 2002.
- [9] R. R. Menezes, "**Estudo da expansão por umidade e de características cerâmicas correlatas de placas cerâmicas para revestimento**", Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPB (2001)
- [10] F. Vaughan, A. Dinsdale, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **61** (1962) 1.
- [11] J. E. Young, W. E. J. Brownell, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 12 (1959) 571.
- [13] BIFFI, Giovanni. **O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
- [14] SANCHEZ, E. ; ORTS, M.J. ; GARCÍA-TEN, J. ; CANTAVELLA, V. Efeito da Composição das Matérias-Primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, 5 (15-22) Setembro/Outubro, 2001.

- [15] BORBA, Cristina D. G.; NETO, Joao B. R.; OLIVEIRA, Antônio P. N.; ECHUDE, Elza C. F.; ALARCÓN, Orestes E. Estudo de matérias-primas fundentes. **Cerâmica Industrial**, 1 (34-39) Março/Abril, 1996
- [16] CHENG, C.L. “**Desdobramento da Função Qualidade na gestão de Desenvolvimento de Produtos**”. Ed. Blucher, 2007.
- [17] J. L. Ong, D. W. Farley, Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction, *Dent. Mater.* **16**(2000) 20-25. BACON, Francis. **Novum Organum**. 2002.
- [18] P. W. Piché, W. J. O'Brien, C. L. Groh, K. M. Boenke, Leucite content of selected dental porcelains, *J. Biom. Mater. Res.* **28** (1994) 603-609.
- [19] J. R. Mackert Jr., S. W. Twiggs, AL Evans-Williams, Isothermal anneal effect on leucite content in dental porcelain. *J. Dent. Res.* **74** (1995) 1259-1265.
- [20] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro, 2002.
- [21] **Sinterização.** Disponível em <http://www.ufsc.br/ Disciplinas/EQA5741/Aulas/PEM1-1%20SINTERIZACAO.ppt>. Acesso em 18/02/2010.
- [22] W.D.CALLISTER Jr. **Materials science and engineering**: an introduction. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- [23] **Manchamento.** Disponível em <http://www.ebah.com/1%MANCHAMENTO.ppt> . Acesso em 23/03/2010