

**EDERSON BECKER**

**UTILIZAÇÃO DE CAULIM ATIVADO EM  
SUBSTITUIÇÃO A ARGILA *BALL CLAY* EM ENGOBE DE  
REVESTIMENTO CERÂMICO**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito a obtenção do título  
de Mestre em Ciência e Engenharia  
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Agenor De  
Noni Junior  
Coorientador: Prof. Dr. Oscar  
Rubem Klegues Montedo

**CRICIÚMA  
JULHO, 2014**

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B395u Becker, Ederson.

Utilização de Caulim ativado em substituição a Argila Ball Clay em engobe de revestimento cerâmico / Ederson Becker; orientador: Agenor De Noni Junior, coorientador: Oscar Rubem Klegues Monteiro – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

79 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2014.

1. Revestimento cerâmico. 2. Caulim – Propriedades mecânicas. 3. Engobe. 4. Argilas. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.14

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Ederson Becker

Utilização de caulim ativado em substituição à argila *Ball Clay* em engobe de revestimento cerâmico.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 31 de julho de 2014.

**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira**

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



## AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Dr. Agenor de Noni Jr pela motivação, entusiasmo e por me apresentar a paixão pela ciência.

Ao professor co-orientador Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pelo apoio na execução deste trabalho.

Ao Augusto Wanderlind, Flávia Dagostin Minatto, Maurício Menegon, Pâmela Milak, Jeanini Justi, Mateus Milanez e Amanda Serafim pelo auxílio na execução dos experimentos.

A empresa Eliane e Novacolor pelo fornecimento das matérias-primas para o desenvolvimento das composições testadas neste estudo.

Aos professores Doutores, Oscar Rubem Klegues Montedo, Agenor de Noni Jr, Michael Peterson, Elídio Angioletto, Fernando Pelisser, Luciano da Silva, Márcio Antônio Fiori, Márcio Roberto da Rocha, Marcos Marques da Silva Paula, Alexandre Gonçalves Dal Bó, Adriano Michel Bernardin, que através da transmissão de seus conhecimentos puderam elevar o meu nível de entendimento na área de materiais.

Aos colegas e à secretaria do PPGCEM, na pessoa de Vivian Souza.



*Aprender é mudar.*  
**Buda.**



## RESUMO

As placas cerâmicas com frequência são recobertas com esmaltes. Entre a base e a cobertura vítrea está o engobe que possui uma composição intermediária a estas duas camadas. Na composição dos engobes a fração plástica é formada principalmente por argilas claras e de boa plasticidade, que possam sinterizar de forma adequada dentro da composição durante a queima. Porém, argilas com boa plasticidade possuem em suas composições diferentes minerais, como o quartzo, que tendem a prejudicar a opacidade e óxidos cromóforos, que reduzem a alvura. O objetivo do trabalho foi o de conhecer o efeito da ativação mecânica no caulim e utilizar amostras de caulins ativados como fonte de material plástico para a formulação de engobe. Para isso foram obtidas amostras de caulim ativadas por moagem de alta energia, com rotação de 500 rpm e com esferas de zircônia de 0,3 mm nos tempos de 1 e 4 h. Estas amostras foram caracterizadas medindo à área de superfície específica, tamanho de partícula, cristalografia e calorimetria de varredura. Em uma etapa seguinte, com base em um engobe de referência (F.REF), foram formuladas três composições de engobe substituindo a argila *ball clay* por: caulim não ativado (F.15C.0AT), caulim ativado com 1 h (F.15C.1AT) e caulim ativado com 4 h (F.15C.4AT). Para os corpos de prova secos, foram realizados os testes de resistência mecânica a tração por compressão diametral e densidade aparente. Foram obtidos corpos de prova queimados em 1110, 1130, 1150 e 1170 °C e realizado os testes de absorção, densidade aparente e espectrofotometria. Para os corpos de prova queimados a 1130 °C foi realizada a análise cristalográfica, análise no microscópio eletrônico de varredura e determinado a densidade real. A ativação mecânica aumentou a área de superfície específica do caulim de 4,6 para 25 m<sup>2</sup>/g após 1 h de moagem e para 46,1 m<sup>2</sup>/g com 4 h de moagem, reduziu o percentual acumulado de tamanho de partícula de 3% abaixo de 1 µm para 96% abaixo de 1 µm em ambos os casos. Esse processamento tornou o caulim mais amorfo e causou efeitos sobre a decomposição da hidroxila. A composição F.15C.4AT obteve resistência mecânica a seco média igual a 0,68 MPa contra 0,18 MPa da F.REF. A F.15C.4AT obteve o menor valor de densidade relativa (0,84 contra 0,87 da F.15C.0AT) causada pelo aumento de porosidade fechada facilitada pela maior fundência. As composições com caulim aumentaram a alvura e obtiveram uma microestrutura com maior formação de fases de cálcio.

**Palavras Chaves:** Caulim, argila, engobe e ativação mecânica.



## ABSTRACT

The ceramic tiles almost always are coated with glazes. Between the substrate and the glaze is applied the engobe which has an intermediary composition to both layers. In the composition of the engobe, the plastic portion is formed mainly by light color clays with good plasticity and they must sinter in a convenient way inside the composition during the fire. However good plasticity clays have a composition with different minerals as quartz, which tends to prejudice opacity and chromophore oxides, which tend to reduce whiteness. The objective of this work was to know the effect of mechanical activation in the kaolin and use activated kaolins as source of the plastic material to formulate the engobe. For this, it was obtained samples of kaolin activated in 1 and 4 h by high energy milling with zirconium spheres of 0.3 mm in diameter; the rotation applied was 500 rpm. These samples were characterized measuring specific surface area, particle size, crystallography and calorimetry scanning. In the next stage, from the reference engobe (F.REF), another three compositions were formulated replacing the ball clay by: not activated kaolin (F.15C.0AT), activated Kaolin by 1 h (F.15C.1AT) and activated Kaolin by 4 h (F.15C.4AT). For the dried specimens, the mechanical strength to traction by diametral compression and bulk density were performed. Specimens fired in 1110, 1130, 1150 and 1170 °C were obtained and then, water absorption, bulk density and spectrophotometry were performed. For the specimens fired at 1130 °C, the crystallographic analysis, scanning electron microscopy and true density were performed. The mechanical activation increase the specific surface area of the kaolin from 4.6 to 25 m<sup>2</sup>/g after 1 h of grinding and to 46.1 m<sup>2</sup>/g after 4 h of grinding, reduced the cumulative percent of the particle size from 3% under 1 μm to 96% under 1 μm in both cases. This processing became the kaolin more amorphous and caused effects on the decomposition of the hydroxyls. The dried mechanical strength of the composition F.15C.4AT was 0.68 MPa while F.REF was 0.18 MPa. The F.15C.4AT obtained the smallest value of the relative density (0.84 against 0.87 of the F.15C.0AT) due for the increasing of the closed porosity facilitated for the greater sintering. The compositions with Kaolin increased the whiteness and obtained a microstructure with greater calcium crystals formation.

**Key words:** Kaolin, clay, engobe, mechanical activation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Indústrias de cerâmica de revestimento no Brasil.....	32
Figura 2: Diferentes camadas presentes em placas cerâmicas esmaltadas. .....	33
Figura 3: Luz dispersa em um meio vitrocristalino.....	36
Figura 4: Estrutura da Caulinita .....	41
Figura 5: Curva de ATD esquemática da caulinita .....	43
Figura 6: Representação da delaminação da caulinita.....	44
Figura 7: Micrografia MEV (A) pilhas de caulinita antes da moagem e (B) placas de caulinita após a delaminação.....	44
Figura 8: Micrografia da caulinita MEV: (A) sem moagem, (B) 120 s de moagem, (C) 600 s de moagem (a barra de escala é equivalente a 1 $\mu\text{m}$ ) .....	45
Figura 9: Difrátogramas de raios X da caulinita moída por (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, e (f) 10 h.....	46
Figura 10: Evolução do diagrama ATD/TG em função do tempo de tratamento mecânico .....	47
Figura 11: Fluxograma do planejamento do estudo. ....	49
Figura 12: Difractometria de raios X do caulim .....	55
Figura 13: Difractometria de raios X da argila <i>ball clay</i> .....	56
Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula acumulada. ....	57
Figura 15: Difrátogramas de raios X do caulim em diferentes tempos de moagem.....	58
Figura 16: DSC/TG do Caulim em diferentes tempos de moagem. ....	60
Figura 17: Distribuição de tamanho de partícula acumulada do Caulim em diferentes tempos de moagem. ....	61
Figura 18: Resistência à tração por compressão diametral a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica das composições.....	63
Figura 19: Densidade aparente a Seco com o aumento da área de superfície da fração plástica das composições. ....	64
Figura 20: Densidade aparente após a queima com o aumento de temperatura dos engobes testados. ....	66
Figura 21: Evolução da coordenada L com o aumento de temperatura dos engobes testados. ....	67
Figura 22: Difrátogramas de raios X dos engobes queimados a 1130 $^{\circ}\text{C}$ . .....	68
Figura 23: Micrografia engobe FREF.....	69



Figura 24: Micrografia engobe F.15C.0AT .....	69
Figura 25: Micrografia do engobe F.15C.1AT .....	70
Figura 26: Micrografia do engobe F.15C.4AT .....	70



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Índice de refração de diversos meios opacificadores.....	36
Tabela 2: Tipos de Argilas.....	38
Tabela 3: Classificação de filossilicatos hidratados planares.....	40
Tabela 4: Formulações dos engobes a serem testados.....	50
Tabela 5: Composição química das matérias-primas utilizadas nas composições de engobe.....	54
Tabela 6: Análise Racional do Caulim e da Argila <i>Ball clay</i> .....	56
Tabela 7: Tamanho de partícula e área de superfície específica.....	57
Tabela 8: Cristalinidade em tempos de moagem diferentes utilizando refinamento Rietveld.....	59
Tabela 9: Tamanho de partícula e área de superfície específica.....	62
Tabela 10: Análise estatística para o teste de resistência a seco das composições com caulim.....	63
Tabela 11: Análise estatística para o teste de densidade aparente a seco das composições com caulim.....	64
Tabela 12: Absorção de água dos engobes.....	65
Tabela 13: Análise de Variância para o teste de Absorção de água de 1130 a 1170 °C.....	65
Tabela 14: Densidade dos engobes.....	66
Tabela 15: Análise pontual das fases encontradas nas micrografias.....	71



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD	Análise térmica diferencial
TG	Termogravimetria
FRX	Fluorescência de raios X
BET	Área de superfície específica segundo Brunauer-Emmet-Teller
CVD	Calorimetria de varredura diferencial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Dap	Densidade aparente
PF	Perda ao fogo



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	25
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	29
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	29
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	29
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	31
<b>3.1</b>	<b>REVESTIMENTOS CERÂMICOS:</b>	31
<b>3.2</b>	<b>ESMALTES E ENGOBES CERÂMICOS</b>	33
<b>3.2.1</b>	<b>Propriedades dos esmaltes e engobes</b>	34
<b>3.2.2</b>	<b>Matérias-primas para o engobe</b>	37
<b>3.3</b>	<b>ARGILAS E ARGILOMINERAIS</b>	37
<b>3.3.1</b>	<b>Caulinita</b>	41
<b>3.4</b>	<b>ATIVAÇÃO MECÂNICA</b>	43
<b>3.4.1</b>	<b>Efeitos da ativação mecânica na caulinita</b>	44
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	49
<b>4.1</b>	<b>ESTRUTURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</b>	49
<b>4.2</b>	<b>PLANEJAMENTO DAS MISTURAS</b>	50
<b>4.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b>	50
<b>4.4</b>	<b>PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM</b>	51
<b>4.5</b>	<b>TESTE DAS COMPOSIÇÕES DE ENGOBE</b>	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	53
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS</b>	54
<b>5.1.1</b>	<b>Análise Cristalográfica</b>	55
<b>5.1.2</b>	<b>Área de superfície específica e tamanho de partícula</b>	56
<b>5.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM PROCESSADO</b>	58
<b>5.2.1</b>	<b>Análise cristalográfica</b>	58
<b>5.2.2</b>	<b>Calorimetria</b>	59
<b>5.2.3</b>	<b>Tamanho de partícula e área específica</b>	61
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS DAS COMPOSIÇÕES DE ENGOBE</b>	62
<b>5.3.1</b>	<b>Resistência à tração e densidade aparente dos corpos de prova secos</b>	62



<b>5.3.2</b>	<b>Fundência.....</b>	<b>65</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Alvura.....</b>	<b>67</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Análise Cristalográfica .....</b>	<b>67</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Análise da microestrutura .....</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por monoqueima é um processo contínuo que de maneira simplificada é dividido em quatro etapas: preparação de massas, conformação da placa cerâmica, esmaltação e queima (BARBA, 2002). Por este processo são produzidos revestimentos de parede (monoporosa) e revestimentos para piso. Na etapa de esmaltação, é comum fazer a aplicação *de* uma camada entre o esmalte e o suporte cerâmico. Esta camada intermediária é denominada engobe (Asociación de Técnicos Ceramicos, 1990).

O engobe constitui-se de um mistura de materiais plásticos (argilominerais), materiais fundentes (fritas e feldspatos) e outros materiais não plásticos, e tem a função de ocultar a cor do suporte, impermeabilizar a peça e permitir a aplicação de camadas de vidro menos espessa, diminuindo o custo global do produto (PARMELEE, 1973) (TAYLOR; BULL, 1986). Além disso, o engobe diminui as imperfeições da superfície do suporte e impede a contaminação no esmalte de óxidos cromóforos presentes no suporte. Contudo, durante a queima, o engobe deve desenvolver com o esmalte e o suporte uma coesão que permita evitar o deslocamento do esmalte ou lascamento do engobe/esmalte quando cortado. Um engobe de baixa fundência prejudica esta coesão e comumente forma uma estrutura de poros abertos diminuindo a opacidade do recobrimento quando a peça é umedecida (DAL BÓ; MELCHIADES; BOSCHI; HOTZA, 2007).

Na fabricação de revestimentos cerâmicos, a utilização de vidrados brancos é uma prática tradicional, pois produz uma sensação de higiene e limpeza, o que é muito importante para a maioria das aplicações, em especial como revestimentos de parede de hospitais, centro assistenciais, dentre outros (Instituto Valenciano de la Edificación, 2003). Para o desenvolvimento destes vidrados, é de suma importância que o engobe apresente as melhores características possíveis de opacidade e alvura.

A opacificação é um fenômeno óptico que se produz pela dispersão dos raios luminosos ao se chocarem com microheterogeneidades, distribuídas em uma matriz de índice de refração diferente. A existência destas inclusões provoca a reflexão, a refração e a difração dos raios luminosos incidentes, os quais diminuem a intensidade da luz que atravessa o meio, reduzindo sua transparência e, desta forma, produzindo a opacificação (HUNTER; HAROLD, 1987).

O Caulim é um material conhecido comercialmente como já beneficiado e constituído de caulinita (LUZ; LINS, 2005). As argilas plásticas são materiais de depósitos sedimentares com tamanho de partículas finas (0,1-1  $\mu\text{m}$ ) (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008) de composição caulínica e ílítica com minerais acessórios (quartzo, feldspato e outros óxidos) (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). Estes dois materiais são utilizados em composições de engobe formando a parte plástica da composição (PARMALEE, 1973; TOZZI, 1992), com o objetivo de conferir um comportamento reológico adequado para a sua aplicação via úmida e obter uma camada crua com resistência mecânica e aderência ao suporte, evitando a formação de gretas nesta camada antes da queima (BORT; FENOLLOSA, 1994). Porém características físicas, químicas e mineralógicas desejadas para estes dois materiais também são importantes para contribuir para a alvura e opacificação dos engobes após a queima.

Certos tipos especiais de argilas do tipo *ball-clay*, por apresentarem características de alta plasticidade e reologia adequada têm boa aplicação para o uso em engobe. Porém há poucos produtores no Brasil de Argila *Ball Clay*, o que evidencia a necessidade de maior investimento na exploração e produção deste tipo de material (WILSON, 1998).

A opacidade do vidrado depende da relação entre os índices de refração da matriz vítrea e das fases cristalinas dispersas nesta matriz, além do tamanho e do número de partículas da fase dispersa (DURAN et al., 2002). A presença nas argilas de minerais acessórios, principalmente quartzo, prejudica a alvura e opacificação do engobe, visto que o quartzo tem índice de refração próximo do vidrado. Contudo o quartzo é adicionado na composição dos engobes na forma pura como regulador ou modificador do coeficiente de dilatação. Todavia, este material tem o tamanho de partícula controlado para evitar a sua dissolução na matriz vítrea (SÁNCHEZ, 1997), o que de certa forma não se garante com o quartzo presente nas argilas, o qual pode se apresentar com partículas mais finas e com maior grau de dissolução no vidrado.

O caulim é um mineral argiloso de cor de queima branca e na sua forma beneficiada é constituído essencialmente de caulinita (SANTOS, 1992). Por estas características resulta em uma alvura melhor quando utilizado em substituição à argila *ball clay*, porém esta última, pelo menor tamanho de partícula e presença de illita apresenta maior plasticidade e fundência.

As propriedades do argilominerais dependem fortemente da distribuição do tamanho e da forma das partículas, as quais podem ser

alteradas por processamento mecânico, como na moagem de alta energia (BAUDET et al., 1999).

A ativação mecânica pela moagem em moinhos de atrição ou em moinhos planetários com meio moedor de microesferas (0,2-5,0 mm) é utilizada para se obter partículas de tamanho submicrométrico (CARTER; NORTON, 2007; WELLENKAMP, 1999). Com a ativação mecânica do caulim pode-se atingir a faixa de tamanho de partícula das argilas plásticas, atingindo níveis de plasticidade e fundência equivalentes. De acordo com o tempo de moagem, pode se obter diferentes alterações na estrutura da caulinita, ocasionando efeitos diversos em seu comportamento térmico (DING et al., 2012).

Apesar de inúmeros trabalhos relatando o efeito da ativação mecânica sobre a estrutura e microestrutura das partículas de caulinita, não se encontrou registros de trabalhos com enfoque na avaliação desta ativação para composições de engobes.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Substituir a argila *ball clay* por caulim ativado na formulação de engobe, avaliando a microestrutura e o desempenho quanto à resistência mecânica a seco, fundência e alvura.

### 2.2 Objetivos Específicos

Caracterizar amostras de caulim e argila *ball clay* para constatar as diferenças entre estes dois materiais quanto a fases presentes, tamanho de partícula e área de superfície específica.

Caracterizar as alterações estruturais das amostras de caulim ativadas mecanicamente para verificar a semelhança com a argila *ball clay*.

Avaliar o efeito da utilização do caulim ativado em substituição a argila *ball clay* no engobe sobre as seguintes propriedades:

- Resistência mecânica a seco para avaliar a coesão entre as partículas;
- Grau de luminosidade para avaliar a alvura;
- Sinterização através dos valores de densidade aparente, absorção e porosidade para avaliar o efeito sobre a fundência.

Identificar as fases presentes e avaliar a microestrutura dos engobes queimados para relacionar com as propriedades medidas.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS:

As placas cerâmicas são utilizadas na construção civil para o revestimento de paredes, pisos, bancadas e piscinas. Podem receber designações tais como: azulejo, pastilha, porcelanato, grês, lajota, piso, etc. (ANFACER). Estas placas em geral, são constituídas de três camadas: suporte, engobe e esmalte.

No Brasil a produção de revestimentos cerâmicos é concentrada em algumas regiões (Figura 01)

A região de Santa Gertrudes, em São Paulo e as regiões de Tijuca e Criciúma, Santa Catarina, concentram a maior parte da produção de revestimento no Brasil (OLIVEIRA; DACHAMIR, 2011). A produção brasileira utiliza dois processos produtivos distintos em seu parque industrial: a via seca e a via úmida. No processo de via seca se utiliza uma massa simples constituída de argilas avermelhadas cominuída em moinhos de martelo ou pendular levemente umidificada, e encaminhada ao processamento cerâmico (prensagem a seco, secagem, decoração e queima). O polo de Santa Gertrudes é o maior produtor nacional de revestimento pelo processo de moagem via seca. O processo de via úmida utiliza uma mistura de matérias-primas minerais (argilas, feldspatos, carbonatos, quartzo, entre outras). Essa mistura é moída e homogeneizada em moinhos de bola, em meio aquoso, seca e granulada em *spray dryer* (atomizador), e conformada por prensagem a seco, para seguir então para a decoração e queima. No Polo de Criciúma é predominante o processo de moagem a úmido (CABRAL JUNIOR et al., 2010).

Figura 1: Indústrias de cerâmica de revestimento no Brasil.



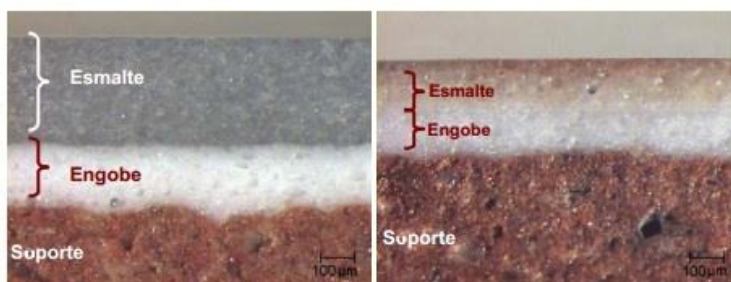
Fonte: CABRAL JUNIOR; SERRA, Bases para implantação de um Pólo Mínero-Cerâmico no Estado da Bahia, 2006

### 3.2 ESMALTES E ENGOMBES CERÂMICOS

Os engobes cerâmicos são camadas finas análogas às do esmalte e localizadas entre o esmalte e o suporte cerâmico (OLIVEIRA; DACHAMIR, 2011).

Tanto o engobe como o esmalte se aplicam na forma de suspensões aquosas, as quais contêm as matérias-primas que os compõem e uma série de aditivos (ligantes, defloculantes, dentre outros), que conferem o comportamento reológico adequado para a sua aplicação. Estas suspensões se aplicam em forma de uma película fina sobre o suporte cerâmico cru (monoqueima); por sucção e evaporação superficial da água da suspensão aplicada, a camada resultante que é inicialmente plástica vai se convertendo em recobrimento compacto de partículas, com alguma porosidade e de consistência e espessura uniforme (camada consolidada). Durante a queima da peça cerâmica se produz a fusão parcial dos componentes desta camada. As matérias-primas menos refratárias fundem total ou parcialmente, gerando uma fase líquida de viscosidade aparente elevada (fundido), que facilita a vitrificação; ao resfriar-se esta capa torna-se um recobrimento vidrado (SOLSONA, 2005). Na figura 2 se observa a seção transversal de placas cerâmicas acabadas, onde se podem observar as diferentes camadas aplicadas sobre o suporte cerâmico, assim como o efeito nivelador que proporciona o engobe.

Figura 2: Diferentes camadas presentes em placas cerâmicas esmaltadas.



Fonte: SOLSONA, 2005.

A aplicação de engobe é praticamente indispensável na monoporosa e suas características finais consistem em uma inércia química até 1000 °C, nível elevado de coloração branca, impermeabilidade a soluções corantes (não manchamento) e adesão ao suporte queimado (OLIVEIRA; DACHAMIR, 2011).

### **3.2.1 Propriedades dos esmaltes e engobes**

#### *3.2.1.1 Propriedades no estado cru*

##### ***Viscosidade***

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade em escoar continuamente sob uma tensão de cisalhamento externa (OLIVEIRA et al., 2000).

A viscosidade da suspensão de esmalte ou engobe depende de muitas variáveis: teor de sólidos, teor de componentes plásticos e teor de defloculantes e floculantes. Quanto maior o aporte de matérias-primas plásticas maior será a viscosidade. Os argilominerais, além de contribuir para este efeito, também contribuem para retardar a decantação das partículas não plásticas. Devido às características coloidais, os argilominerais são ávidos por absorver água e destacam-se por inchar-se quando ocorre este fenômeno; como consequência, se produz uma grande contração da camada aplicada (DURAN et al., 2002).

A proporção de materiais plásticos e não plásticos na composição deve ser o resultado de uma situação de equilíbrio, na qual, por um lado, é necessário ajustar a viscosidade e o poder dispersante da suspensão e, por outro lado, superar a contração de secagem para evitar defeitos superficiais (DURAN et al., 2002).

##### ***Aderência e coesão das partículas***

A aderência tem relação direta com o grau de coesão das partículas que formam a camada de recobrimento. Essa coesão é uma consequência da microestrutura desta camada, que depende da relação de partículas laminares e granulares; tipo de partículas laminares e dispersão da suspensão que influi na forma em que as partículas laminares se depositam (DURAN et al., 2002). Antes da etapa de queima, as peças esmaltadas devem suportar uma série de operações de transportes, assim como operações de decoração, limpeza e acabamento; durante a secagem, após a esmaltação e durante os primeiros estágios da queima, mudanças na curvatura também acontecem, com isso a coesão entre as camadas de esmalte e engobe deve ser suficiente para absorver as deformações que ocorrem em todos estes estágios (BORT; FENOLLOSA, 1994). Correa e De Noni Jr. (2012) demonstraram que o aumento de camada de engobe e/ou da sua plasticidade é altamente interveniente na mitigação de defeitos de fissura na superfície vidrada e que o aumento da plasticidade do esmalte e do engobe é a medida mais

eficaz para que a peça suporte os choques e vibrações ocorridos durante o processo de esmaltação.

### ***3.2.1.2 Propriedades no estado fundido***

A fundência é uma propriedade que expressa o grau de fluidez alcançado pelo corpo vítreo na temperatura de maturação, quando as partículas sólidas são dissolvidas totalmente na fase vítrea e esta desliza pelas paredes do suporte formando uma cobertura homogênea. O grau de fluidez da composição é determinado por vários aspectos como microestrutura, química, tamanho de partícula e história térmica. Os componentes da mistura de menor ponto de fusão se fundem formando uma massa vítrea com partículas das matérias-primas mais refratárias que, posteriormente, podem reagir com a dita massa fundida. À medida que aumenta a temperatura são produzidas reações eutéticas nos pontos de contato de diferentes partículas, dissolvendo pouco a pouco as partículas mais grossas. A velocidade do processo de fusão depende principalmente da viscosidade da fase líquida que vai se formando, da velocidade de difusão, da substância dissolvida, da tensão superficial entre as partículas que se dissolvem e a massa líquida fundida. Quando a dissolução é incompleta, o vidro se caracteriza pela falta de homogeneidade e pode se desenvolver opacidade (DURAN et al., 2002).

### ***3.2.1.3 Propriedades ópticas***

De acordo com o tipo de interação entre a energia radiante, a camada que recobre a base pode ter uma maior ou menor capacidade de deixar passar a radiação eletromagnética ou impedir a absorção e reflexão. O índice de refração é uma das propriedades ópticas mais importantes, a partir da qual se pode calcular o caminho óptico seguido pelo raio de luz que atravessa a camada vítrea. Para se obter recobrimentos com efeito opaco, é necessário desenvolver uma microestrutura em que haja partículas dispersas no interior de uma matriz vítrea, para permitir uma dispersão dos raios luminosos causada pela diferença entre os índices de refração. A Figura 3 demonstra de forma esquemática como funciona este fenômeno que também depende do número e tamanho das partículas da fase dispersa. O índice de refração dos vidrados oscila entre 1,50 e 1,57, os opacificantes

destacam-se por ter índices bem maiores como descrito na Tabela 1 (DURAN et al., 2002).

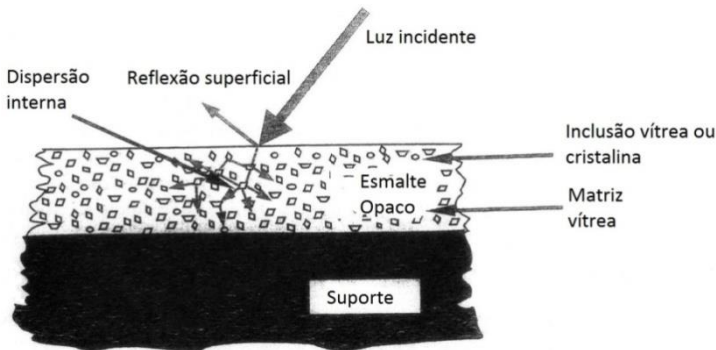
Tabela 1: Índice de refração de diversos meios opacificadores.

	I.R.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,77 – 1,76
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1,64 - 1,65
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	2,18 – 2,60
$\text{As}_2\text{O}_3$	1,87 – 2,01
$\text{SnO}_2$	2,00 – 2,09
$\text{ZrO}_2$	2,20 – 2,40
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1,92 – 2,05
$\text{CeO}_2$	2,33
$\text{TiO}_2$	2,50 -2,67
Vidro	1,50 -1,55

Fonte: DURAN et al., 2002.

A cor é o resultado das características ópticas dos vidrados e da sensibilidade do olho humano. A cor depende do comprimento de onda de luz que o ilumina, da fração do espectro absorvido por ele mesmo e da luz refletida se é opaco ou refratada se é transparente.

Figura 3: Luz dispersa em um meio vitrocristalino.



Fonte: DURAN et al., 2002.

### 3.2.2 Matérias-primas para o engobe

As matérias-primas no engobe são utilizadas com o objetivo de se obter as propriedades requeridas para o processo de aplicação e acabamento da peça cerâmica.

As argilas plásticas e os caulins são utilizados para conferir plasticidade no engobe, permitindo a sua aderência na base cerâmica (PRACIDELLI, 2008).

Como reguladores da fundência, são introduzidas as fritas e os feldspatos. A frita confere a estrutura vítrea, cujas propriedades são alteradas pelos componentes restantes. Os feldspatos mais utilizados são os sódio-potássicos. Outros materiais, que são introduzidos com outras finalidades podem alterar a fundência, como é o caso do quartzo e da alumina, os quais são introduzidos normalmente para alterar o coeficiente de dilatação e para obter efeitos mate respectivamente, porém o caráter refratário destes materiais diminui a fundência da composição. Como opacificante, o silicato de zircônio é o mais utilizado; trata-se também de um material refratário que se dissolve pouco na fase vítrea (SÁNCHEZ, 1997). Além do silicato de zircônio, a Tabela 1 mostra os índices de refração para diversos meios opacificadores em comparação com o vidro.

### 3.3 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

As argilas são materiais plásticos naturais de partículas finas (<4 µm) constituídas principalmente de filossilicatos, mas que geralmente estão associadas a outros tipos de minerais tais como feldspatos e quartzo, os quais são referidos como minerais acessórios. Argilominerais são materiais plásticos naturais ou processados sem levar em conta o critério de tamanho de partícula (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Uma argila pode ser constituída por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (SANTOS, 1992). A Tabela 2 mostra alguns tipos de argilas comumente utilizadas atualmente e os principais argilominerais constituintes destas argilas.

Tabela 2: Tipos de Argilas.

Argila	Origem	Principal argilomineral constituinte
<i>Ball clay</i>	Sedimentar	Caulinita
Bentonita	Alteração de rocha vulcânica ou autigênico	Montmorilonita
Bentonita ativada	Bentonita ativada por ácido	Montmorilonita decomposta
Argila comum	Sedimentar ou por intemperismo	Vários, geralmente illita, smectita, minerais de camada mista
<i>China clay</i>	Hidrotermal	Caulinita
Argilito ( <i>Flint clay</i> )	Sedimentar com subsequente diagênese	Caulinita
Terra fuller	Sedimentar, residual ou hidrotermal.	Montmorilonita, algumas vezes paligorskita, sepiolita
Caulim primário	Residual ou por alteração hidrotermal	Caulinita
Caulim secundário	Autigênico sedimentar	Caulinita
Argila Refratária	Autigênico sedimentar	Caulinita

Fonte: Adaptado de BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006

Quimicamente, os argilominerais são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros (COELHO; HOTZA; ROQUEIRO, 2002). Sua estrutura cristalina é formada, dependendo do tipo do argilomineral, por uma ou duas folhas de tetraedro de  $\text{SiO}_4^{-4}$ , com o silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices, unida a uma folha octaédrica com o íon  $\text{Al}^{+3}$  ( $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Mg}^{+3}$ ) ao centro e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). A união entre as camadas é feita pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio. Cada grupo de camadas, ou seja, cada lamela se une a outra por interações fracas do tipo ponte de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Estes grupos estão ligados entre si para formar folhas. O empilhamento de

uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1 (SANTOS, 1992).

O *Comité International pour l'Étude des Argiles* (CIPEA) recomenda a divisão de argilominerais em duas classes gerais: (a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelares (filossilicatos) e (b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa (SANTOS, 1992)

Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos nos dois grupos: (a) camadas 1:1 ou difórmicos; (b) camadas 2:1 ou trifórmicos. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de camadas de tetraedro  $\text{SiO}_4$  e octaedros de hidróxidos respectivamente da célula unitária. Os silicatos de estrutura fibrosa compreendem apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita (SANTOS, 1992).

A maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar (SANTOS, 1992). A Tabela 03 mostra a classificação para os filossilicatos hidratados planares conforme o tipo de camada, material entre camadas e por grupo baseado pela carga por unidade de fórmula e finalmente as espécies que se diferem pela sua composição química.

Tabela 3: Classificação de filossilicatos hidratados planares.

Tipo de camada	Material intercambiada *	Grupo	Espécies
1:1	Nenhum ou somente H <sub>2</sub> O $x \approx 0$	Serpentina-caulim	Caulinita, haloisita, lizardita
	Nenhum $x \approx 0$	Talco-pirofilita	Talco, pirofilita
	Cátions hidratados trocáveis $x \approx 0,6$ a $0,9$	Esmectita	Saponita, hectorita, montmorilonita, beidelita
2:1	Cátions hidratados trocáveis $x \approx 0,6$ a $0,9$	Vermiculita	Vermiculita
	Cátions não hidratados monovalentes $x \approx 0,85$ a $1,0$	Mica verdadeira	Moscovita, paragonita
	Cátions não hidratados mono- ou divalentes $x \approx 0,6$ a $0,85$	Mica de intercambiadas deficientes	Ilita, glauconita
	Cátions não hidratados divalentes $x \approx 1,8$ a $2,0$	Mica frágil	Margarita, clintonita, anandita
	Folha de hidróxido $x =$ variável	Clorita	Donbassita, cokeíta, chamossita
2:1	Regularmente interstratificado $x =$ variável	Variável	Corrensite

\*  $x$  é a carga da camada por unidade de fórmula.

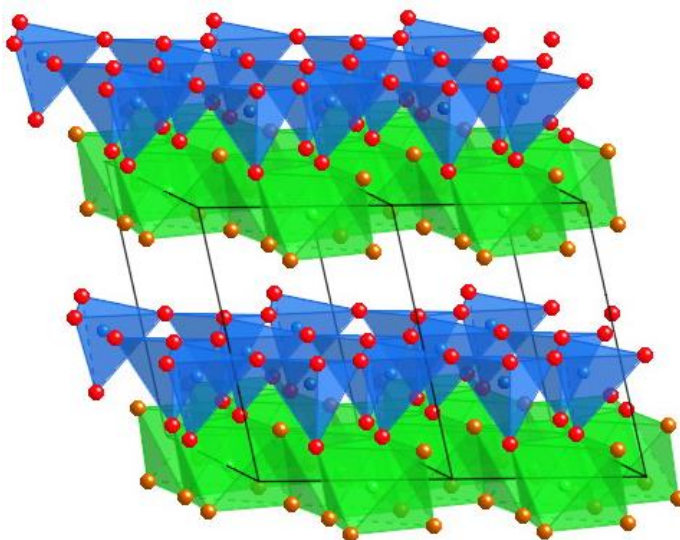
Fonte: adaptado de MARTIN et al., 1991

### 3.3.1 Caulinita

A estrutura da Caulinita é composta de folhas de silicato ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) ligadas a camadas de óxido/hidróxido de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ ) chamadas de camadas de gibsita. As camadas de silicato e gibsita são firmemente ligadas, com ligações fracas existentes somente nas camadas pares (adjacentes). As ligações fracas entre estas camadas causam a clivagem e a baixa dureza deste mineral. Fórmula Química:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; Cristalografia: Triclínico (AMETHYST GALLERIES).

A Figura 4 mostra de forma esquemática a estrutura da Caulinita.

Figura 4: Estrutura da Caulinita



(Si: azul, O: vermelho, Al: verde, grupos OH: marrom claro).

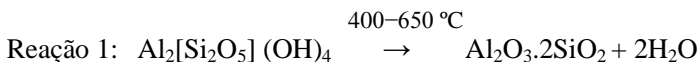
Fonte: <http://som.web.cmu.edu/structures/S096-kaolinite.html>

#### ***Comportamento térmico da Caulinita***

Segundo Brindley e Nakahira (1957), a reação térmica da caulinita pode ser dividida em quatro etapas:

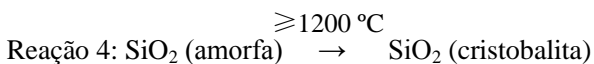
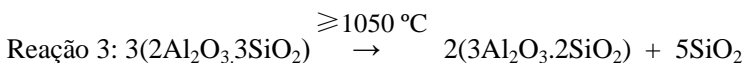
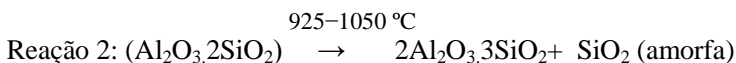
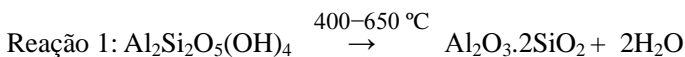
- 1- Reações de baixa temperatura até 400 °C;
- 2- Reações de temperatura intermediária, entre 400 e 650 °C;
- 3- Reações de alta temperatura, acima de 700 °C;
- 4- Reação de oxidação.

A perda de massa até 400 °C é principalmente atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvida na superfície externa das partículas da caulinita. Na faixa entre 400 e 650 °C ocorre a eliminação de moléculas de água por desidroxilação formando a metacaulinita; a reação pode ser expressa conforme reação 1 descrita abaixo (BRINLEY; NAKAHIRA, 1957):



A desidroxilação da caulinita é uma reação endotérmica e um pico endotérmico é observado na análise térmica diferencial ou na calorimetria de varredura diferencial na curva em torno de 400 a 650 °C. O comportamento na região acima de 700 °C nas curvas de ATD ou CVD apresentam um evento levemente endotérmico, seguido imediatamente de um pico exotérmico em torno de 950 a 1000 °C. Quando a temperatura é de aproximadamente 950 °C, a metacaulinita é transformada em uma estrutura espinélio mais sílica amorfa. Os grupos  $\text{SiO}_4$  são combinados com  $\text{AlO}_6$  para formar o espinélio Al-Si de baixo intervalo de ordem estrutural (GHORBEL; FOURATI; BOUAZIZ, 2008). O  $\text{SiO}_2$  liberado tende a formar vidros pela reação com óxidos metálicos na temperatura entre 950 °C e 1225 °C (SANTOS, 1992).

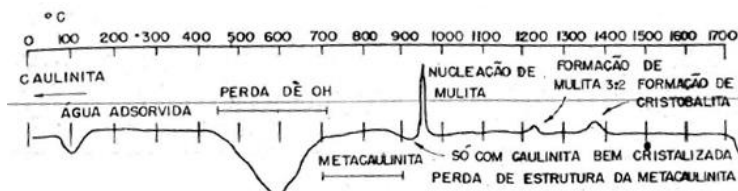
Em resumo, todo o processo do comportamento térmico da caulinita pode ser descrito pelas reações 1, 2, 3 e 4:



As reações anteriores e a temperatura em que elas ocorrem podem ser influenciadas pelo grau de desordem da estrutura da caulinita, formação do meio ambiente e a quantidade e o tipo de impurezas (CHENG; LIU; YANG; SONGJIANG; FROST, 2012).

A análise térmica diferencial da caulinita representada na Figura 5 mostra transformações térmicas que o material sofre com o aquecimento.

Figura 5: Curva de ATD esquemática da caulinita.



Fonte: SANTOS, 1992

### 3.4 ATIVAÇÃO MECÂNICA

A moagem de materiais sob tais condições, que provocam alterações efetivas na estrutura cristalina junto com a desintegração física, podem formar superfícies particularmente ativas assim como causar mudanças no comportamento físico-químico destes materiais. Na indústria este tipo de fenômeno é raramente observado, pois longos períodos de moagem seriam necessários nos tipos de moinhos que geralmente são utilizados (moinhos de martelo, moinhos de bola, dentre outros). O comportamento mecanoquímico é mais frequentemente observado quando a moagem é realizada em equipamentos que utilizam forças de impacto e fricção entre as partículas (moinhos planetários, vibratórios, oscilatórios, dentre outros). Geralmente este tipo de processo aplicado a sólidos cristalinos leva a uma perda de cristalinidade (amorfização), assim como um aumento na energia superficial e consequentemente na reatividade química (AGLIETTI; LOPEZ; PEREIRA, 1986).

O tratamento mecanoquímico tem sido aplicado para sintetizar nano partículas (YANG; TANG; QIU, 2004), reduzir a temperatura de transformação de fase (KANO et al., 2000; GONZÁLEZ; SAGARZAZU; VILLABA, 2000), reduzir a temperatura de sinterização (SÁNCHEZ; TORRES; SAITO, 2004) e promover a reatividade de partícula (WU; OSS, 1996; RYOU, 2004).

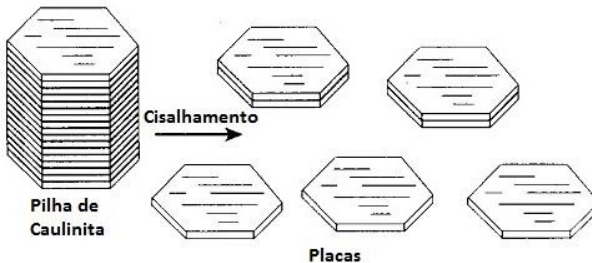
### 3.4.1 Efeitos da ativação mecânica na caulinita

A moagem de partículas de argilominerais com estrutura lamelar pode causar os seguintes efeitos (BAUDET, 1999):

- Delaminação através da fratura ao longo dos planos basais das placas;
- Quebra transversal das camadas através da fratura paralela ao eixo  $c$ , através das placas.

A delaminação consiste no deslocamento de partículas lamelares de caulinita, que se apresentam na forma de micro sanduíches (*booklets*), por atrição entre estes e as esferas de um material mais duro (CARVALHO, 1996). A Figura 6 mostra um diagrama esquemático apresentando como funciona este processo (MURRAY, 1984).

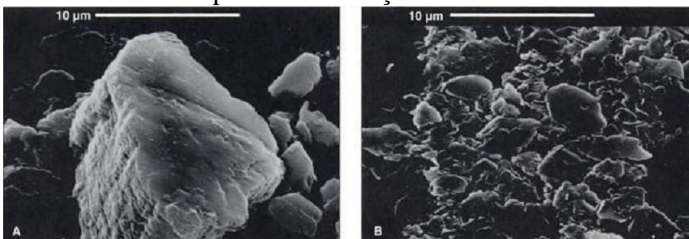
Figura 6: Representação da delaminação da caulinita.



Fonte: MURRAY, 1984.

Na Figura 7 pode-se observar, por meio das micrografias da caulinita antes e depois da moagem, o efeito de delaminação (PRUETT; PICKERING, 2006).

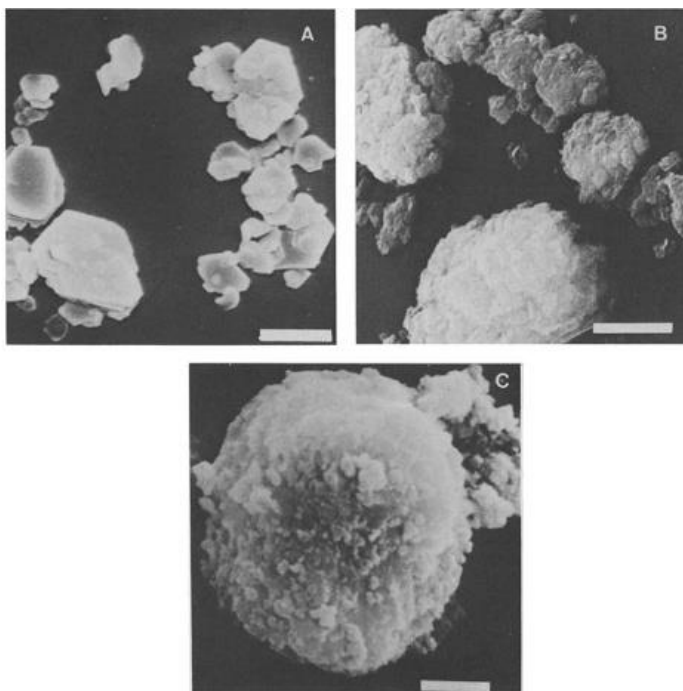
Figura 7: Micrografia MEV (A) pilhas de caulinita antes da moagem e (B) placas de caulinita após a delaminação.



Fonte: PRUETT; PICKERING, 2006.

Quando há a quebra transversal das camadas de caulinita, as partículas perdem seu formato original hexagonal e tendem à aglomeração formando partículas arredondadas. Na Figura 8 pode-se observar este efeito por meio das micrografias da caulinita com diferentes tempos de moagem em moinho oscilatório (AGLIETTI; LOPEZ; PEREIRA, 1986).

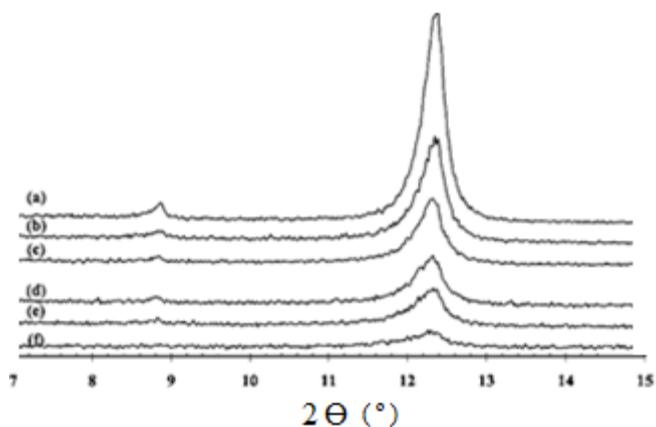
Figura 8: Micrografia da caulinita MEV: (A) sem moagem, (B) 120 s de moagem, (C) 600 s de moagem (a barra de escala é equivalente a 1  $\mu\text{m}$ ).



Fonte: AGLIETTI et al., 1986.

De acordo com o nível do tratamento mecânico, pode ser observada uma redução da cristalinidade da caulinita; a Figura 9 mostra os difratogramas de raios X de uma caulinita em diferentes períodos de moagem, onde pode ser observada a redução dos picos de difração com o aumento do tempo de moagem, causada pela redução do padrão de regularidade dos átomos responsáveis por esta difração (FROST et al., 2001).

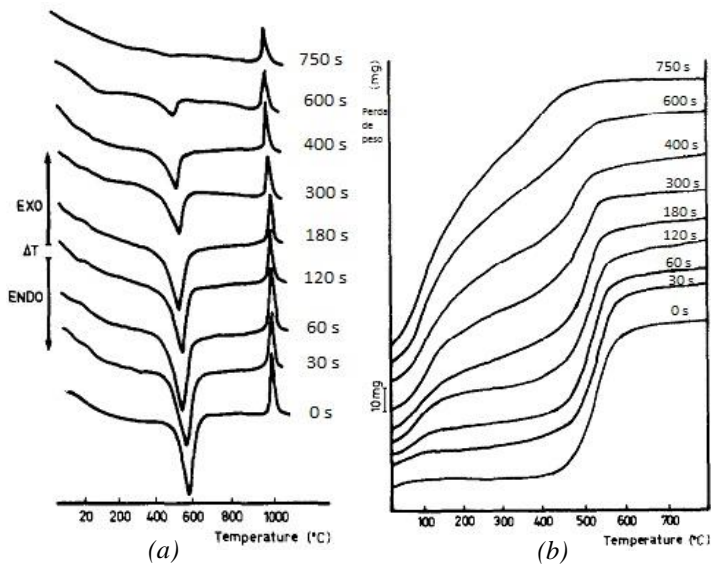
Figura 9: Difratomogramas de raios X da caulinita moída por (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, e (f) 10 h.



Fonte: FROST et al., 2001.

A destruição da estrutura da caulinita é evidenciada pela redução de área e temperatura dos picos endotérmicos e exotérmicos em uma curva de aquecimento conforme se visualiza a análise térmica diferencial da Figura 10a com amostras de caulinita de diversos tempos de moagem. A linha base dos diagramas aumenta na direção endotérmica para tempos maiores de tratamento mecânico. Este fato leva a crer que há absorção de calor a temperaturas abaixo do pico endotérmico, devido à perda de hidroxilas de estruturas onde o estado energético não é tão bem definido quanto na amostra original. A Figura 10b confirma o mesmo efeito por meio da análise termogravimétrica (AGLIETTI; LOPEZ; PEREIRA, 1986).

Figura 10: Evolução do diagrama ATD/TG em função do tempo de tratamento mecânico.



Fonte: AGLIETTI et al., 1986.

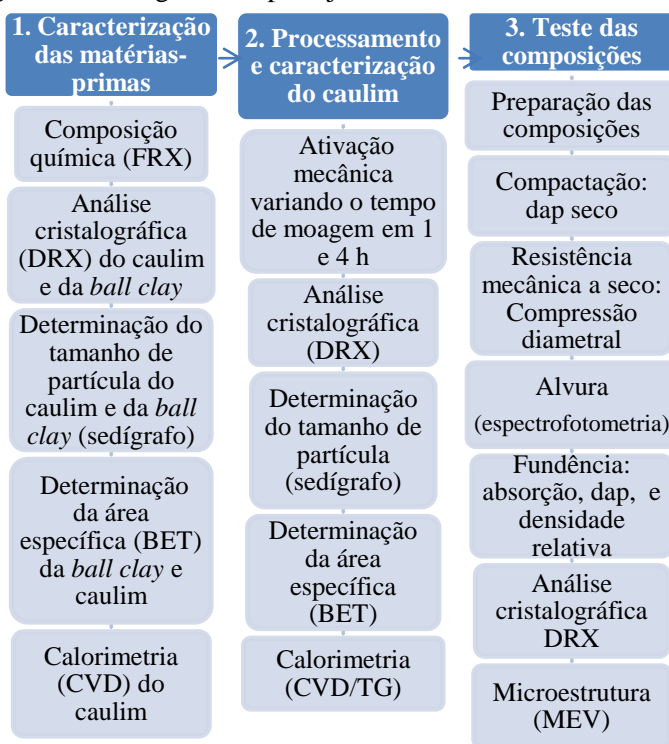


## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 ESTRUTURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste estudo foi efetuado em três etapas: (a) seleção e caracterização das matérias-primas a serem utilizadas nas composições; (b) ativação mecânica do caulim e determinação das características e propriedades após o processamento; e (c) avaliação do desempenho do caulim com e sem processamento na composição do engobe, substituindo a argila *ball clay*. A Figura 11 ilustra o fluxograma das etapas e os ensaios que foram realizados em cada uma delas.

Figura 11: Fluxograma do planejamento do estudo.



Fonte: O Autor

## 4.2 PLANEJAMENTO DAS MISTURAS

A Tabela 4 mostra as composições testadas. A fórmula de referência (F.REF) é um engobe típico utilizado para a produção de revestimento poroso para parede (Monoporosa). A fórmula F.15C.0AT difere-se da referência pela substituição total da argila *ball clay* pelo caulim sem a ativação, e as fórmulas F.15C.1AT e F.15C.4AT mantêm esta substituição porém utilizando caulim ativado com 1 e 4 h de moagem respectivamente.

Tabela 4: Formulações dos engobes a serem testados.

Matéria-prima	F.REF	F.15C.0AT	F.15C.1AT	F.15C.4AT
Frita	35	35	35	35
Quartzo	25	25	25	25
Feldspato	15	15	15	15
Silicato de zircônio	5	5	5	5
Alumina	5	5	5	5
Argila <i>Ball Clay</i>	10	-	-	-
Caulim a 0 h	5	15	-	-
Caulim a 1 h	-	-	15	-
Caulim a 4 h	-	-	-	15

Fonte: O autor

## 4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas nas composições de engobe foram caracterizadas quanto à composição química por fluorescência de raios X (Philips PW 2400).

Para identificar as fases que foram substituídas na composição, foi realizado o ensaio de difração de raios X (Shimadzu, XRD 6000) dos argilominerais (caulim e argila *ball clay*). Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $=1,5418 \text{ \AA}$ ),

voltagem do tubo de 30 kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre  $3^\circ$  e  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), velocidade 0,02  $^\circ/s$ .

Foi determinado a área de superfície específica segundo método BET (Micromeritics, ASAP 2020) e o tamanho de partícula da argila *ball clay* e do caulim pelo método do sedígrafo (Sedigraph 5000d).

O comportamento térmico do Caulim sem ativação foi avaliado pelo ensaio de DSC/TG (DSC/TG TA Instruments SDT Q 600) com taxa de aquecimento de 10  $^\circ C/min$  em um intervalo de 25 a 1200  $^\circ C$  em atmosfera de ar sintético.

#### 4.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

A ativação mecânica se deu por meio de moagem a úmido (100 g de caulim para 100 g de água) em moinho de volume de 500 ml, tipo planetário de alta energia por períodos de 1 e 4 h, utilizando uma carga moedora de 650 g composta por esferas de zircônia de 0,3 mm. Para promover a defloculação da suspensão foi utilizado 0,5% de tripolifosfato de sódio sobre a carga no início da moagem e mais 0,15% a cada 30 min de moagem. A velocidade de rotação do moinho utilizada foi de 500 rpm e com parada programada para resfriamento de 10 min a cada 10 min de moagem.

Após a moagem, o pó resultante de cada intervalo de moagem foi caracterizado com: distribuição de tamanho de partícula (sedígrafo), área de superfície específica segundo método BET, difratometria de raios X (DRX) com refinamento Rietveld para determinação do grau de cristalinidade, calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria (DSC/TG).

#### 4.5 TESTE DAS COMPOSIÇÕES DE ENGOBE

Com o objetivo de minimizar as diferenças do modo de moagem dos engobes em escala industrial para a escala de laboratório, as matérias-primas não plásticas e de maior dureza foram moídas separadamente dos materiais plásticos. A moagem das matérias-primas foi realizada em moinho planetário com volume de 300 ml com 250 g bolas de porcelana de alta densidade de 12 mm de diâmetro, e 200 g de material seco com 200 g de água em uma rotação de 300 rpm. Todas as matérias-primas foram moídas até resíduo zero na malha 44  $\mu m$ . A mistura final das matérias-primas, conforme a porção de cada

composição, foi feita via úmida (50% de sólidos) homogeneizando em moinho planetário por 5 min, de 300 ml, rotação de 300 rpm com carga de material seco de 100 g e 250 g de bolas de porcelana de 12 mm.

As composições foram secas em estufa a 110 °C até que a umidade fosse totalmente retirada. As amostras secas de cada composição foram desaglomeradas em malha com abertura de 125 µm e adicionado umidade (6% da massa) e novamente desaglomeradas em malha com abertura de 590 µm. Foram prensados corpos cilíndricos com pressão de 45 MPa e realizados os testes de densidade aparente a seco por empuxo de mercúrio. Dos corpos de prova prensados e secos, 5 de cada composição foram submetidos ao ensaio de compressão diametral segundo a norma ASTM C496/C496M-11 em um máquina universal de ensaios (Emic DL10000). Neste tipo de ensaio mecânico a fratura ocorre por tração a partir do centro da amostra. O resultado do ensaio obtido é a resistência à tração e é um indicativo do estado de coesão entre as partículas. Os corpos-de-prova foram queimados em mufla de laboratório nas temperaturas de 1130, 1150, 1170 e 1190 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C/min até 500 °C e de 20 °C/min de 500 °C até a temperatura máxima onde existiu um patamar de 5 min e na sequência iniciado o resfriamento com taxa 50 °C/min.

Os corpos de prova queimados foram submetidos ao ensaio de espectrofotometria para obter o valor de coordenada L com o objetivo de avaliar a alvura de cada engobe (preto L=0, branco L=100). Foram realizados os testes de densidade aparente após a queima por empuxo de mercúrio, absorção de água por imersão em água em um período de 24 h. Parte dos corpos de prova queimados na temperatura de 1130 °C foram desintegrados com auxílio de almofariz e pistilo até serem passantes na malha 75 µm. As amostras desintegradas foram encaminhadas para o ensaio de picnometria de gás hélio (Quantachrome Ultramic 1200e) para a determinação da densidade real, e para o ensaio de DRX para a análise cristalográfica.

Para a análise da microestrutura, a seção transversal dos corpos de prova queimados na temperatura de 1130 °C foi analisada em microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de cada seção foi polida com pasta de alumina 1 µm e atacada com ácido fluorídrico com concentração de 1% por 5 min. Após ataque, as amostras foram recobertas com ouro. O equipamento utilizado para o estudo das superfícies foi o Zeiss EVO MA10.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi obtida a composição química das matérias-primas utilizadas nas composições de engobe conforme mostra a tabela 05. A composição química do caulim possui um maior percentual de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e um menor percentual de óxidos cromóforos e fundentes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) em comparação com a argila *ball clay*. A frita apresenta um alto percentual de  $\text{CaO}$ . A composição química do feldspato é típica a de um feldspato potássico pelo alto percentual de  $\text{K}_2\text{O}$ . As demais matérias-primas apresentaram composição química de acordo com o esperado de acordo com a sua denominação.

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Tabela 5: Composição química das matérias-primas utilizadas nas composições de engobe.

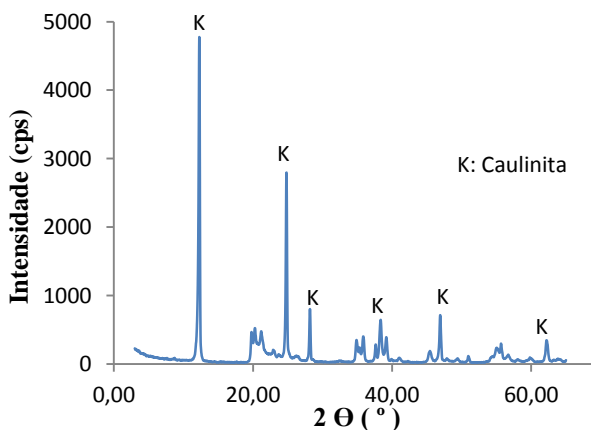
<b>Elemento</b>	Argila <i>ball clay</i>	Caulim	Frita	Quartzo	Feldspato	Silicato de zircônio	Alumina
SiO <sub>2</sub>	62,5	45,4	57,1	98,6	66,2	32,4	2,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	39,4	5,1	1	18,8	1,9	94,8
TiO <sub>2</sub>	1,3	0,4	0,1	0	0	0,2	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	0,6	0,1	0	0,1	0,1	0
CaO	0,1	0,1	10,5	0	0,2	0,1	0,1
MgO	0,3	0	2,5	0,1	0	0,1	0
K <sub>2</sub> O	2,3	0,1	1,6	0,1	10,7	0,1	0
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,1	3,7	0	3,9	0,1	0,4
MnO	0	0	0	0	0	0,1	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0	0,1	0	0,1	0,2	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			8,9				
ZnO			0				
ZrO <sub>2</sub>			10,3			64,3	
P.F.	7,1	13,9	0	0,2		0,4	2,2

Fonte: O autor

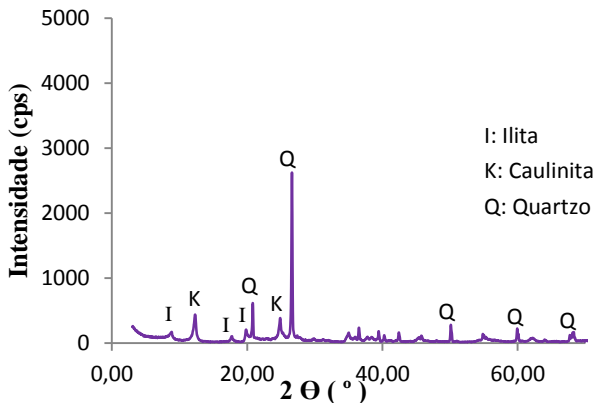
### 5.1.1 Análise Cristalográfica

Na Figura 12 e 13 pode-se observar a difratometria de raios X do Caulim e da Argila *Ball clay* respectivamente. Para o caulim foi identificada somente a fase caulinita e para a argila *ball clay* foram identificadas as fases illita, caulinita e quartzo. Por este ensaio verifica-se a maior pureza do caulim em comparação com a argila *Ball clay*. A fase caulinita presente na argila *ball clay* apresenta um pico de baixa intensidade no difratograma, o que esta associado à baixa cristalinidade desta fase na argila *ball clay*.

Figura 12: Difratoimetria de raios X do caulim.



Fonte: O autor

Figura 13: Difratometria de raios X da argila *ball clay*.

Fonte: O autor

Com os resultados de composição química e DRX foi possível realizar a análise racional do caulim e da argila conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Análise racional do caulim e da argila *ball clay*.

<b>Mineral</b>	<b>Caulim (%)</b>	<b>Argila <i>ball clay</i> (%)</b>
Caulinita	97	44
Ilita/Muscovita	-	20
Quartzo	-	32
Outros	3	4

Fonte: O autor

Através do ensaio de DRX não foi possível diferenciar o teor de ilita e muscovita. Dessa forma a fração apresentada corresponde a uma soma dos dois componentes.

### 5.1.2 Área de superfície específica e tamanho de partícula

A Tabela 7 mostra os resultados de área específica e tamanho de partícula para o caulim e a argila *ball clay* e na Figura 14, a curva de

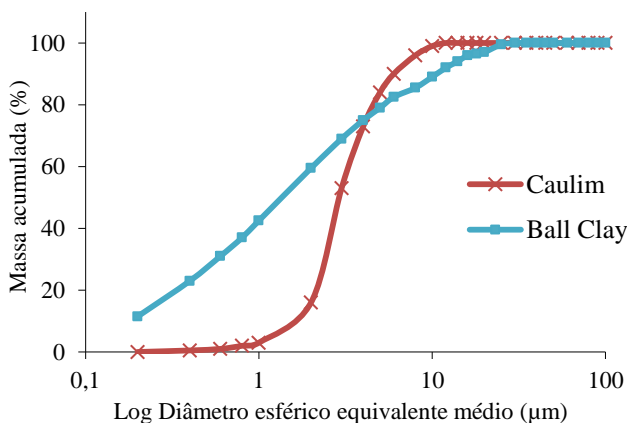
distribuição de tamanho de partícula para estes dois materiais. Observa-se que a argila *ball clay* possui menor tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos é mais ampla para este material do que no caulim. A área de superfície específica da argila *ball clay* é três vezes maior do que no caulim.

Tabela 7: Tamanho de partícula e área de superfície específica.

		Caulim	Argila <i>ball clay</i>
Tamanho de Partícula	D <sub>50</sub>	2,9 $\mu\text{m}$	1,4 $\mu\text{m}$
	< 10 $\mu\text{m}$	99%	89%
	< 1 $\mu\text{m}$	3%	42%
Área de superfície específica – ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		4,6 $\pm$ 0,1	14,9 $\pm$ 0,1

Fonte: O autor

Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula acumulada.



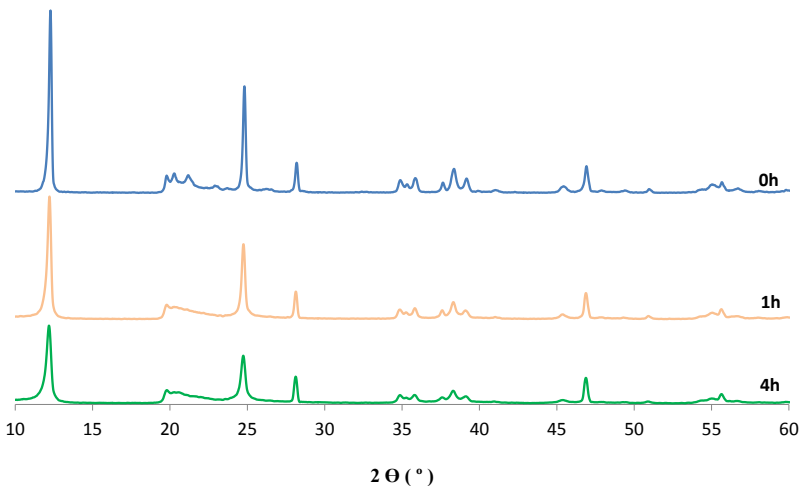
Fonte: O autor

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM PROCESSADO

### 5.2.1 Análise cristalográfica

A Figura 15 mostra o difratograma de raios X do caulim sem ativação e ativado com 1 e 4 h de moagem. Analisando estas curvas nota-se uma redução na intensidade dos picos à medida que aumenta o tempo de moagem para a ativação, constatando-se uma perda da estrutura da caulinita. Na Tabela 8 está relacionado o grau de cristalinidade de acordo como o tempo de moagem, onde se observa uma amorfização crescente com o aumento da moagem, porém, de maneira mais intensa na primeira h de moagem e mais amena de 1 h para 4 h.

Figura 15: Difratogramas de raios X do caulim em diferentes tempos de moagem.



Fonte: O autor

Tabela 8: Cristalinidade em tempos de moagem diferentes utilizando refinamento Rietveld.

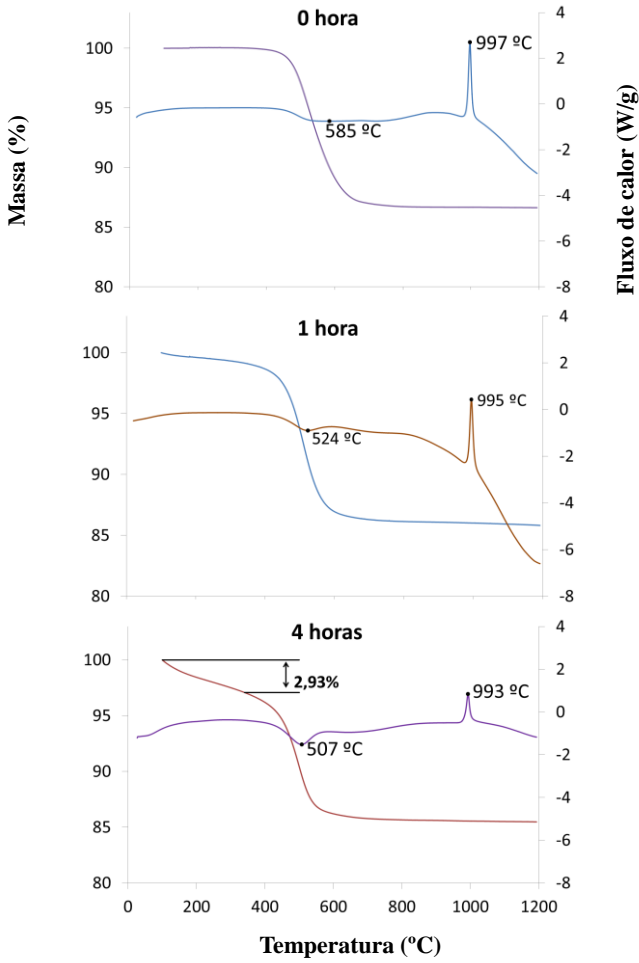
Tempo de Moagem	Cristalinidade da Caulinita (%)
0 h	87
1 h	48
4 h	34

Fonte: O autor

### 5.2.2 Calorimetria

A Figura 16 mostra a perda de massa e o fluxo de calor com o aumento de temperatura para os caulins com e sem ativação. O DSC e TG das amostras de caulim em diferentes tempos de moagem mostra a alteração do comportamento térmico conforme o aumento da ativação mecânica. Pela análise dos gráficos DSC/TG pode-se observar que houve antecipação na reação endotérmica oriunda da desidroxilação da caulinita. Segundo Frost et al. (2001), a antecipação desta reação é ocasionada pela quebra das ligações de hidrogênio entre as camadas adjacentes da caulinita na ativação. Também houve redução da intensidade do pico exotérmico de nucleação de mulita, à medida que houve aumento do tempo de moagem.

Figura 16: DSC/TG do Caulim em diferentes tempos de moagem.



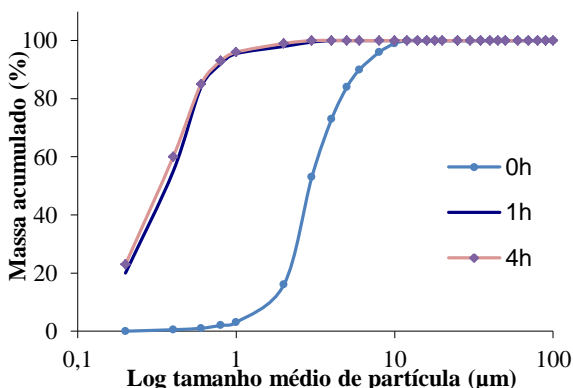
Fonte: O autor

### 5.2.3 Tamanho de partícula e área específica

A Figura 17 mostra a distribuição do tamanho de partícula do caulim com e sem ativação. De acordo com o gráfico, é possível observar que a moagem de alta energia causou uma alteração significativa na distribuição do tamanho de partícula em relação ao caulim sem moagem. Os caulins ativados apresentaram uma distribuição de tamanho de partícula quase que na sua totalidade submicrométrica, enquanto que o caulim sem ativação possui esta distribuição na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , diferenciando também da argila *ball clay* que possui 42,5% de partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ .

A Tabela 9 mostra os valores de tamanho de partícula e área de superfície específica para os caulins com e sem ativação. Com 1 h de moagem o caulim superou o valor de BET da argila *ball clay* obtendo o valor de 25  $\text{m}^2/\text{g}$  contra 14,9  $\text{m}^2/\text{g}$  da *ball clay*. A faixa de tamanho de partícula das amostras moídas com tempo de 1 e 4 h ficaram semelhantes, diferenciando apenas no acumulado até 0,4  $\mu\text{m}$ , onde o caulim com 4 h de moagem apresentou 60% do percentual acumulado de tamanho de partícula contra 55% para o caulim de 1 h. Para estes dois casos o ensaio de BET permitiu identificar de maneira mais eficiente a diferença entre as duas amostras. A área de superfície específica para o caulim de 1 h foi de 25  $\text{m}^2/\text{g}$  enquanto o caulim de 4 h de moagem apresentou o valor de 46,1  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Figura 17: Distribuição de tamanho de partícula acumulada do Caulim em diferentes tempos de moagem.



Fonte: O autor

Tabela 9: Tamanho de partícula e área de superfície específica.

Tempo de Moagem (h)		0	1	4
Tamanho de Partícula	D <sub>50</sub>	2,9	0,37	0,33
	< 10 µm	99%	100%	100%
	< 1 µm	3%	96%	96%
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	< 0,4 µm	0,5%	55%	60%
		4,6 ± 0,1	0,3	46,1 ± 0,7

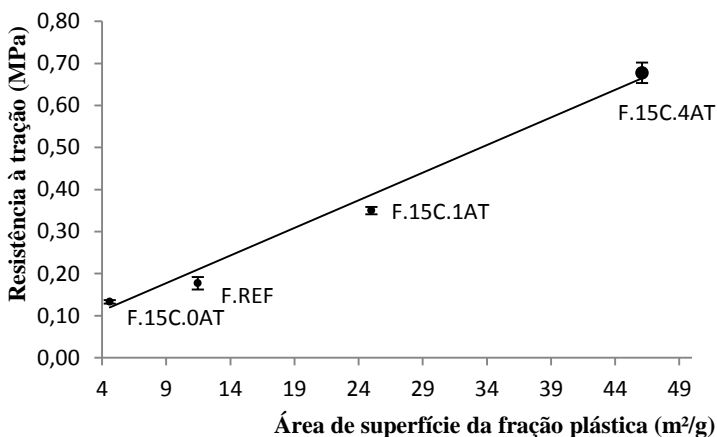
Fonte: O autor

### 5.3 RESULTADOS DAS COMPOSIÇÕES DE ENGOBE

#### 5.3.1 Resistência à tração e densidade aparente dos corpos de prova secos

A Figura 18 mostra graficamente a relação entre resistência mecânica à tração por compressão diametral a seco e área de superfície específica. Observa-se que o aumento da área superficial da fração plástica da composição provoca o aumento da resistência a seco de forma significativa conforme comprovado pela análise estatística descrita na Tabela 10. A resistência da fórmula referência (F.REF) que utiliza a argila *ball clay* está bem alinhada com o comportamento estimado para o caulim ativado e o melhor desempenho desta propriedade para as fórmulas com caulim ativado (F.15C.1AT e F.15C.4AT) está diretamente relacionado com o fato de se ter obtido, através da ativação mecânica, maior área de superfície específica.

Figura 18: Resistência à tração por compressão diametral a seco com o aumento da área de superfície da fração plástica das composições.



Fonte: O autor

Tabela 10: Análise estatística para o teste de resistência a seco das composições com caulim.

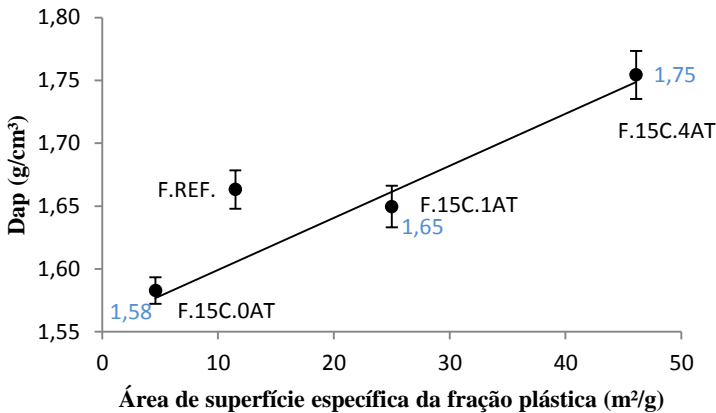
	R <sup>2</sup>	0,99
	Observações	15
	F	1236
Coeficientes	Interseção	0,060
	Área de superfície específica	0,013
Valor – p	Interseção	0,000
	Área de superfície específica	0,000

Fonte: O autor

O gráfico da Figura 19 mostra o comportamento da densidade aparente com o aumento da superfície específica da fração plástica. A substituição da argila pelo caulim causa uma redução na densidade aparente (Dap), porém o aumento do valor de área específica

conseguido pela ativação mecânica fez aumentar o valor de Dap de forma linear.

Figura 19: Densidade aparente a Seco com o aumento da área de superfície da fração plástica das composições.



Fonte: O autor

Tabela 11: Análise estatística para o teste de densidade aparente a seco das composições com caulim.

R <sup>2</sup>		0,94
Observações		27
F		422,65
Coeficientes	Interseção	1,5578
	Área de superfície específica	0,0041
Valor – p	Interseção	0,000
	Área de superfície específica	0,000

Fonte: O autor

### 5.3.2 Fundência

Na Tabela 12 são mostrados os valores de absorção de água dos engobes nas temperaturas testadas. De acordo com a análise de variância da Tabela 13 estes valores não tiveram significância para faixa de trabalho que se pretendia analisar.

Tabela 12: Absorção de água dos engobes.

Engobe	Temperatura (°C)			
	1110	1130	1150	1170
F.REF.	0,05	0,03	0,10	0,07
F.15C.0AT	0,21	0,05	0,05	0,04
F.15C.1AT	0,14	0,06	0,04	0,04
F.15C.4AT	0,15	0,08	0,03	0,02

Fonte: O autor

Tabela 13: Análise de Variância para o teste de Absorção de água de 1130 a 1170 °C.

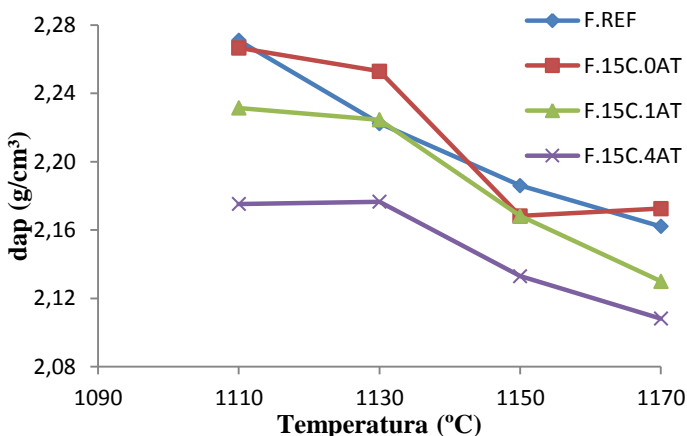
Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F	p
Interseção	0,0934	1	0,09344	168,94	0,0000
Engobe	0,0027	3	0,00092	1,66	0,195
Temperatura	0,0016	2	0,00078	1,41	0,258
Erro	0,017	30	0,00055		

Fonte: O autor

O gráfico da Figura 20 mostra a evolução da densidade aparente após a queima para todos os engobes com o aumento de temperatura. Como os resultados de absorção ficaram próximos de zero para todas as temperaturas e a densidade diminui com o aumento de temperatura conclui-se que todas as composições estiveram sob um regime de expansão pelo aumento da porosidade fechada na faixa de temperatura testada. Esse efeito é mais intenso para as composições mais fundentes

já que a baixa fluidez da fase líquida na temperatura de maturação facilita a expansão dos gases no interior dos poros. Esse fenômeno de dilatação por expansão dos gases resultando em uma força contrária a retração por densificação é também relatado no estudo de Munoz et al. (2002). Para o engobe com caulim com 4 h esta expansão foi maior resultando em uma menor Dap após a queima.

Figura 20: Densidade aparente após a queima com o aumento de temperatura dos engobes testados.



Fonte: O autor

De acordo com os resultados de densidade da Tabela 14 pode se notar que a ativação do caulim provocou o aumento de porosidade em comparação com o caulim não ativado. Em termos de poros a estrutura da composição com caulim de 1 h e a da referência ficaram similares.

Tabela 14: Densidade dos engobes.

Engobe	Densidade real (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)	Densidade relativa
F.REF	2,60	2,22	0,85
F.15C.0AT	2,60	2,25	0,87
F.15C.1AT	2,62	2,22	0,85
F.15C.4AT	2,61	2,18	0,84

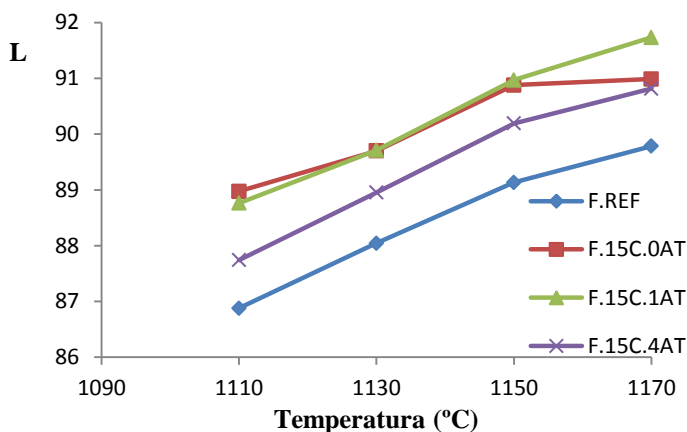
Fonte: O autor

### 5.3.3 Alvura

No gráfico da Figura 21 estão traçados os valores de coordenada L para os engobes nas temperaturas testadas. O fato de a argila *ball clay* possuir em sua composição química maior quantidade de óxidos cromóforos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , em relação ao caulim, a substituição da argila *ball clay* pelo caulim possibilitou o aumento da alvura devido o aumento no valor de coordenada L.

A utilização no engobe de caulim ativado com 1 h de moagem não altera a brancura em relação à utilização do caulim não ativado, porém utilizando caulim ativado com 4 h de moagem a brancura diminui, porém ainda é maior em comparação com o engobe de referência com argila *ball clay*.

Figura 21: Evolução da coordenada L com o aumento de temperatura dos engobes testados.



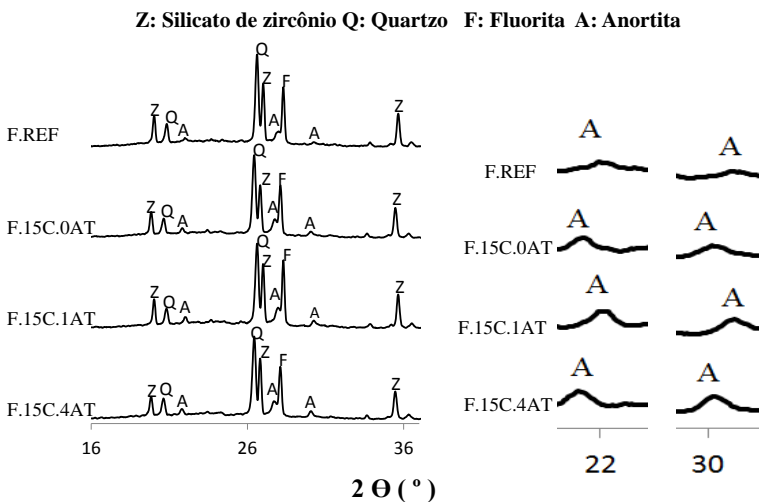
Fonte: O autor

### 5.3.4 Análise Cristalográfica

Os resultados de DRX com padrão interno de fluorita dos engobes queimados a 1130 °C mostrados na Figura 22 permitiram

identificar as fases de silicato de zircônio, quartzo e anortita. A anortita é uma fase formada durante a queima e é proveniente da reação do óxido de cálcio presente na frita com as demais matérias-primas do engobe. O pico no DRX para anortita é mais intenso nos engobes com caulim do que nos engobes com a argila *ball clay*, o que se leva a concluir que há uma maior formação de fases cristalinas nos engobes que utilizam caulim.

Figura 22: Difratogramas de raios X dos engobes queimados a 1130 °C.



Fonte: O autor

### 5.3.5 Análise da microestrutura

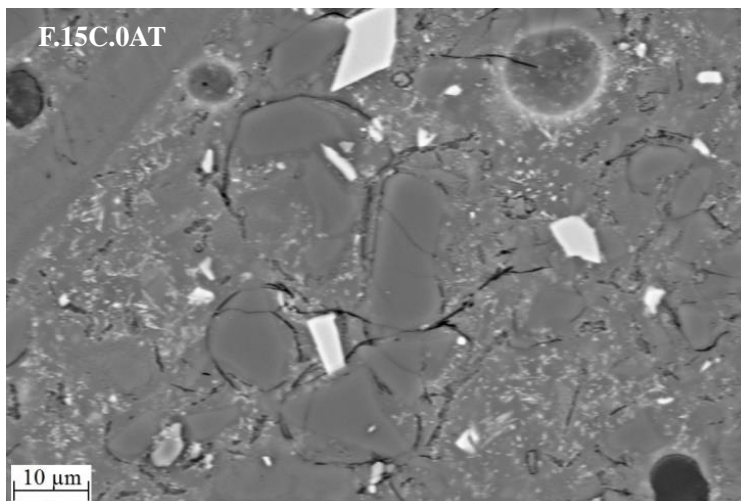
As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram as micrografias dos engobes queimados a 1130°C. Os elementos microestruturais observados são uma matriz vítrea, partículas de silicato de zircônio, quartzo, anortita e poros.

Figura 23: Micrografia engobe F.REF.



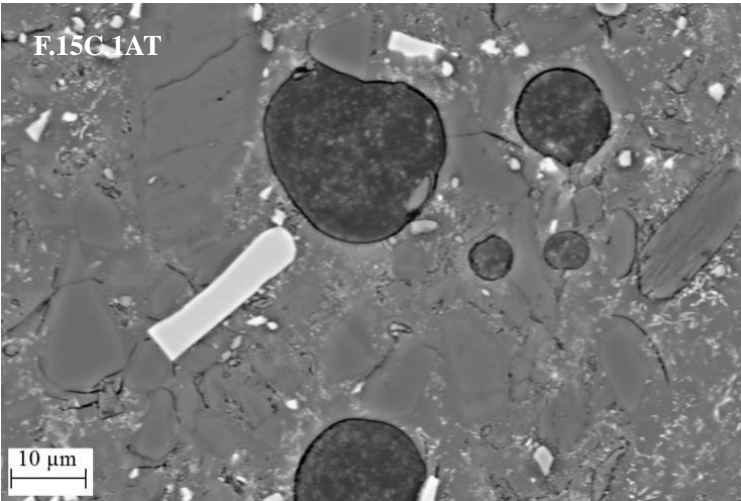
Fonte: O autor

Figura 24: Micrografia engobe F.15C.0AT.



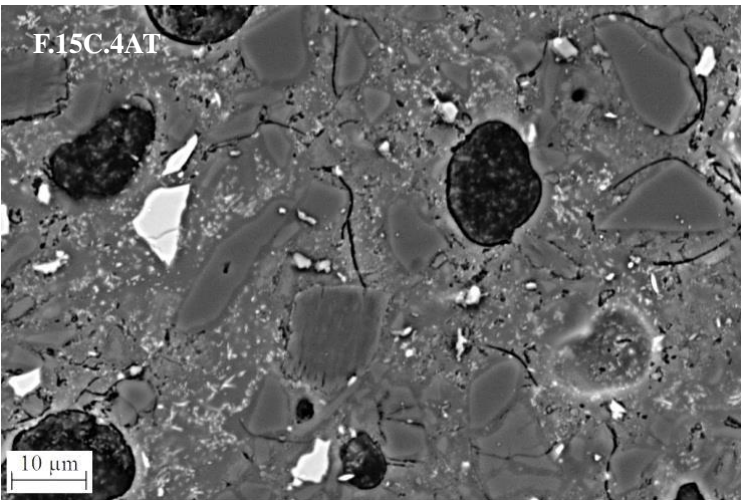
Fonte: O autor

Figura 25: Micrografia do engobe F.15C.1AT.



Fonte: O autor

Figura 26: Micrografia do engobe F.15C.4AT.



Fonte: O autor

Todas as fases identificadas no DRX foram localizadas nas imagens. Os poros são bem arredondados, o que segundo a literatura é resultado da expansão térmica dos gases voláteis durante a queima (MUNOZ et al., 2002). Fissuras ao redor das partículas de quartzo foram incidentes como se esperava pela literatura consultada (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004).

As partículas mais claras são de silicato de zircônio ao passo que as partículas mais finas claras correspondem a anortita. As partículas grandes escuras são quartzo e os poros são buracos escuros com regiões de borda branca. A Tabela 15 mostra a composição química semi quantitativa pontual das fases encontradas nas micrografias. Os resultados obtidos com as imagens são compatíveis com o observado no DRX.

Tabela 15: Análise pontual das fases encontradas nas micrografias.

Elementos	Anortita	Zirconita	Quartzo	Matriz
O	48,5	36,5	53,2	49,8
Si	21,1	16,6	45,6	33,0
Al	24,5	2,0	1,2	10,7
Ca	4,9	1,4		4,1
Mg	1,0			0,8
Na				1,6
Zr		43,4		

Fonte: O autor

Referente a anortita, observa-se um contraste ligeiramente mais intenso para as composições com caulim em comparação com a composição de referência. O DRX indica que esta fase é melhor cristalizada para as composições com caulim.

Para o engobe com caulim de 4 h observa-se ainda a formação de poros secundários de pequenas dimensões, o que justifica a menor densidade aparente e maior fundência desta composição.



## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo foi constatado as diferenças entre os materiais caulim e argila *ball clay*. O caulim é formado basicamente de caulinita enquanto que a argila *ball clay* possui uma composição caulínica-ilítica mais quartzo. Em comparação com o caulim, a argila *ball clay* possui uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla, com 42% da amostra abaixo de 1  $\mu\text{m}$ . Enquanto o caulim possui uma distribuição de tamanho de partícula mais concentrada e com 97% da amostra acima de 1 $\mu\text{m}$ . A diferença entre os dois materiais também foi notada pela medição de área de superfície específica: 4,6  $\text{m}^2/\text{g}$  para o caulim e 14,9  $\text{m}^2/\text{g}$  para a argila *ball clay*.

A moagem de alta energia com esferas de zircônia possibilitou a obtenção de caulim ativado em dois níveis diferentes através da moagem com tempo de 1 e 4 h. A caracterização destas amostras confirma a diferença no nível de ativação para cada tempo de moagem.

A caracterização dos caulins demonstrou a alteração da estrutura provocada pela ativação mecânica. Isto ficou evidente pela mudança no comportamento térmico com a antecipação das reações de desidroxilação e a redução da intensidade do pico endotérmico para os caulins ativados. A ativação mecânica também provocou a mudança no tamanho de partícula e área específica do caulim de maneira a ficar mais fino e com maior área de superfície específica do que a argila *ball clay*.

O caulim sem ativação, substituindo a argila *ball clay* prejudica a densidade aparente e a resistência a seco, quando ativado a sua área de superfície aumenta e é possível aumentar a densidade da composição de forma a obter um melhor desempenho mecânico. A substituição da argila *ball clay* por caulim ativado pode obter a mesma  $\text{dap}$  de referência, porém com uma resistência maior, indicando que a energia de ligação entre as partículas é maior na composição com caulim ativado.

As composições mais fundentes foram aquelas que experimentaram uma maior expansão térmica pelo o aumento de porosidade fechada facilitada pela baixa fluidez da fase líquida na faixa de temperatura estudada. A substituição da argila *ball clay* por caulim não ativado deixa a composição mais refratária. A ativação mecânica

deste caulim até 1 h de moagem torna a sinterização no mesmo nível da composição de referência. Utilizando caulim com 4 h de ativação o engobe se tornou ainda mais fundente.

Outro ganho de propriedade do engobe utilizando caulim em vez de argila *ball clay* é o aumento do valor de coordenada L, deixando o engobe mais branco. Isso porque o caulim possui uma composição química de maior pureza e com menor quantidade de óxidos cromóforos, porém a composição utilizando o caulim com ativação de 4 h demonstrou alterar as propriedades ópticas em relação ao caulim com menos tempo de ativação.

A microestrutura do engobe utilizando somente caulim como fração plástica colaborou para uma maior formação de fase cristalina de (anortita) o que pode colaborar para opacidade do engobe.

A utilização do caulim ativado em substituição a argila *ball clay* é viável quando analisada as propriedades de fundência e coesão das partículas do engobe conseguida pela maior área de superfície específica do caulim ativado.

## REFERÊNCIAS

- AMETHYST GALLERIES, *The mineral kaolinite*. Acesso em 21 de maio de 2013, disponível em:  
<http://www.galleries.com/Kaolinite>
- ANFACER. *História da Cerâmica*. Acesso em 01 de Outubro de 2013, disponível em:  
<http://www.anfacer.org.br/site/default.aspx?idConteudo=157&n=História-da-Cerâmica>
- AGLIETTI, E.; LOPEZ, J.; PEREIRA, E. (1986). Mecanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and phycochemical aspects. *International Journal of Mineral Processing*, 16, 125-133.
- Asociación de Técnicos Ceramicos. (1990). *Teccnologia de la fabricación de azulejos*. Castellón: IMPIVA.
- ASTM C496/C496M-11. (s.d.). Acesso em 15 de Maio de 2014, disponível em [www.astm.org](http://www.astm.org).
- BARBA, A. (2002). *Matérias-primas para a frabricación de soportes de baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica.
- BAUDET, G.; PERROTEL, V.; SERON, A.; STELLATELLI, M. (1999). Two dimensions comminution of kaolinite clay particles. *Powder Technology*, 125-134.
- BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G. (2006). *Handbook of clay science*. Amsterdam: Elsevier.
- BORT, J.; FENOLLOSA, J. (1994). Estudio de adherencia en crudo de capas de esmalte. *QUALICER*, pp. 89-104.
- BRAGANÇA, S.; BERGMANN, C. (2004). Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas. *Cerâmica*, 145-155.

- BRINLEY, G.; NAKAHIRA, M. (1957). Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. *J.Am.Ceram.Soc.*, 346-350.
- CABRAL JUNIOR, M.; SERRA, N. (2006). *Bases para implantação de um Pólo Mineiro-Cerâmico no Estado da Bahia*. Salvador, BA, Brasil: CBPM.
- CABRAL JUNIOR, M.; BOSCHI, A.; MOTTA, J.; TANNO, L.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. (2010). Panorama e perspectivas da indústria de revestimentos cerâmicos no Brasil. *Cerâmica Industrial*, 7-18.
- CALLISTER, W. (2002). *Ciência e engenharia de materiais, uma introdução* (5ª ed.). LTC.
- CARTER, C.; NORTON, M. (2007). *Ceramic Materials, science and engineering*. New York: Springer.
- CARVALHO, E. (1996). Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação. *Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais*. COPPE/UFRJ.
- CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; SONGJIANG, M.; FROST, R. (2012). The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, 545, 1-13.
- COELHO, C.; HOTZA, D.; ROQUEIRO, N. (2002). Phases quantification of ceramic raw materials. *VII Congreso Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Ceramico*. Castellón.
- DA ROSA, C.; DE NONI JR, A. (Maio/Junho de 2012). Estudos dos fatores intervenientes na redução de defeitos de fissura em superfícies esmaltadas. *Cerâmica Industrial*, 17 (3).
- DAL BÓ, M.; MELCHIADES, F.; BOSCHI, A.; HOTZA, D. (2007). Desenvolvimento de uma Metodologia para o Acompanhamento da Evolução do Amadurecimento de Engobes Durante a Queima. *Cerâmica Industrial*, 22-27.

- DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. (2013). *The structure of materials*. (C. U. Press, Editor) Acceso em 16 de Março de 2014, disponível em <http://som.web.cmu.edu/structures/S096-kaolinite.html>:
- DING, S.; ZHANG, L.; REN, X.; XU, B.; ZHANG, H.; MA, F. (2012). The characteristics of e mechanical grinding on kaolinite structure and thermal behavior. *International Conference on Future Energy* (pp. 1237-1240). Elsevier.
- DURAN, A.; HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, A. P. N. de; BERNARDIN, A. M., (2002). *Introducción a los esmaltes cerámicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica s.l.
- FROST, L.; MAKÓ, E.; KRISTÓF, J.; ERZSÉBET, H.; KLOPROGGE, T. (2001). Mechanochemical treatment of kalonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 458-466.
- GHORBEL, A.; FOURATI, M.; BOUAZIZ. (2008). Microstructural evolution an phase transformation of different sintered kaolins powder compacts. *Mater. Chem Phys.*, 112, 876-885.
- GONZÁLEZ, G.; SAGARZAZU, A.; VILLABA, R. (2000). Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. *Materials Research Bulletin*, 35, 2295-2308.
- HUNTER, R.; HAROLD, R. (1987). *The measurement of appearance*. New York: John Wiley & Sons.
- Instituto Valenciano de la Edificación. (2003). *Guia de la baldosa cerámica: el vademecum de la baldosa cerámica, para su clasificación, su selección, materiales de agarre y rejuntado, la redacción del proyecto, el control de la obra, el uso y mantenimiento*. (4 ed.). Valencia.
- KANO, J.; SAEKI, S.; SAITO, F.; TANJO, M.; YAMAZAKI, S. (2000). Aplication of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum. *International Journal of Mineral Processing*, 60, 91-100.

- LUZ, A. B. da ; LINS, F. A. F. (2005). *Rochas e Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM.
- MARTIN, R.; BAILEY, S.; EBERL, D.; FANNING, D.; GUGGENHEIM, S.; KODAMA, H. P., et al. (1991). Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised classification of clay materials. *Clays and Clay Minerals*, Vol.39, 333 a 335.
- MUNOZ, L. S., CAVA, S. da S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. (2002). Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. *Cerâmica*, 217-222.
- MURRAY, H. (1984). Clay. *Tappi Monograph Series*, 38, pp. 69-109.
- OLIVEIRA, A.; DACHAMIR, H. (2011). *Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos*. Florianópolis: UFSC.
- OLIVEIRA, I.; STUDART, A.; PILEGGI, R.; PANDOLFELLI, V. (2000). *Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte.
- PARMALEE, C. (1973). *Ceramic glazes* (3a ed.). Boston: Cahners Books.
- PRACIDELLI, S. (Janeiro/Abril de 2008). Estudo dos esmaltes cerâmicos e engobes. *Cerâmica Industrial*, 13, 8-20.
- PRUETT, J.; PICKERING, S. (2006). Kaolin. In: *Industrial minerals & rocks: commodities, markets and uses* (7<sup>a</sup> ed., pp. 383-398). Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME).
- RYOU, J. (2004). Improvement on reactivity of cementitious waste materials by mechanochemical activation. *Materials Letters*, 58, 903-906.

- SÁNCHEZ, E. (Maio/Agosto de 1997). Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 32-40.
- SÁNCHEZ, E.; TORRES, E.; SAITO, F. (2004). Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary mill. *Journal of Materials Processing Technology*, 152, 284-290.
- SANTOS, P. (1992). *Ciência e tecnologia de argilas*. Brazil: Blucher.
- SHACKELFORD, F.; DOREMUS, R. (2008). *Ceramic and glass materials*. New York: Springer.
- SOLSONA, E. (2005). Alternativas al uso del circón como materia prima para preparar recubrimientos opacos como el fin de reducir su consumo. Castellón: Universitat Jaume I de Castellón.
- TAYLOR, J.; BULL, A. (1986). *Ceramics Glaze Technology*. Pergamon Press: Institute of Ceramics.
- TOZZI, N. (1992). *Smalti Ceramici: considerazioni teoriche e pratiche*. Faenza Editrice.
- WELLENKAMP, F. (1999). *Moagem fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão*. Rio de Janeiro: CETEM.
- WILSON, I. R. (1998). The Constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. *Cerâmica*, 287-288.
- WU, W.; OSS, C. (1996). Change in surface properties of solids caused by grinding. *Powder Technology*, 89, 129-132.
- YANG, Y. H.; TANG, S.; QIU, G. (2004). Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 363, 276-279.