

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DANIEL MAGAGNIN

**ESTUDO DO DESEMPENHO MECÂNICO DE FORMULAÇÕES
INDUSTRIAIS DE PORCELANATO SUBMETIDO A
RESFRIAMENTO RÁPIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Agenor de Noni Jr.

Área de concentração: Tecnologia de materiais.

**CRICIÚMA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M188e Magagnin, Daniel.

Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido / Daniel Magagnin ; orientador : Agenor De Noni Junior. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

91 p. : il.; 21 cm.

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

1. Porcelanato – Processo a frio. 2. Porcelanato – Propriedades mecânicas. 3. Mulita. 4. Material cerâmico.
I. Título.

CDD. 22. ed. 666.4

Daniel Magagnin

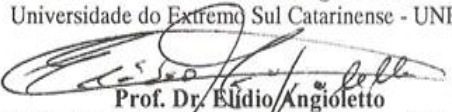
Estudo do desempenho mecânico de formulações industriais de porcelanato submetido a resfriamento rápido.

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, 25 de fevereiro de 2014.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dedico este trabalho a meus pais
Albino e Leonir à Vera minha
esposa e à Carolina minha filha.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha estrela guia.

Aos meus pais Albino Magagnin e Leonir Maria Dagostin Magagnin, pelo apoio familiar.

À minha esposa Vera Lucia Galatto Magagnin e minha filha Carolina Galatto Magagnin pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Ao meu orientador Dr. Agenor De Noni Jr., pela orientação desde o PDM até a Dissertação de mestrado.

Ao meu Gerente Industrial José Antonio Crepaldi pela ajuda prestada na liberação das tardes de sexta feira para dedicação ao mestrado.

A PROSUP/CAPES pela bolsa de estágio de mestrado.

A Augusto Wanderlind e Mauricio Menegon pela ajuda no decorrer do trabalho.

A Eliane Revestimentos Cerâmicos pelo fornecimento das matérias primas para o desenvolvimento deste trabalho.

A Cerâmica Refracol pelo fornecimento das placas refratárias.

Ao amigo Raile de Fáveri Neto pelo apoio na construção do aparato de resfriamento.

Aos funcionários da Eliane Revestimentos Cerâmicos Adirlei Cechinel, Rafael Madeira, Marcelo Pinto e Vitor Rocha pelo apoio prestado.

A todos os colaboradores do Instituto Maximiliano Gaidzinski, pela liberação do laboratório e apoio: Vilmar Menegon Bristot, Cláudio de Oliveira Modesto, Reginaldo Tassi, Maykon Cargnin.

Aos membros da Banca Avaliadora.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial aos professores Marcio Rocha, Adriano Bernardin, Elidio Angioleto e Oscar Rubem Klegues Montedo.

A secretária Vivian do PPGCEM, pelo pronto auxílio.

“A educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo.”
(Paulo Freire, 1997)

RESUMO

Este trabalho estudou a introdução das fases ilita e talco, procurando reduzir as restrições de processamento na conformação e temperatura de queima. As formulações tiveram como ponto de partida a composição que obteve o melhor desempenho mecânico no resfriamento de acordo com bibliografia específica. As formulações foram desenvolvidas utilizando-se do planejamento de misturas. Distintas formas de resfriamento e composição de partida (feldspato, quartzo, caulinita, talco e ilita) foram avaliadas. O efeito das fases ilita, talco e caulinita foram avaliados nos parâmetros tecnológicos do processo de fabricação (densificação a seco, resistência mecânica a flexão em estado cru, deformação pirolástica e temperatura de queima). A composição mineralógica formada após a queima foi quantificada através do método de Rietveld e correlacionada com o comportamento mecânico das formulações. Os resultados demonstram que o aporte das novas fases (ilita e talco) teve efeitos positivos nos parâmetros tecnológicos, sendo viável a utilização nas composições de porcelanato. As maiores resistências mecânicas foram alcançadas pelas formulações que formaram mulita interconectada dentro de uma faixa que variou de 13-18%; valores acima ou abaixo desta faixa apresentaram maior nível de degradação microestrutural. Desse modo, a mulita tem efeito decisivo na proteção microestrutural. As formulações estudadas com as novas fases aportadas ficaram próximas das formulações utilizadas industrialmente e podem formar mulita acima dos valores encontrados comumente na literatura.

Palavras-chave: Porcelanato. Restrições. Mulita interconectada. Desempenho mecânico.

ABSTRACT

This research studied the introduction of talc and illite phases, in order to reduce the processing constraints in forming and burn temperature. The formulations had as starting point, the composition that had the best mechanical performance in cooling, studied previously. The formulations were developed using the planning of mixtures. Distinct forms of cooling and starting composition (quartz, feldspar, kaolinite, talc and illite) were evaluated. The effect of the illite, talc, kaolinite phases were evaluated in the technological parameters of the manufacturing process (dry densification, mechanic flexural strength in raw state, pyroplastic deformation and burn temperature). The mineralogical composition formed after the burn was quantified using the Rietveld method, and correlated with the mechanical behavior of the formulations. The results show that the contribution of new phases (illite, and talc) had a positive effect on the technological parameters, and are feasible to be used in the compositions of porcelain tile. The highest strengths were achieved by formulations that formed mullite interconnected within a range that varied from 13-18%, values above or below this range had higher microstructural degradation. Thus, the mullite has a decisive effect on the microstructural protection. The formulations studied with the new added phases were close to the formulations used industrially, and can form mullite above the values commonly found in the literature.

Keywords: Porcelain tile. Restrictions. Interconnected mullite. Mechanical performance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Materiais cerâmicos triaxiais.	28
Figura 2 - Gráfico de densificação da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita.	29
Figura 3 - Sistemas de empacotamento de partículas.	29
Figura 4 - Transformações durante a queima de uma placa de porcelanato.	30
Figura 5 - Gráfico do módulo de ruptura em função da densidade relativa de materiais cerâmicos	33
Figura 6 - Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas (σ_s) e microscópicas (σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$), na superfície do porcelanato.	34
Figura 7 - Curva de queima aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura (T_c, T_g) no qual se pode desenvolver um processo de têmpera.	35
Figura 8 - Resultados de: a) Resistência mecânica à flexão queimado para resfriamento rápido; b) Crescimento do tamanho do defeito natural para resfriamento rápido.	38
Figura 9 - Aparato para resfriamento rápido das peças.	46
Figura 10 - Imagem termográfica dos corpos de prova submetidos ao resfriamento rápido.	46
Figura 11 - Gráfico da taxa de resfriamento rápido.	47
Figura 12 - Representação da manifestação industrial da deformação piropiástica.	49
Figura 13 - Difractogramas das matérias-primas de partida.	53
Figura 13 - Difractogramas das matérias-primas de partida (continuação).	54
Figura 14 - Gráfico de análise do resíduo para densidade aparente a seco - modelo quadrático.	56
Figura 15 - Gráfico da superfície de resposta para a densidade aparente a seco em relação à ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).	57
Figura 16 - Gráfico da densidade aparente a seco em função do conteúdo de finos.	58
Figura 17 - Gráfico de análise do resíduo para a resistência mecânica à flexão a seco.	60
Figura 18 - Gráfico da superfície de resposta para a resistência mecânica à flexão a seco em relação a ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).	61
Figura 19 - Gráfico do resultado de resistência mecânica em função da densidade aparente a seco.	61

Figura 20 - Gráfico de temperatura de queima em relação às fases talco, ilita e caulinita.....	63
Figura 21 - Gráfico de análise do resíduo para a temperatura de queima.	64
Figura 22 - Gráfico da superfície de resposta para temperatura de queima em relação à ilita e talco (formulações com 35% de caulinita). 65	65
Figura 23 - Gráfico de análise do resíduo para deformação pirolástica.	68
Figura 24 - Gráfico da superfície de resposta para deformação pirolástica em relação à ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).....	69
Figura 25 - Gráfico da deformação pirolástica em função das fases caulinita, ilita e talco.	70
Figura 26 - Gráfico de análise do resíduo para fase mulita.	72
Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta para a fase mulita (formulações com 0% de talco).....	73
Figura 28 - Gráfico da superfície de resposta para a fase mulita (formulações com 5% de talco).....	73
Figura 29 - Gráfico da relação da fase mulita formada em relação às fases caulinita,ilita e talco.	74
Figura 30 - Micrografias das formulações estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), vidro de albita (VA), mulita (M), vidro de caulinita (VC).	75
Figura 30 - Micrografias das formulações estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), vidro de albita (VA), mulita (M), vidro de caulinita (VC) (continuação).....	76
Figura 31 - Gráfico comparativo da diferença de RMF (RR-RL) em função do conteúdo de mulita formada na queima.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações das fases estudadas com os pontos experimentais do fatorial.	42
Tabela 2 - Formulações das fases estudadas.	43
Tabela 3 - Composição mássica das formulações.	43
Tabela 4 - Diâmetro médio de partículas.	51
Tabela 5 - Composição química das matérias-primas de partida (% em peso).	52
Tabela 6 - Composição mineralógica das matérias-primas de partida. .	52
Tabela 7 - Resultado de densidade aparente a seco.	55
Tabela 8 - Análise dos efeitos estimados para a densidade aparente a seco. Limite de confiabilidade 95%.	56
Tabela 9 - Resultado de resistência mecânica à flexão a seco.	59
Tabela 10 - Análise dos efeitos estimados para resistência mecânica à flexão a seco; Limite de confiabilidade 95%.	60
Tabela 11 - Temperatura de queima das formulações.	63
Tabela 12 - Análise dos efeitos estimados para temperatura de queima. Limite de confiabilidade 95%.	65
Tabela 13 - Resultado de deformação pirolástica.	67
Tabela 14 - Análise dos efeitos estimados para deformação pirolástica. Limite de confiabilidade 95%.	68
Tabela 15 - Composição mineralógica final dos corpos de prova queimados (fração mássica, X).	71
Tabela 16 - Efeitos estimados: Fase mulita. Limite de confiabilidade 95%.	72
Tabela 17 - Resultado da resistência mecânica à flexão queimado (RMF) nas diferentes formas de resfriamento: RR (Resfriamento rápido); RL (Resfriamento lento).	77
Tabela 18 - Resultado de porosidade	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR: Norma Brasileira
RL: Resfriamento lento
RR: Resfriamento rápido
RMS: Resistência mecânica à flexão a seco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PORCELANATO.....	27
3.2 MATERIAIS CERÂMICOS TRIAXIAIS	27
3.3 COMPOSIÇÃO DE MASSA DOS PORCELANATOS	30
3.4 MECANISMOS DE REFORÇO.....	31
3.4.1 Porosidade.....	32
3.4.2 Tensões residuais microscópicas	33
3.4.3 Tensão residual macroscópica.....	35
3.4.4 Formação de Mulita	38
4 METODOLOGIA	41
4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	41
4.2 PLANEJAMENTO DAS FORMULAÇÕES	41
4.3 PROCESSAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	43
4.3.1 Moagem.....	43
4.3.2 Atomização.....	44
4.3.3 Conformação.....	44
4.3.4 Queima e resfriamento.....	44
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	47
4.4.1 Composição Química das matérias-primas.....	47
4.4.2 Composição mineralógica.....	47
4.4.3 Distribuição do tamanho de partículas.....	48
4.4.4 Caracterização dos controles de processamento.....	48
4.4.5 Resistência mecânica à flexão queimado.....	49
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.4.7 Medida da porosidade.....	50
4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	50
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	51
5.1 DENSIFICAÇÃO A SECO	54
5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO A SECO	58
5.3 TEMPERATURA DE QUEIMA	62
5.4 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA.....	66
5.5 EVOLUÇÃO DAS FASES FORMADAS NA QUEIMA	70
5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO.....	76
6 CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	83

ANEXOS	87
ANEXO A - Diagramas de greseificação das composições	88
ANEXO B - Difractogramas das formulações queimadas	93

1 INTRODUÇÃO

Porcelanatos são placas cerâmicas com alto desempenho técnico, que podem ser utilizadas como revestimento de parede ou pavimento em ambientes internos ou externos. Nos últimos anos, é crescente a busca do mercado consumidor por este tipo de revestimento, motivado pelo excelente desempenho técnico (aplicações industriais, tratamento anti-deslizamentos, dentre outros), pelo apelo estético (imitações precisas de pedras e mármore) e pelo alto brilho, com considerável resistência ao risco e desgaste. As principais características desta classe de revestimento são a elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste e alto brilho no caso dos porcelanatos polidos.

Segundo a norma ABNT NBR 15463:2007, porcelanatos são placas cerâmicas para revestimentos constituídas por argilas, feldspatos e outras matérias-primas inorgânicas. Destinam-se a revestir pisos e paredes, podendo ser conformados por prensagem, extrusão ou por outros processos. O processo de fabricação envolve elevado grau de moagem, alto teor de matérias-primas fundentes e alta densificação após queima, resultando em produtos com baixa porosidade e elevado desempenho técnico.

Os porcelanatos são divididos em duas categorias, esmaltados e não esmaltados. Na última revisão da norma brasileira ABNT NBR 15.463:2007 as duas categorias de porcelanato foram revistas e divididas em função da absorção d'água, sendo para porcelanatos não esmaltados absorção abaixo de 0,1% e para porcelanatos esmaltados absorção abaixo de 0,5%.

A constituição de fases de um porcelanato tradicional é caracterizada como uma matriz vítrea (50-65%) sendo esta a maior parcela do corpo, 10-25% de quartzo, <10% de mulita, 0-10% de feldspato não fundido e baixa porosidade (3 a 7%), ainda podendo ser encontrado silicato de zircônio ou alumina utilizados como opacificantes (DE NONI, 2007).

A tendência mundial no aumento do tamanho das placas cerâmicas (em 1980 o maior tamanho limitava-se a 200 mm x 200 mm, hoje se tem placas que chegam a 3.600 mm x 1.200 mm) e reduções consideráveis de espessura (porcelanato fino com 3 mm de espessura) desafiam cada vez mais o processo produtivo na busca da produtividade, redução de perdas e consequentemente redução de custos com ganho de competitividade.

Com os desafios citados anteriormente, é necessário buscar o aprimoramento das propriedades mecânicas do porcelanato, seja em

termos do produto final quanto em termos de desempenho durante as etapas do processamento.

Nos casos das indústrias cerâmicas, a melhoria da produtividade passa por reduções nos ciclos de queima. Para isso são necessários ajustes de formulação, para que as peças suportem as solicitações impostas durante as etapas de processamento. Quando se tratam de reduções no ciclo de queima, a região de resfriamento é que causa maiores problemas aos produtores. A transformação alotrópica do quartzo, que acontece a 573 °C, é o evento mais significativo nesta fase. Em torno desta temperatura, a taxa de resfriamento precisa ser reduzida para evitar fratura do material. Quase um terço de toda extensão do forno cerâmico é utilizado para o resfriamento. Região que poderia ser reduzida se o material fosse capaz de suportar maiores taxas. Desta forma, o custo de fabricação, tanto do equipamento quanto do produto, poderia ser reduzido. Neste caso, a busca por uma microestrutura capaz de suportar taxas elevadas de resfriamento, requer um prévio entendimento dos mecanismos atuantes nesta etapa. As possibilidades de reforço microestrutural também foram levadas em consideração neste trabalho, utilizando-se dos estudos efetuados nesta área (DE NONI, 2007).

A tese apresentada por De Noni (2007) mostrou bons resultados microestruturais, melhorando o comportamento mecânico do porcelanato e o desempenho na região de resfriamento. Porém algumas limitações podem ser citadas: (1) a elevada temperatura de queima (1260 °C) para atingir a máxima densificação do material (consequentemente absorção d'água próxima a 0%); (2) a não incorporação de argilas na composição, podendo dificultar a compactação destas massas em escala industrial; (3) e o elevado teor de feldspato, acarretando aumento de custos das formulações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento mecânico de composições de porcelanato em condições de resfriamento rápido, formuladas com vistas na viabilidade de processamento industrial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar e caracterizar matérias-primas de uso industrial que aportem fases de interesse (caulinita, ilita, quartzo, talco e feldspato);
- Formular composições utilizando os conceitos de proteção microestrutural, assistido por ferramenta estatística de planejamento experimental;
- Avaliar o efeito da ilita e do talco sobre parâmetros de processamento: densidade aparente a seco, resistência mecânica à flexão a seco, deformação piropástica, temperatura de queima e desempenho no resfriamento;
- Correlacionar o teor de mulita com a resistência mecânica das composições em condição de resfriamento rápido.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO PORCELANATO

O processo de produção do porcelanato abrange três estágios principais: (1) moagem a úmido e homogeneização das matérias-primas, seguida de secagem da suspensão resultante pelo processo de atomização (*spray drying*); (2) prensagem uniaxial entre 35-45 MPa do pó atomizado contendo entre 5 e 7% de umidade; (3) queima rápida entre 35-60 min (frio a frio) com temperatura máxima entre 1180-1230 °C para obtenção da máxima densificação (SÁNCHEZ et al., 2009).

Pode-se ainda destacar como etapas do processamento, a coloração da massa nos porcelanatos não esmaltados, a aplicação de esmaltes e a decoração com técnica de sais solúveis.

3.2 MATERIAIS CERÂMICOS TRIAXIAIS

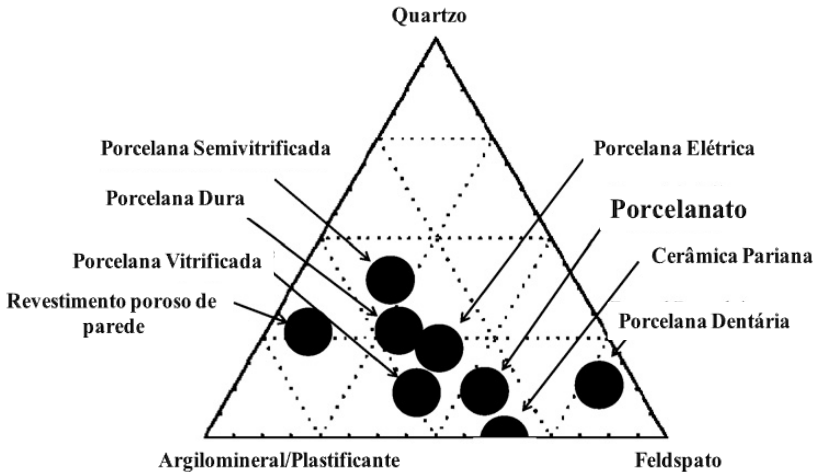
Tradicionalmente, materiais cerâmicos, cerâmica branca (porcelana), alguns refratários e produtos cerâmicos estruturais em que se formam quantidades entre 30-70% de fase vítrea na queima, são normalmente derivados de misturas triaxiais de argilas, fluxos, fluxantes e material de enchimento (LEE et al., 2007).

Os materiais cerâmicos triaxiais são constituídos basicamente por uma mistura de argilominerais, feldspatos e quartzo. A fração argilomineral aporta plasticidade em presença de umidade, resistência mecânica a seco das peças, forma mulita e fase vítrea durante a queima. A ilita é um argilomineral que possui as características citadas anteriormente. O óxido de potássio (K_2O) presente nesta fase age como modificador de rede, agindo como fundente e um mineralizador para fase mulita (LEE et al., 2007). Os feldspatos são os principais formadores de fase vítrea que acelera a sinterização. O talco também é utilizado na produção de materiais cerâmicos com a finalidade de aumentar o conteúdo de vidro e reduzir a temperatura de queima (BERNARDIN, 2006; LEE et al., 2007). O quartzo, por ser o componente mineral de maior temperatura de fusão, auxilia na estabilidade térmica e dimensional (LEE et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2009). Tanto o quartzo como os feldspatos são materiais que não aportam plasticidade em presença de umidade. Eles correspondem à fração de partículas de maior tamanho na mistura, normalmente com tamanhos em torno de 60-70 μm .

Por esta razão, favorecem o empacotamento de partículas durante a etapa de compactação e a saída de água durante a secagem das peças.

Além do mais, as partículas cristalinas provenientes desses materiais ou cristalizadas durante a queima desenvolvem um importante papel no reforço da microestrutura (DE NONI, 2007). Em função dos materiais que o compõem, o porcelanato pode ser enquadrado na classe dos materiais cerâmicos triaxiais conforme a Figura 1.

Figura 1 - Materiais cerâmicos triaxiais.



Fonte: De Noni (2008, p.20)

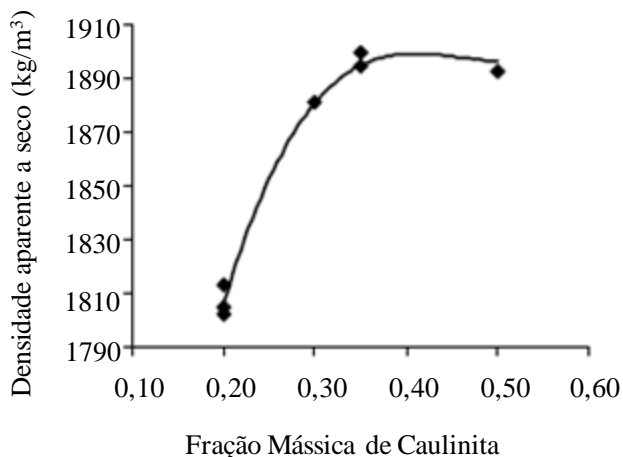
A maioria das cerâmicas é formada por uma fração argilosa/plastificante entre 30 e 50%, conforme relatado por De Noni (2007). Esta é a região que desenvolve a maior densificação durante a etapa de conformação, como pode ser visto na Figura 2.

Estes resultados estão de acordo com o comportamento esperado quanto ao empacotamento de partículas finas e grossas. O sistema descrito na Figura 3 prevê como máximo empacotamento a relação 70% de partículas grossas e 30% de partículas finas.

Observa-se que a densidade aparente a seco da placa cerâmica cresce à medida que aumenta o conteúdo de caulinita na mistura. Na Figura 3, observa-se mais claramente que a partir de uma fração mássica de 0,30 este aumento é praticamente desprezível. Este valor de fração mássica é consistente com os diagramas de empacotamento de partículas finas e grossas. Esse ponto indica que as partículas de caulinita já estão presentes em praticamente todos os espaços entre as partículas não plásticas e se encontram interconectadas, não podendo incrementar mais a

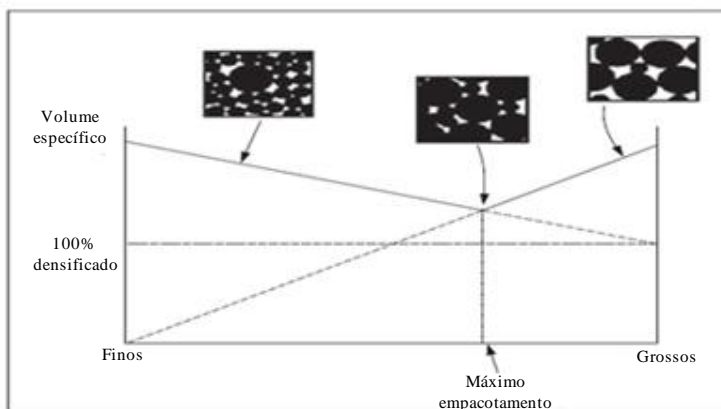
densidade aparente sob estas condições de compactação (DE NONI, 2007).

Figura 2 - Gráfico de densificação da placa cerâmica em função do conteúdo de caulinita.



Fonte: De Noni (2007, p.81)

Figura 3 - Sistemas de empacotamento de partículas



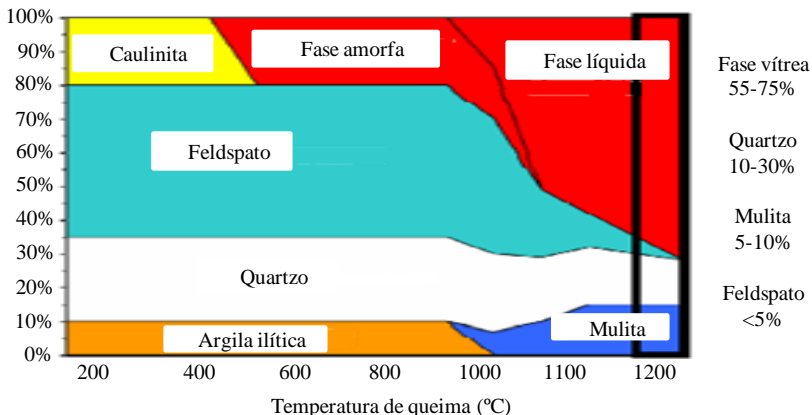
Fonte: Darolt (2011, p.30)

3.3 COMPOSIÇÃO DE MASSA DOS PORCELANATOS

As composições de porcelanato possuem aproximadamente 30% de argila+caulim, 25% de quartzo e 45% de feldspatos, como se pode observar na Figura 4. Outras composições típicas de porcelanato ainda podem apresentar argilas entre 30-40%, caulim entre 10-20%, feldspatos entre 45-55%, quartzo 10% e silicato de zircônio entre 4-9%, este último utilizado para conferir maior brancura às massas de porcelanato (SÁNCHEZ et al., 2009).

A Figura 4 demonstra graficamente as transformações que acontecem na queima e as fases resultantes. Durante a queima, matérias-primas que contenham minerais alcalinos, ilita e feldspato produzem fase líquida. Com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da viscosidade, reduzindo assim progressivamente a porosidade por força de capilaridade. O quartzo se dissolve parcialmente na fase líquida e uma nova fase cristalina se forma, a mulita (SÁNCHEZ et al., 2001). A estrutura resultante das transformações é uma fase vítrea abundante com partículas cristalinas de quartzo e mulita que não se dissolveram, restando ainda feldspato não fundido totalmente.

Figura 4 - Transformações durante a queima de uma placa de porcelanato.



Fonte: Dondi (2009)

3.4 MECANISMOS DE REFORÇO

Pelas semelhanças existentes entre porcelanato e porcelanas triaxiais, aceita-se basicamente três teorias sobre mecanismo de reforço: a) a interconexão de cristais de mullita; b) a dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho do defeito natural, provocando desvio do caminho de fratura; c) reforço da matriz associado à diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e as partículas cristalinas dispersas (DE NONI et al., 2010).

O melhor desempenho técnico dos porcelanatos comparado com os demais revestimentos cerâmicos está intimamente ligado com a maior resistência mecânica desta classe de produto. Os principais mecanismos de reforço em placas de porcelanato estão relacionados com: 1) redução do tamanho e arredondamento do poro; 2) tensões residuais microscópicas; 3) tensões residuais macroscópicas. Cada fator atua em um ou mais parâmetros da equação de Griffith, equação 1.

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y \cdot a^{1/2}} \quad (1)$$

onde:

σ_f : resistência mecânica à flexão (MPa);

K_{Ic} : tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

a: tamanho do defeito natural de Griffith (10⁻⁶ m);

Y: fator de calibração da mecânica da fratura.

Decompondo a tenacidade à fratura, pode ser relacionada com o módulo de elasticidade e a energia de fratura, conforme a equação 2.

$$K_{Ic} = (2 \cdot E \cdot \gamma)^{1/2} \quad (2)$$

onde:

K_{Ic} : tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2});

E: módulo de Elasticidade (MPa);

γ : energia de fratura (J/m²).

Deste modo, observa-se que a resistência mecânica de um material cerâmico esta controlada por dois fatores: a) a tenacidade à fratura; b) o tamanho do defeito natural.

3.4.1 Porosidade

A porosidade assume papel importante no efeito da microestrutura sobre as propriedades dos produtos cerâmicos. Durante o tratamento térmico, a maior parte da porosidade é eliminada. De 980 a 1170 °C tem início a fusão dos componentes com redução da porosidade. É frequente este processo de eliminação de poros ser incompleto, permanecendo porosidade residual. A porosidade residual terá uma influência negativa sobre a resistência à flexão do material por dois motivos: (1) os poros reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada; (2) atuam como concentradores de tensão (CALLISTER, 1999; BERNARDIN, 2006).

A resistência decresce com o aumento da porosidade.

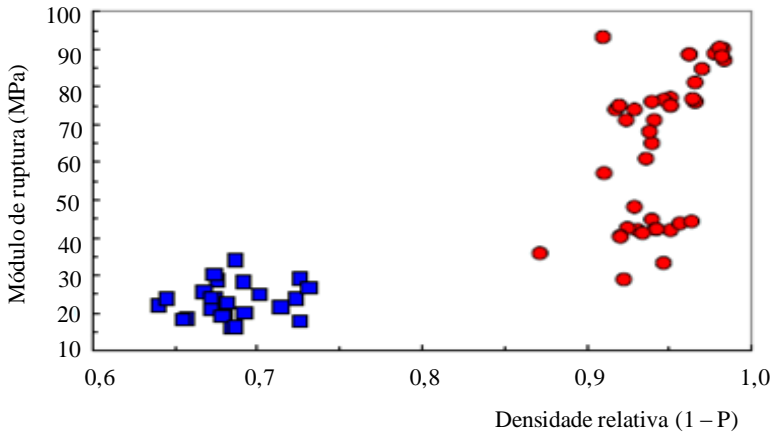
A relação para o efeito da porosidade pode ser expressa conforme a equação 3.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (3)$$

onde, n varia de 4 a 7 e P é a fração volumétrica de poros; σ_0 é a resistência mecânica do produto sem porosidade.

A Figura 5 apresenta um gráfico que relaciona a resistência mecânica em função da porosidade para vários revestimentos cerâmicos comerciais. Quanto menor a porosidade, maior a resistência mecânica. Ainda assim, observa-se uma grande dispersão entre os valores, evidenciando que há outros mecanismos atuando na microestrutura da placa que alteram os resultados de resistência.

Figura 5 - Gráfico do módulo de ruptura em função da densidade relativa de materiais cerâmicos



Fonte: Dondi (2009)

3.4.2 Tensões residuais microscópicas

Em muitos estudos de porcelanas triaxiais, o quartzo tem sido considerado importante no resultado final do produto. Em revestimentos cerâmicos, este papel é ainda mais crítico, pois o quartzo é a fase cristalina mais abundante no produto final (SÁNCHEZ et al., 2009).

Em se tratando de tensões residuais existentes em escala microscópica no porcelanato, estas são originadas em função da diferença entre os coeficientes de expansão térmica das partículas de segunda fase, em especial das partículas cristalinas, e da matriz vítrea. Uma partícula esférica de material isotrópico (c) dispersa em uma matriz infinita (m) desenvolve sobre esta matriz uma tensão residual que pode ser prevista de acordo com Selsing, equação 4 e 5.

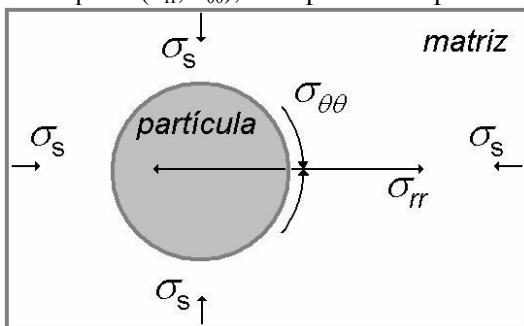
$$\sigma_{rr} = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T'}{\frac{1+\nu_m}{2 \cdot E_m} + \frac{1-2\nu_c}{E_c}} \cdot \left(\frac{R}{R+l} \right)^3 \quad (4)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{-\sigma_{rr}}{2} \quad (5)$$

onde: σ_{rr} é a tensão radial; $\Delta\alpha$ a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da partícula e da matriz; ΔT o intervalo de temperatura de resfriamento, no caso de uma matriz vítrea se considera desde aproximadamente a temperatura de transformação vítrea até a temperatura ambiente; R o raio da partícula; l a distância desde a superfície da partícula até um ponto na matriz; $\sigma_{\theta\theta}$ a tensão tangencial; E_m módulo de elasticidade da matriz; E_c módulo de elasticidade de uma partícula; ν_m coeficiente de Poisson da matriz; ν_c coeficiente de Poisson de uma partícula (DE NONI, 2007).

A Figura 6 demonstra uma representação dos possíveis estados de tensão residual macroscópica e microscópica na superfície do porcelanato (DE NONI, 2007; SÁNCHEZ et al., 2009).

Figura 6 - Possíveis estados de tensões residuais macroscópicas (σ_s) e microscópicas (σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$), na superfície do porcelanato



Fonte: De Noni (2007, p.28)

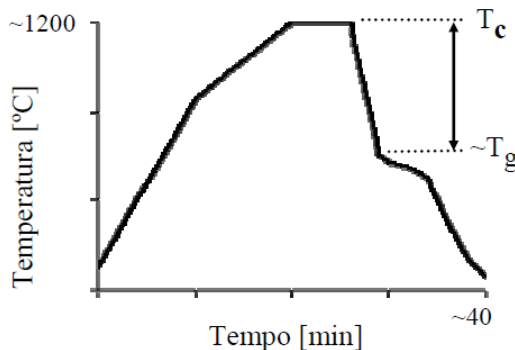
Para o caso do porcelanato, as maiores tensões são aquelas desenvolvidas pelas partículas de quartzo, pois os outros componentes apresentam valores menores para $\Delta\alpha$. O quartzo por possuir um coeficiente de expansão térmica maior que a matriz, origina tensão residual microscópica radial de tração e tangencial de compressão sobre a matriz vítrea. Dependendo da magnitude destas tensões, as partículas podem desprender-se da matriz e gerar microfissuras. Nesse caso, as tensões residuais microscópicas são aliviadas. Partículas de quartzo dispersas na matriz vítrea proporcionam o aumento da energia de fratura provocado pelo desvio da propagação da fissura iniciada na peça. As partículas que continuam conectadas à matriz vítrea auxiliam na proteção da microestrutura, pelo fato de existir diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz em relação às partículas de quartzo, provocando tensão de compressão na matriz vítrea.

Muitos trabalhos sobre porcelanas triaxiais indicam que as partículas de quartzo de tamanho compreendido entre 20 e 30 μm são aquelas que produzem os máximos valores de resistência mecânica, por seguirem conectadas à matriz sem dissolver-se demasiadamente durante a queima. Este intervalo de tamanho é muito comum em composições de porcelanato industrial (BERNARDIN, 2006).

3.4.3 Tensão residual macroscópica

As tensões macroscópicas em porcelanato podem ser produzidas como consequência da elevada taxa de resfriamento entre a temperatura máxima de queima (T_c) e a temperatura de transformação alotrópica do quartzo (DE NONI, 2007). Este intervalo coincide, aproximadamente, com a região entre a temperatura de fusão dos feldspatos e a temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz (a temperatura de transição vítrea de vidros provenientes de ortoclásio e albita natural são respectivamente 875 e 815 $^{\circ}\text{C}$) (VERGANO; HILL; UHLMANN, 1967). Na Figura 7 se detalha este intervalo dentro de uma curva de queima tipicamente aplicada para porcelanato. Trata-se, portanto, de um processo semelhante à têmpera em vidros.

Figura 7 - Curva de queima aplicada na produção de porcelanato e a indicação do intervalo de temperatura (T_c, T_g) no qual se pode desenvolver um processo de têmpera.



Fonte: De Noni (2007, p.25)

A tensão residual na superfície do material pode assumir valores tanto positivos (tensão de tração) quanto negativos (tensão de compressão). As tensões de compressão reforçam o material, aumentando

a resistência mecânica à tração. Tensões de tração reduzem a resistência mecânica do material.

Nos vidros, devido às elevadas velocidades de resfriamento empregadas e à baixa difusividade térmica do material, se estabelece um gradiente térmico entre a superfície e o interior (DE NONI, 2007).

O processo de têmpera envolve um resfriamento rápido desde altas temperaturas até a temperatura ambiente.

Inicialmente, no processo de têmpera, a superfície resfria mais rapidamente do que seu interior. Em pouco tempo a diferença entre o centro e a superfície atinge o valor máximo. Em seguida, o centro inicia o resfriamento, agora de forma mais rápida do que a superfície, até atingir o equilíbrio térmico. Essa diferença de retração tende a provocar tensões de tração na superfície e compressivas no centro durante o resfriamento. Quando o equilíbrio térmico é estabelecido, permanecem tais tensões, porém em sentidos contrários, a superfície em compressão e o interior em tração.

Materiais com alto percentual de fase vítrea não apresentam comportamento elástico, sendo que em altas temperaturas as tensões são relaxadas (DAL BÓ, 2012).

De Noni (2007) mostrou que em materiais cerâmicos como porcelanatos submetidos a resfriamentos rápidos, apresentam tensões residuais macroscópicas na superfície. Este comportamento foi evidenciado pelo aumento da força de ruptura do material

As placas de vidro submetidas a estas condições de resfriamento desenvolvem um perfil de tensão residual parabólico ao longo de sua espessura. A Equação 6 representa uma estimativa da tensão de compressão máxima que pode originar-se na superfície (NAVARRO, 2003).

$$\sigma_s = \frac{-2.\alpha.E.\Delta T}{3.(1-\nu)} \quad (6)$$

onde:

σ_s : tensão residual na superfície (MPa);

α : coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);

E: módulo de elasticidade (GPa);

ν : coeficiente de Poisson;

ΔT : máxima diferença de temperatura entre o interior e a superfície quando o interior da placa atinge o estado rígido ($^{\circ}\text{C}$).

A formação de tensões residuais macroscópicas gera aumento da tenacidade, conhecida como tenacificação virtual (GREEN, 1998). Um esforço de flexão, antes de romper um corpo de prova, precisa superar as tensões residuais macroscópicas na superfície, que se opõem à direção do esforço de flexão. Espera-se assim um aumento nos valores de resistência mecânica equivalente à tensão residual.

Este mecanismo somente conduz a um aumento da resistência mecânica, se a microestrutura não apresentar degradação durante o resfriamento. Esta degradação ocorre devido às microfissuras existentes em torno das partículas de quartzo durante o resfriamento, tendo efeito deletério no comportamento mecânico devido a uma maior diferença na retração térmica entre a fase vítrea e os grãos de quartzo. Para proteção desta microestrutura, busca-se uma matriz com baixa porosidade e mulita interconectada.

Na Figura 8a está demonstrado no diagrama triaxial os componentes: quartzo (10-40%), caulinita (20-50%) e albíta (40-70%). No resultado de resistência mecânica à flexão para o resfriamento rápido, se pode notar que a composição C4 possui o melhor desempenho deste parâmetro em função da composição mineralógica formada após a queima. O menor incremento do tamanho do defeito natural pode ser observado na Figura 8b, com semelhança de região de melhor desempenho mecânico da Figura 8a alcançado pela C4.

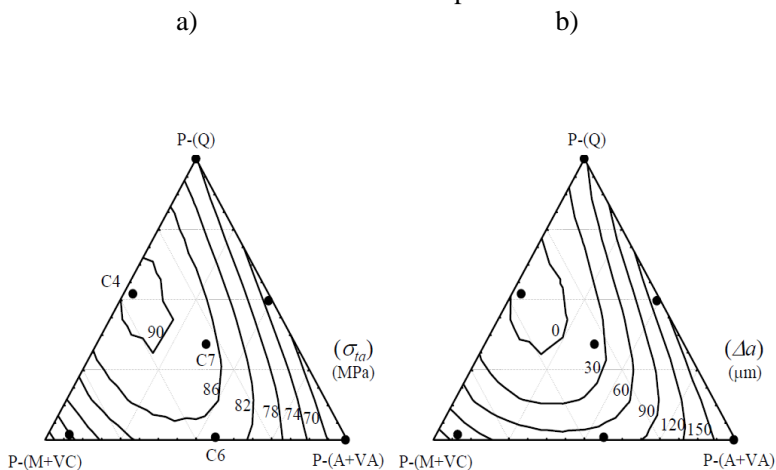
O que fortalece a existência do mecanismo de reforço gerado pela fase mulita, sendo o principal responsável pela proteção da microestrutura contra o incremento do tamanho do defeito natural (DE NONI et al., 2011).

Este mecanismo possui uma região de maior efeito de proteção na microestrutura, isto se pode notar na Figura 8a, à medida que cresce a fase mulita ocorre redução na resistência mecânica pelo aumento do tamanho do defeito natural.

Em estudo recente De Noni et al. (2011), obtiveram resultado positivo de proteção microestrutural para a composição: 40% albíta, 25% de quartzo e 35% de caulinita (composição C4 da Figura 8a). Esta composição resultou na seguinte composição de fases após a queima: 30% de mulita + vidro de caulinita, 25% de quartzo e 44% de fase vítrea. O efeito prático foi uma menor degradação microestrutural ocorrida durante um resfriamento rápido. Como consequência obtiveram resistência mecânica de aproximadamente 91 MPa. Este resultado apresentou um incremento de 21 MPa em relação a mesma composição resfriada lentamente (sem a presença de tensões residuais de têmpera).

Por outro lado, a composição estudada apresenta algumas limitações para ser aplicada industrialmente, tais como: a elevada temperatura de queima (1260 °C); o emprego de uma fonte de caulinita de alto custo em relação a outras fontes disponíveis e usualmente empregadas industrialmente. Fontes de caulinita mais econômicas (caulins brutos) normalmente não possuem plasticidade adequada ao processo devido ao elevado tamanho de partículas

Figura 8 - Resultados de: a) Resistência mecânica à flexão queimado para resfriamento rápido; b) Crescimento do tamanho do defeito natural para resfriamento rápido.



P: pseudo; M: mulita; VC: vidro de caulinita; Q: quartzo; A: albita; VA: vidro de albita

Fonte: De Noni et al., 2011

3.4.4 Formação de Mulita

A formação de mulita em cerâmicas vítreas a partir de argilas e suas interações com outros componentes da microestrutura tem importante papel nas propriedades mecânicas devido: (a) interconexão dos cristais; (b) morfologia acicular; (c) tensão gerada na matriz vítrea devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica.

A morfologia, estequiometria e composição da mulita são funções complexas do material de partida e das rotas de processamento (LEE et al., 2007).

A mulita formada dos relictos de argila é geralmente denominada mulita primária, por se formar em baixas temperaturas. Cristais de mulita, que são derivados a partir da decomposição no estado sólido dos componentes da argila, são dotados de excelentes propriedades mecânica, térmica, química e de deformação (ROMERO; MÁRQUEZ; RINCÓN, 2005). A literatura ainda aponta que a mulita proveniente do caulim, contribui para o aumento do módulo de elasticidade e redução do tamanho do defeito natural. Alguns autores mostram que mulita e vidro de caulinita pioram a energia de fratura, contrariando a hipótese da mulita como mecanismo de reforço (SÁNCHEZ et al., 2010). Assim, a piora da energia de fratura acaba prevalecendo e o resultado é uma contribuição negativa ao reforço da microestrutura quando este constituinte aparece em excesso, como demonstrado na Figura 8a.

Um estudo recente sobre cinética de formação da mulita mostrou que a mulita primária inicia a cristalização em torno de 985 °C, antes da temperatura de fusão do feldspato sódico (aproximadamente 1100 °C). O estudo também sugere que a nucleação interna é o mecanismo de cristalização dominante (ROMERO; MÁRQUEZ; RINCÓN, 2005).

A presença de mulita interconectada é o principal fator de proteção microestrutural à elevada temperatura, conjugada com uma pequena contribuição provocada pelo efeito das partículas de quartzo (DE NONI, 2007). Ao contrário de porcelanas, cristais de mulita secundária tipo agulha não são usualmente observadas em placa de porcelanato queimado industrialmente. A cinética e morfologia da formação da mulita pode ser alterada devido à: (a) impurezas (como Fe_2O_3 e TiO_2); (b) taxa de aquecimento; (c) atmosfera de queima.

As condições de processamento na produção de porcelanato oferecem dificuldades para formação de mulita na microestrutura. As altas taxas de aquecimento e baixa temperatura de queima são pontos relevantes neste processo. Consequentemente, são necessárias matérias-primas que aportem fases que suportem tais condições de processamento.

Neste caso pode-se citar a caulinita como a fase que promove a evolução da mulita na microestrutura. As impurezas presentes nas matérias-primas, como citado acima, são consideradas mineralizadores, ou seja, contribuem para a formação da mulita mesmo em condições pouco favoráveis. Os estudos de Romero, Márquez e Rincón (2005), e Martín-Márquez, Rincón e Romero (2010) demonstram que formulações de partida com conteúdo de 50% de caulinita formam mulita e a evolução desta fase é dependente da taxa de aquecimento e temperatura de queima.

4 METODOLOGIA

4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas selecionadas para a realização das composições aportaram as fases de interesse e fases tipicamente empregadas na fabricação do porcelanato. Os critérios de escolha foram: (1) ser utilizada industrialmente; (2) ter disponibilidade; (3) ser composta majoritariamente pela fase de interesse; (4) possuir teor de contaminantes compatível com os usuais.

As fases empregadas nas formulações foram: caulinita, ilita, talco, quartzo, albíta e microclínio. Para as fases caulinita, ilita e talco foram utilizadas como matérias-primas majoritárias um caulim, uma argila e um talco respectivamente (caulim e argila fornecidos pela Eliane S/A e o talco pela Mineração Itajara). A fase quartzo foi introduzida principalmente por meio de areia de quartzo (fornecido pela Sibelco), para as fases microclínio e albíta utilizou-se como matéria-prima um feldspato (fornecido pela Colorminas S/A).

4.2 PLANEJAMENTO DAS FORMULAÇÕES

O ponto de partida para o delineamento da região de composições foi a composição C4, publicada por De Noni et al. (2011).

Para reduzir a temperatura de queima, parte do feldspato foi substituído por ilita e talco. A ilita, por ser uma argila de baixo tamanho de partícula, também aporta plasticidade à mistura.

Foram preparadas nove formulações de massa. Para o presente estudo o teor de quartzo foi fixado em 25%, valor considerado típico, conforme apresentado na Figura 4 (DONDI, 2009). O teor de ilita foi de em 0 ou 10%, também conforme valores típicos da Figura 4 (DONDI, 2009).

O teor de talco foi 0 ou 5%, que forma ponto eutético com albíta e ortoclásio. Este valor é normalmente empregado em formulações de revestimentos cerâmicos (BERNARDIN, 2006; SALEM; AGHAHOSSEINI, 2012). O teor de caulinita foi variado em 25 ou 35%. O teor de 35% foi escolhido por ter sido reportado por De Noni (2010), como tendo apresentado o melhor desempenho mecânico. O teor de 25% foi escolhido para manter a variação de dez pontos percentuais entre o maior e menor valor desta fase. Ainda assim o valor é compatível com intervalos usuais apresentado na Figura 4 (DONDI, 2009). O teor de feldspato variou entre 25 e 50%, sendo esta a matéria-prima empregada

para se obter os graus de liberdade para o planejamento fatorial 2^3 utilizado nas formulações de 1 a 8. A formulação F9 foi projetada fora do espaço experimental, extrapolando-se o teor de ilita, a fim de se verificar quais os efeitos desta matéria-prima nas condições de processamento e no desempenho mecânico do porcelanato.

Caulinita, ilita e talco possuem partículas finas em relação ao quartzo e ao fedespato. O teor somado destas três fases variou entre 25 e 50%. De acordo com o gráfico da Figura 3, este intervalo não tende a prejudicar demasiadamente o empacotamento de partículas.

A Tabela 1 apresenta as formulações com a notação de planejamento fatorial.

A Tabela 2 demonstra as formulações em percentual mássico das matérias-primas. Apesar do sistema em estudo ser uma mistura, julgou-se mais apropriado empregar o conceito de planejamento fatorial, uma vez que o somatório dos teores de caulinita, talco e ilita não são fixos. O planejamento realizado permite a análise dos efeitos individuais e suas interações. A formulação F1 é mineralogicamente igual a composição C4 estudada por De Noni et al. (2011) quanto às fases de partida.

Para a formulação F9, a fim de reconhecimento do software Estatística 8, foi definido o ponto 2,6 para a fase ilita como sendo o maior teor desta fase. Para definição do ponto experimental 2,6 foi utilizado a interpolação.

Tabela 1- Formulações das fases estudadas com os pontos experimentais do fatorial.

Formulação	Caulinita	Talco	Iilita
F1	1	-1	-1
F2	1	-1	1
F3	-1	-1	1
F4	1	1	-1
F5	1	1	1
F6	-1	1	1
F7	-1	1	-1
F8	-1	-1	-1
F9	-1	1	2,6

Fonte: O autor

Tabela 2 - Formulações das fases estudadas.

Formulação	Quartzo (%)	Albita/Microclínio (%)	Caulinita (%)	Talco (%)	Ilita (%)	Total (%)
F1	25	40	35	0	0	100
F2	25	30	35	0	10	100
F3	25	40	25	0	10	100
F4	25	35	35	5	0	100
F5	25	25	35	5	10	100
F6	25	35	25	5	10	100
F7	25	45	25	5	0	100
F8	25	45	25	5	0	100
F9	25,4	25,4	25,4	5,4	18,4	100

Fonte: O autor

A Tabela 3 apresenta as formulações em fração mássica. Para a formulação F9, não foi necessário entrar com a matéria-prima caulim, toda a fase caulinita foi aportada pela argila ílítica.

Tabela 3 - Composição mássica das formulações.

Formulação	Feldspato (%)	Argila Ílítica (%)	Talco (%)	Caulim (%)	Quartzo (%)
F1	42,2	0,0	0,0	38,6	19,2
F2	31,8	29,2	0,0	23,3	15,7
F3	42,7	29,5	0,0	11,9	15,9
F4	37,0	0,0	6,5	37,9	18,6
F5	26,5	29,2	6,5	22,3	15,4
F6	37,2	29,3	6,5	11,4	15,5
F7	47,6	0,0	6,5	27,6	18,3
F8	53,0	0,0	0,0	27,7	19,3
F9	27,1	53,4	6,6	0,0	12,8

Fonte: O autor

4.3 PROCESSAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.3.1 Moagem

As matérias-primas foram moídas separadamente em moinho laboratorial previamente calibrado (capacidade de 1 L, 500 g de bolas de alta alumina com diâmetro de 13-23 mm), a moagem individual foi realizada para se ter maior controle sobre a distribuição do tamanho de partícula nas formulações. O resíduo foi mantido entre 1-2% em peneira

de abertura de 45 μm . Após moagem os materiais foram secos, triturados e armazenados. Para cada formulação foram preparadas 900 g de massa seca.

A homogeneização foi feita via úmida com 35% de água, 0,6% de defloculante (Tripolifosfato de sódio) e agitadas por 30 min em agitador mecânico. A suspensão resultante foi delaminada em jarro por 40 min com carga de 1 kg de bolas com diâmetro de 25 mm.

4.3.2 Atomização

As suspensões foram secas por atomização em um equipamento Lab Maq modelo LM MSD 1.0, com umidade residual média de 2%. Posteriormente foram umidificadas até teor de umidade de 6% (base úmida). O pó resultante foi peneirado em malha 100 mesh (150 μm) e mantidas em repouso por 24 h.

Condições de atomização: a) vazão de ar: 35 L/min; b) temperatura da câmara: 180 °C; c) frequência da turbina: 3,8 Hz; d) frequência da bomba da barbotina: 1,03 Hz.

4.3.3 Conformação

Os corpos de prova com dimensões de 20 mm x 80 mm x 6 mm foram conformados por prensagem uniaxial com pressão de 45 MPa. As amostras foram secas em estufa a temperatura de 110 °C e em seguida, foram determinadas a densidade aparente a seco e a resistência mecânica à flexão seco.

4.3.4 Queima e resfriamento

Para cada formulação foi definida a temperatura ideal de queima, levando em consideração a temperatura de máxima densificação. Foi utilizado o diagrama de gresificação (anexo) como técnica para determinar esta temperatura (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1997).

A queima das amostras foi efetuada em forno elétrico tipo mufla, Fortelab com capacidade de 15 l, temperatura máxima entre 1160 e 1260 °C, tempo de permanência na temperatura máxima de 6 min, taxa de aquecimento de 50 °C/min até 600 °C e 25 °C/min até a temperatura máxima.

A etapa de resfriamento foi realizada de duas formas: (1) resfriamento lento realizado dentro do forno (identificado como RL), onde

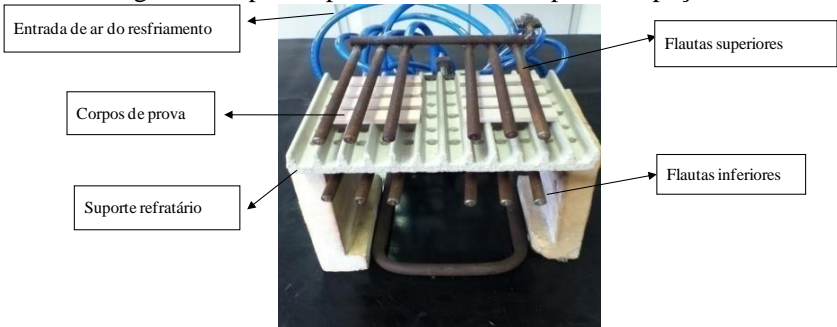
os corpos de prova após atingir a temperatura máxima e permanência de 6 min na temperatura máxima foram resfriados com uma taxa de 0,83 °C/s, condição de resfriamento programada no forno; (2) resfriamento rápido até a temperatura ambiente resfriado fora do forno (identificado como RR), onde os corpos de prova após ciclo de queima foram retirados do interior do forno com auxílio de uma haste e conduzidos até o aparato de resfriamento. Os corpos de prova foram submetidos a resfriamento sob flautas superiores diretamente sobre as peças e flautas inferiores que injetaram ar direto na placa refratária vazada. A injeção de ar comprimido foi desde a temperatura de queima até a temperatura de 200 °C. A Figura 9 mostra o aparato utilizado na operação de resfriamento rápido (RR).

Esta condição foi mais severa do que a encontrada em escala industrial, já que em fornos industriais a redução brusca de temperatura é realizada da temperatura de queima até temperaturas próximas a inversão alotrópica do quartzo, temperatura esta em torno de 573 °C.

O objetivo do resfriamento rápido foi buscar reproduzir uma condição industrial: (a) gerando tensões residuais de têmpera; (b) gerando tensões térmicas que pudessem causar degradação microestrutural nas peças. A velocidade de resfriamento foi monitorada com auxílio de uma câmara termográfica marca Flyr. Na Figura 10 está demonstrada a imagem termográfica dos corpos de prova submetidos ao resfriamento rápido, com os pontos de medida da temperatura.

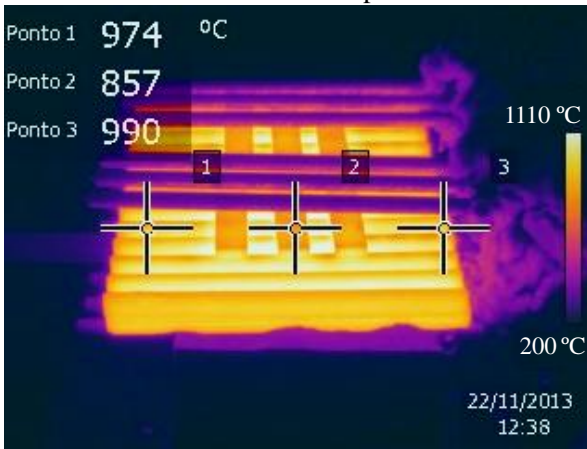
A Figura 11 apresenta o gráfico com a taxa de resfriamento em que os corpos de prova foram submetidos. Observa-se que no início do resfriamento houve uma queda mais rápida de temperatura. Entre a temperatura de 860 e 650 °C (região de desenvolvimento da têmpera), a taxa de resfriamento ficou em 4 °C/s. Em condições industriais, a taxa de resfriamento nesta etapa corresponde a valores <1,0 °C/s.

Figura 9 - Aparato para resfriamento rápido das peças.



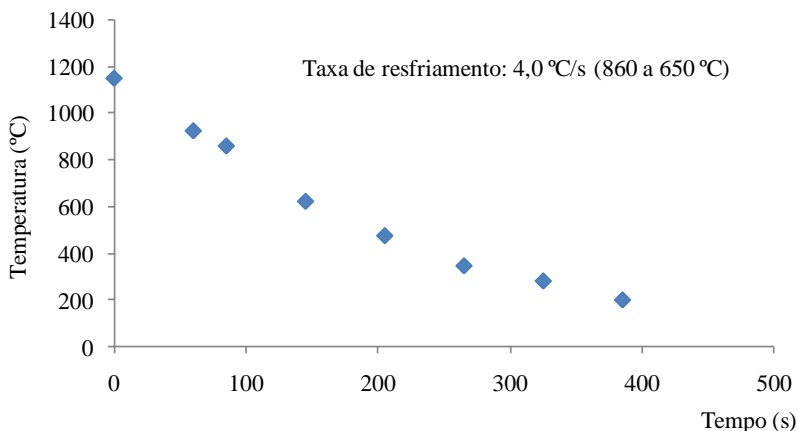
Fonte: O autor

Figura 10 - Imagem termográfica dos corpos de prova submetidos ao resfriamento rápido.



Fonte: O autor

Figura 11 - Gráfico da taxa de resfriamento rápido.



Fonte: O autor

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Composição Química das matérias-primas

Para a determinação da composição química das matérias-primas, foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Equipamento Espectrômetro de Raios X marca Philips modelo PW 2400 por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

4.4.2 Composição mineralógica

Foi utilizada a Difração de raios X (DRX) para identificar e quantificar as fases cristalinas das matérias-primas de partida e das formulações queimadas para identificar as partículas de segunda fase. A quantificação de fases das matérias-primas foi realizada por análise racional. Para a quantificação de fases das massas já queimadas foi utilizado o método de Rietveld com padrão interno de fluorita (DE NONI et al., 2010). Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos (Shimadzu, XRD 6000) 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° e 80° (2θ), velocidade $0,02^\circ/\text{s}$. Os difratogramas das formulações queimadas estão demonstradas no Anexo B.

4.4.3 Distribuição do tamanho de partículas

Foram utilizadas as técnicas: a) Sedígrafo, que utiliza a lei de Stokes, esta técnica foi escolhida para a argila, caulim e talco por possuírem partícula com forma lamelar. Foi utilizado o equipamento Sedigraph 5000d; b) Analisador de tamanhos de partículas a laser utilizado para o feldspato e quartzo. Para esta caracterização foi utilizado o equipamento Cilas 1064 (meio líquido).

4.4.4 Caracterização dos controles de processamento

As caracterizações dos corpos de prova em estado cru foram realizadas para identificar em cada formulação, resultados que pudessem levar à constatação de melhores comportamentos durante as etapas de processamento industrial.

4.4.4.1 Densidade aparente a seco e queimado

Para o ensaio de densidade aparente foram utilizados 5 corpos de prova de cada formulação. Foi utilizado o método por empuxo de mercúrio para medida da densificação do corpo. O resultado da densidade aparente a queimado foi utilizada no diagrama de greseificação para determinar a temperatura de queima de cada composição (anexo).

A contribuição deste parâmetro para o processo está relacionada a menor variação dimensional das peças após a queima, fator positivo principalmente para os produtos que não são retificados, no que diz respeito a perdas de qualidade e fracionamento dos tamanhos.

4.4.4.2 Resistência mecânica à flexão a seco

Para o ensaio de resistência mecânica à flexão a seco foram utilizados 3 corpos de prova. Foi utilizado o método de flexão em três pontos (equipamento EMIC DL 10000, célula de carga Trd23, extensômetro Trd6).

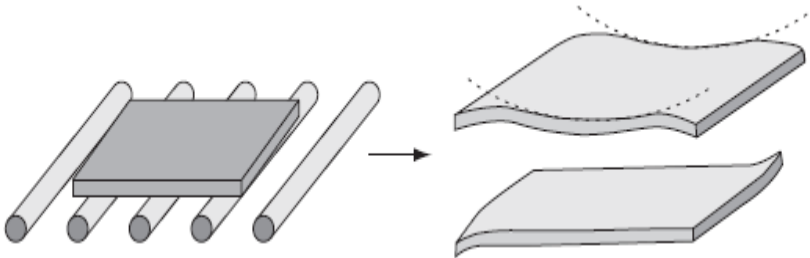
No processo produtivo este parâmetro auxilia na redução das perdas (quebras) de material durante a etapa de decoração, já que para porcelanatos não esmaltados a técnica de aplicação de sais solúveis como elemento decorativo exige uma grande quantidade de água. E para os porcelanatos esmaltados, as diversas aplicações de engobes, esmaltes, tintas e esfumaturas comprometem a resistência da peça durante a decoração.

4.4.4.3 Medida da deformação pirolástica

Para a medida da deformação pirolástica foram utilizados 2 corpos de prova. O teste foi realizado apoiando os extremos do corpo de prova com dimensão de 20 mm x 80 mm x 6 mm sobre uma superfície plana. A distância entre os apoios foi fixada em 55 mm. Após foram colocadas para queima. A medida da deformação foi realizada com auxílio de um paquímetro de resolução 0,02 mm, apoiando-se o corpo de prova sobre uma superfície plana e medindo-se a flecha encontrada, subtraindo-se a espessura do corpo de prova.

Nos fornos industriais para revestimentos cerâmicos as peças são movimentadas sobre rolos refratários. Mesmo não estando paradas sobre eles, existe a atuação da força da gravidade e os desvios podem se manifestar de diferentes modos, como exemplifica a Figura 12. A falta de conformidade entre a distância de separação dos rolos e as dimensões das peças pode piorar os efeitos da piroplasticidade.

Figura 12 - Representação da manifestação industrial da deformação pirolástica.



Fonte: Milak et al., (2007)

4.4.5 Resistência mecânica à flexão queimado

Para a medida da resistência mecânica à flexão queimado foram utilizados 4 corpos de prova, tanto para o resfriamento lento quanto para o resfriamento rápido. Para medir a resistência mecânica das formulações, foi utilizado o método de flexão em três pontos, que consiste em submeter a superfície do corpo de prova a um estado de tração, provocando conseqüentemente seu rompimento. Para o ensaio de resistência foi utilizada a máquina universal de ensaios EMIC DL 10000, célula de carga Trd23, extensômetro Trd6.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é utilizado para o estudo de superfícies, estruturas, morfologia e formas dos materiais. Foi analisada a superfície de seções polidas para permitir o estudo do interior das amostras que foram submetidas a diferentes processamentos. As amostras foram inicialmente polidas com pasta de alumina 1 µm, embutidas e atacadas com ácido fluorídrico com concentração de 1% por 30 s. Após ataque, as amostras foram recobertas com ouro. Equipamento utilizado para o estudo das superfícies foi o Zeiss EVO MA10.

4.4.7 Medida da porosidade

Para determinar a porosidade das formulações, foi utilizado o ensaio de determinação da densidade real do sólido utilizando o equipamento Quantachrome Ultramic 1200e. A preparação da amostra iniciou com a trituração em almofariz de porcelana e peneiradas em peneira 150 mesh de abertura 100 µm. A medida da porosidade pode ser quantificada pela fórmula:

$$\%P = [1 - (\text{densidade aparente} / \text{densidade real do sólido})] * 100$$

4.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para o tratamento estatístico foi utilizado o modelo quadrático com interações para as fases illita, caulinita e talco. O limite de confiabilidade do sistema foi fixado em 95%. O software utilizado foi o Statistica 8 Portable.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 4 demonstra o diâmetro médio de partículas das matérias-primas após moagem individual.

A argila íltica é a matéria-prima com menor d_{50} (cerca de 1,6 μm), dentro do estabelecido para argilas desta natureza.

Tabela 4 - Diâmetro médio de partículas.

Matéria-prima	d_{50} (μm)
Argila	1,6
Caulim	3,4
Talco	2,7
Quartzo	11
Feldspato	8,4

Fonte: O autor

A composição química das matérias-primas é apresentada na Tabela 5. Na Tabela 6 está apresentada a composição mineralógica das matérias-primas de partida. Em particular, o feldspato apresenta alto teor de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, somando 91% de fase fundente (albita e microclínio), desenvolvendo fusão a baixa temperatura, reagindo com outros constituintes para formar fase líquida durante a sinterização, a qual permeia na microestrutura densificando o corpo. A argila íltica, com 3,21% de K_2O , apresentou 14% de fase ílita. Foi escolhida para auxiliar na redução da temperatura de queima, pela introdução do óxido de potássio, e auxiliar no empacotamento de partículas no momento da conformação.

O talco caracteriza-se pelo alto teor de MgO , confirmado na análise química e composição mineralógica. Espera-se a redução da temperatura de máxima densificação. O teor de Fe_2O_3 presente no caulim, talco e argila é compatível com os usuais.

Os difratogramas estão listados na Figura 13. Para a matéria-prima quartzo não foi realizado o ensaio de DRX, pelo fato da análise química apresentar 98,87% de SiO_2 , demonstrando assim de que se trata somente de fase quartzo presente na matéria-prima.

Tabela 5 - Composição química das matérias-primas de partida (% em peso).

Óxido	Caulim	Talco	Argila		
			Ilítica	Feldspato	Quartzo
SiO ₂	46,80	65,87	55,37	66,12	98,87
Al ₂ O ₃	35,50	2,68	27,90	18,89	0,44
K ₂ O	0,30	0,16	3,21	11,46	0,00
Na ₂ O	0,10	0,06	0,09	2,52	0,07
MgO	0,20	23,71	0,81	0,06	0,06
CaO	0,20	0,50	0,06	0,11	0,03
Fe ₂ O ₃	3,50	1,69	2,97	0,15	0,07
MnO	0,10	0,08	0,05	0,01	0,00
P ₂ O ₅	0,10	0,05	0,05	0,03	0,02
TiO ₂	0,30	0,16	1,11	0,01	0,05
PF	13,00	5,07	8,44	0,67	0,39
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

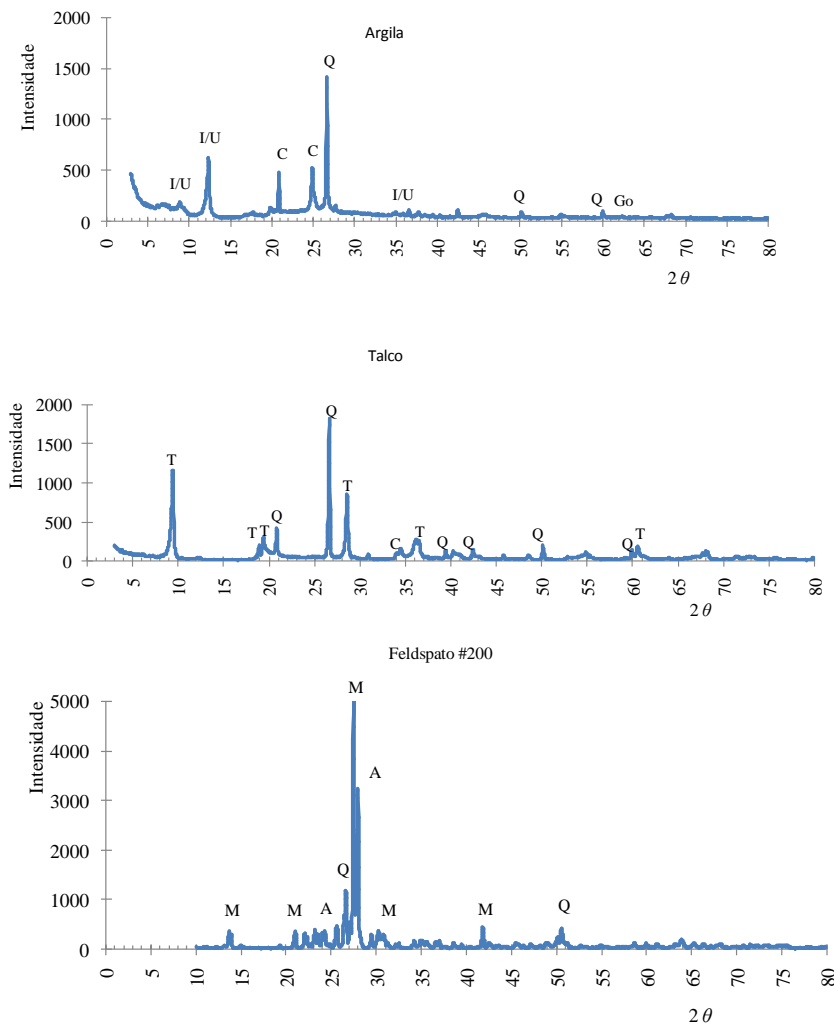
Fonte: O autor

Tabela 6 - Composição mineralógica das matérias-primas de partida.

Fase (%)	Feldspato	Argila Ilítica	Talco	Caulim	Quartzo
Quartzo	7	17	14	5	Principal fase
Microclínio	68	-	-	-	
Albita	23	-	-	-	
Talco	-	-	74	-	
Ilita	-	14	-	-	
Hematita	-	3	2	4	
Caulinita	-	46	7	87	
Muscovita	-	19	-	3	
Acessórios	2	1	3	1	

Fonte: O autor

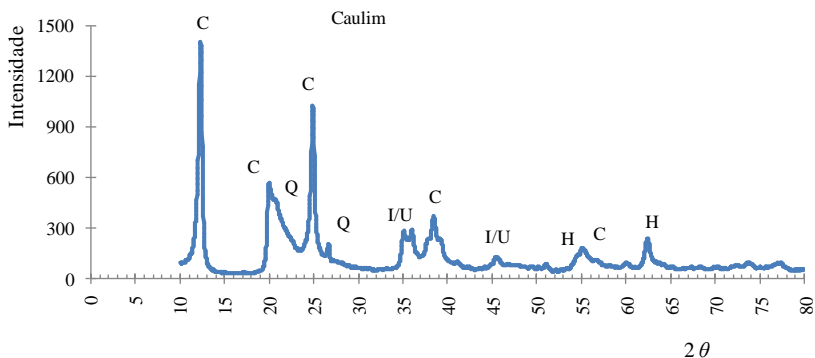
Figura 13 - Difratomogramas das matérias-primas de partida.



I/U – illita/muscovita; C – caulinita; Q – quartzo; M – microclínio; A – albita; T – talco; Go – Goetita; H – hematita;

Fonte: O autor

Figura 13 - Difratomogramas das matérias-primas de partida (continuação).



I/U – ilita/muscovita; C – caulinita; Q – quartzo; M – microclínio; A – albita; T – talco; Go – Goetita; H – hematita;

Fonte: O autor

5.1 DENSIFICAÇÃO A SECO

A Tabela 7 apresenta os resultados de densidade aparente para as composições ensaiadas. Os valores variaram entre 1,74 e 1,95 g/cm³. Os resultados mais altos foram obtidos para as composições contendo maior teor de ilita. Os resultados mais baixos foram obtidos para as composições contendo menores teores de caulinita e ilita. Industrialmente se considera adequado valores de densidade aparente maiores que 1,85 g/cm³.

Tabela 7 - Resultado de densidade aparente a seco.

Formulação	Fase Caulinita (%)	Fase Talco (%)	Fase Iilita (%)	Densidade aparente seco (g/cm ³)	Desvio padrão
F1	35,0	0,0	0,0	1,826	0,002
F2	35,0	0,0	10,0	1,921	0,003
F3	25,0	0,0	10,0	1,906	0,002
F4	35,0	5,0	0,0	1,850	0,002
F5	35,0	5,0	10,0	1,947	0,005
F6	25,0	5,0	10,0	1,92	0,006
F7	25,0	5,0	0,0	1,783	0,007
F8	25,0	0,0	0,0	1,744	0,007
F9	25,4	5,4	18,4	1,951	0,003

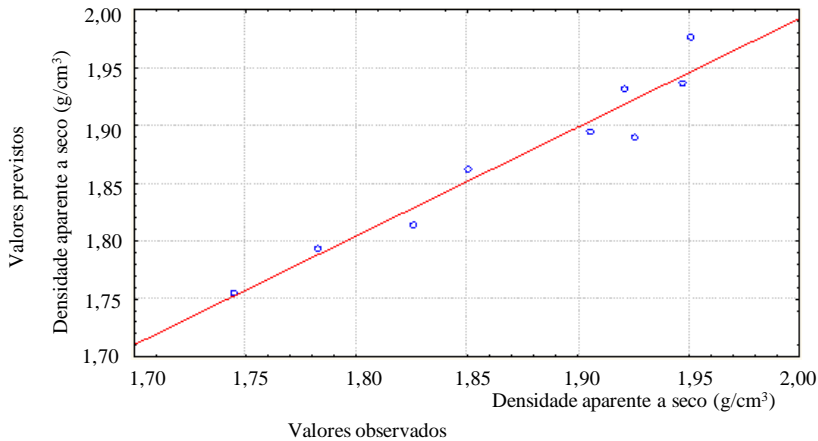
Fonte: O autor

Foi utilizado o modelo quadrático com interações para análise estatística. A Figura 14 demonstra a análise do resíduo, onde se pode verificar o bom ajuste do modelo escolhido.

A análise estatística na Tabela 8 confirma o efeito positivo da introdução de plastificantes nas formulações no que diz respeito à densificação a seco. O fator ilita individualmente teve maior significância nos resultados, sendo demonstrado pelo valor do coeficiente em 0,195. O fator ilita possui o valor p em 0,036 (4,4%), abaixo dos 5% de incerteza, já que o modelo foi analisado com 95% de limite de confiabilidade. Para os fatores caulinita e talco, nota-se que os coeficientes estão muito próximos de zero, o que demonstra a baixa significância destes fatores. Avaliando as interações $x_1.x_2$, $x_1.x_3$ e $x_2.x_3$, também pode-se notar a baixa significância demonstrada pelos coeficientes 0,004, -0,023 e -0,035 respectivamente, o que demonstra a não interferência destas interações na densificação a seco do material.

O R^2 em 0,949 mostra um bom ajuste do modelo.

Figura 14 - Gráfico de análise do resíduo para densidade aparente a seco - modelo quadrático.



Fonte: O autor

Tabela 8 - Análise dos efeitos estimados para a densidade aparente a seco. Limite de confiabilidade 95%.

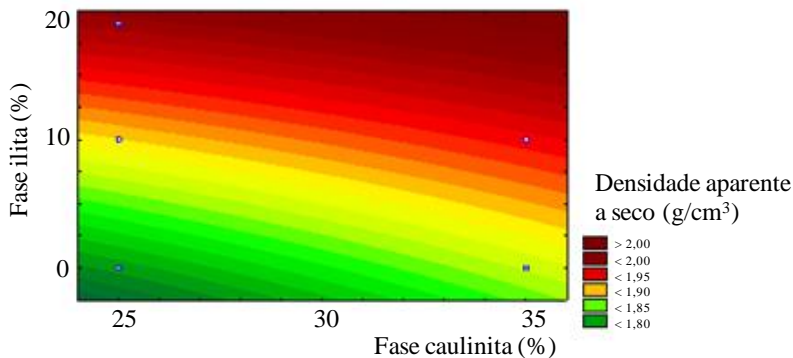
$$R^2 = 0,949$$

Fator	Coefficiente	Erro padrão	p
Intersecção	1,903	0,014	0,000053
Caulinita (x1)	0,042	0,028	0,267
Talco (x2)	0,006	0,028	0,856
Ilita (x3)	0,195	0,038	0,036
x1.x2	0,004	0,024	0,881
x1.x3	-0,023	0,038	0,612
x2.x3	-0,035	0,038	0,455

Fonte: O autor

A Figura 15 apresenta o gráfico da superfície de resposta para a densidade aparente a seco utilizando as formulações com talco para análise. Observa-se na região mais escura do gráfico a influência da ilita na densificação.

Figura 15 - Gráfico da superfície de resposta para a densidade aparente a seco em relação à ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).

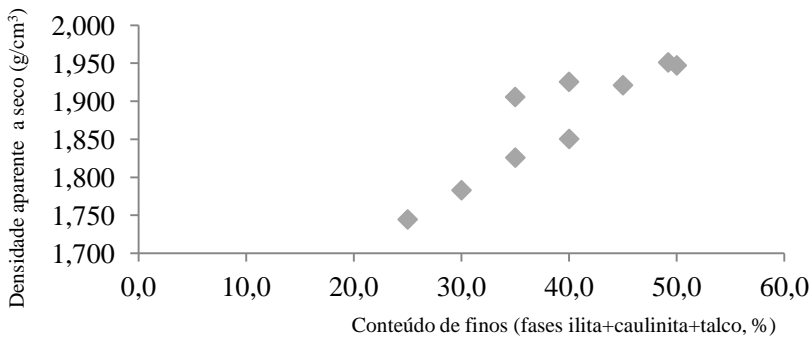


Fonte: O autor

O comportamento da densificação das formulações teve influência da argila ilítica e do caulim utilizado, uma vez que estes argilominerais são as fases mais finas da composição, proporcionando plasticidade com adição de água e melhorando o empacotamento entre as partículas não-plásticas. O talco não teve influência na plasticidade das formulações, podendo assim ser utilizado sem interferência neste parâmetro.

A Figura 16 demonstra o gráfico da densidade aparente a seco em função do conteúdo de finos (ilita+caulinita+talco). Pode-se notar o aumento da densidade com o aumento do conteúdo de finos. Este aumento é mais significativo entre os conteúdos de 30-45%, nota-se que para este sistema a maior densificação foi alcançada com 50% de partículas finas (fases ilita, talco e caulinita) e 50% de partículas grossas (fases quartzo e feldspato).

Figura 16 - Gráfico da densidade aparente a seco em função do conteúdo de finos.



Fonte: O autor

5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO A SECO

A Tabela 9 demonstra os resultados de resistência mecânica à flexão a seco. Os resultados oscilaram de 3,1 a 8,0 MPa. As formulações que possuem a fase ilita na composição foram as que desenvolveram maior resistência mecânica à flexão. Valores entre 3,5 e 4,5 MPa são encontrados em composições de escala industrial.

Tabela 9 - Resultado de resistência mecânica à flexão a seco.

Formulação	Fase Caulinita (%)	Fase Talco (%)	Fase Iilita (%)	Resistência mecânica a flexão seco (MPa)	Desvio padrão
F1	35,0	0,0	0,0	5,7	0,3
F2	35,0	0,0	10,0	7,5	0,3
F3	25,0	0,0	10,0	7,5	0,2
F4	35,0	5,0	0,0	5,7	0,3
F5	35,0	5,0	10,0	8,0	1,9
F6	25,0	5,0	10,0	7,5	0,4
F7	25,0	5,0	0,0	3,5	0,2
F8	25,0	0,0	0,0	3,1	0,1
F9	25,4	5,4	18,4	7,7	0,5

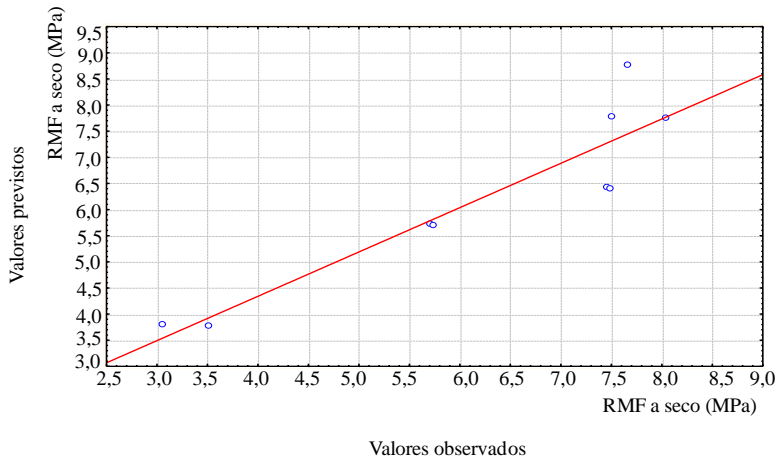
Fonte: O autor

A Figura 17 apresenta o gráfico da análise de resíduo. Pode-se notar que o modelo apresenta baixa qualidade de ajuste, sendo que os valores aparecem aleatoriamente, com maior dispersão acima do valor de 7,5 MPa. Para a análise estatística, foi utilizado o modelo quadrático com interações. A Tabela 10 demonstra a análise dos efeitos estimados.

Observa-se que a ilita apresentou o efeito mais significativo na resistência mecânica, demonstrado pelo valor de p em 0,014 (1,4% de incerteza). Demonstrando-se assim que o melhor empacotamento de partículas também contribuiu para uma maior resistência mecânica. No caso da resistência mecânica, a caulinita apresenta efeito mais significativo e o talco menos significativo em comparação com a densidade aparente. Isto sugere que para a resistência mecânica, além do empacotamento de partículas, existem interações com forças secundárias entre as partículas.

As interações do talco com ilita e talco com caulinita foram ignoradas, já que a fase talco não teve efeito significativo neste parâmetro e possibilitou assim o aumento nos graus de liberdade (aumento na possibilidade de combinações) para análise estatística do modelo.

Figura 17 - Gráfico de análise do resíduo para a resistência mecânica à flexão a seco.



Fonte: O autor

Tabela 10 - Análise dos efeitos estimados para resistência mecânica à flexão a seco; Limite de confiabilidade 95%.

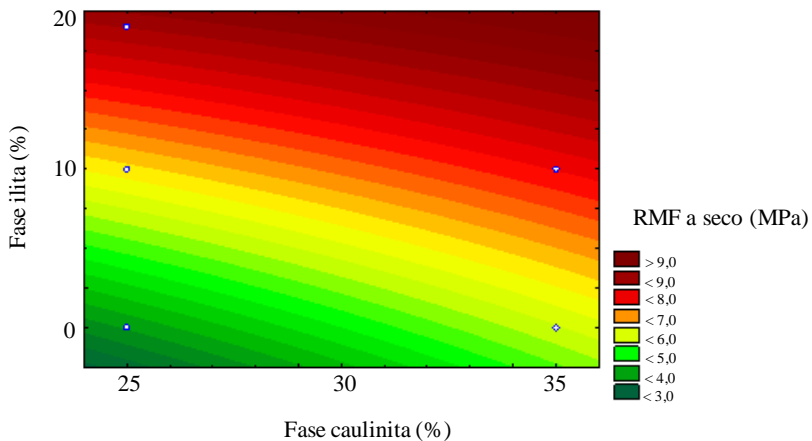
$R^2 = 0,869$

Fator	Coefficiente	Erro padrão	p
Intersecção	6,898	0,378	0,000053
Caulinita (x1)	1,340	0,757	0,151
Talco (x2)	-0,004	0,662	0,995
Ilita (x3)	4,360	1,036	0,014
x1.x3	-0,661	1,036	0,558

Fonte: O autor

Na Figura 18 está demonstrado o gráfico da superfície de resposta para a resistência mecânica à flexão a seco, analisando-se a relação da ilita e caulinita com a presença de talco na formulação. Nota-se que para alcançar a resistência mecânica à flexão a seco dentro dos parâmetros industriais, seria necessário 35% de fase caulinita sem a presença de ilita. Para valores de resistência acima dos parâmetros industriais a presença da ilita na composição se faz necessário.

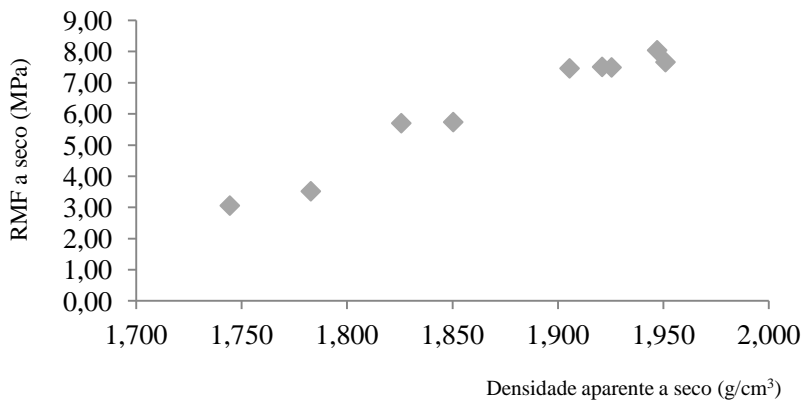
Figura 18 - Gráfico da superfície de resposta para a resistência mecânica à flexão a seco em relação a ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).



Fonte: O autor

Na Figura 19 se nota o aumento da resistência a seco à medida que se aumenta a densidade aparente. A redução dos espaços vazios deixa o corpo mais compacto, aumentando a interação entre as partículas.

Figura 19 - Gráfico do resultado de resistência mecânica em função da densidade aparente a seco.



Fonte: O autor

Tomando-se como base a composição C4 (25% de quartzo, 40% de feldspato e 35% de caulinita) estudada por De Noni et al. (2011), utilizando-se de um caulim bruto e somado as fases aportadas ilita e talco nas formulações, se pode afirmar que uma das restrições foi superada. O uso da ilita teve efeito significativo na densificação e resistência mecânica à flexão a seco, demonstrando ser uma boa opção a ser utilizada como plastificante. O uso de um caulim bruto como aporte de caulinita teve efeito positivo nos parâmetros citados acima.

O talco por sua vez não teve significância na densidade aparente e resistência mecânica à flexão a seco, ou seja, seu uso não contribuiu, mas também não prejudicou a etapa de conformação. O talco é um agente lubrificante, facilita a extração da peça, reduzindo assim o desgaste da caixa matriz.

5.3 TEMPERATURA DE QUEIMA

O resultado de temperatura de queima para cada formulação está demonstrado na Tabela 11. Para as massas de porcelanato, têm-se como ideal a faixa compreendida de 1180 a 1230 °C para temperatura de queima. O limite máximo de temperatura está associado à limitação construtiva dos fornos cerâmicos. Para o limite mínimo de temperatura à limitação está nos esmaltes utilizados no processo de fabricação.

A temperatura de queima da formulação F1 foi de 1260 °C, mesma temperatura reportada por De Noni et al. (2011) para a composição C4. Para as demais formulações os valores variaram de 1160 a 1230 °C.

As composições com menor temperatura de queima correspondem àquelas com maiores teores de ilita e talco. Esta tendência também pode ser observada no gráfico da Figura 20.

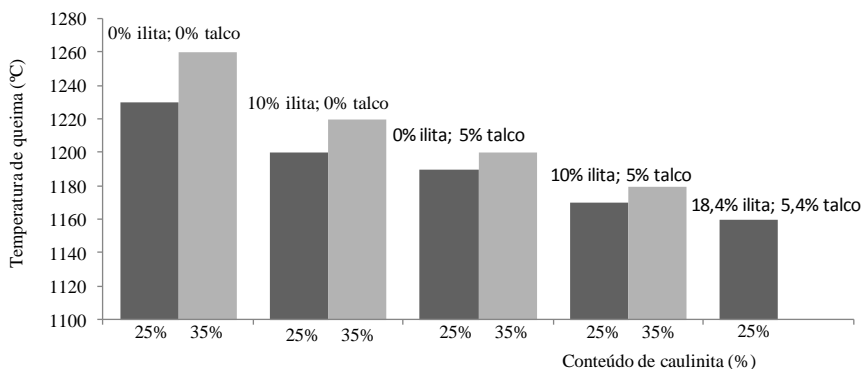
Tabela 11 - Temperatura de queima das formulações.

Formulação	Fase Caulinita (%)	Fase Talco (%)	Fase Ilita (%)	Temperatura de queima (°C)
F1	35,0	0,0	0,0	1260
F2	35,0	0,0	10,0	1220
F3	25,0	0,0	10,0	1200
F4	35,0	5,0	0,0	1200
F5	35,0	5,0	10,0	1180
F6	25,0	5,0	10,0	1170
F7	25,0	5,0	0,0	1190
F8	25,0	0,0	0,0	1230
F9	25,4	5,4	18,4	1160

Fonte: O autor

A Figura 20 representa o gráfico da variação de temperatura de queima com o percentual das fases talco, ilita e caulinita utilizado nas formulações.

Figura 20 - Gráfico de temperatura de queima em relação às fases talco, ilita e caulinita.



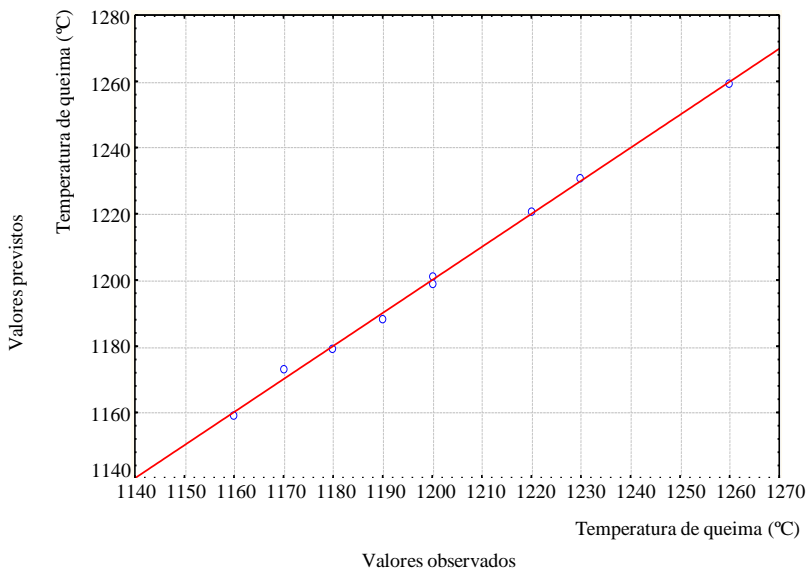
Fonte: O autor

A Figura 21 apresenta a análise do resíduo do modelo quadrático com interações. Pode-se observar o excelente ajuste entre os valores observados e previstos, os valores observados estão distribuídos

aleatoriamente e com baixa dispersão. A avaliação estatística demonstra o coeficiente negativo para o talco e ilita, valores de -35,98 e -48,70 respectivamente, com valores de p em 0,004 (0,4%), demonstrando que há de fato correlação entre a propriedade temperatura de queima e as fases ilita e talco. Ambas as fases com contribuições próximas para a redução da temperatura de queima. Esta constatação é visualizada na Tabela 12 dos efeitos estimados.

Para a caulinita o coeficiente é positivo com valor em 14,97 para a temperatura de queima, sua presença na composição acarreta em aumento na temperatura de queima, devido sua composição ser majoritariamente fases refratárias (sílica e alumina). Observa-se o excelente R^2 para este modelo 0,998.

Figura 21 - Gráfico de análise do resíduo para a temperatura de queima.



Fonte: O autor

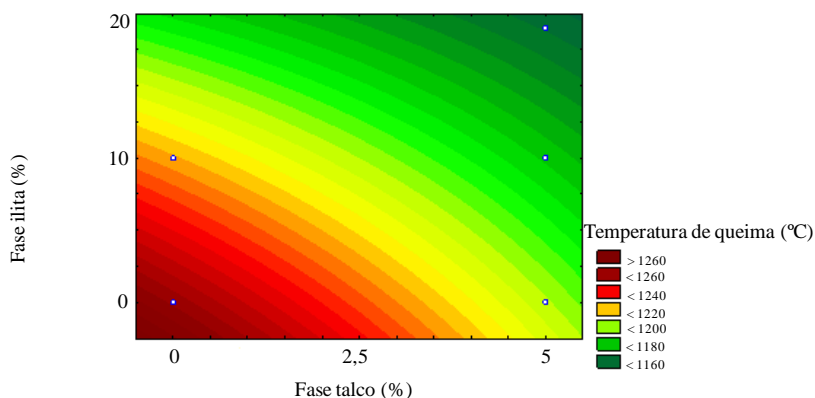
Tabela 12 - Análise dos efeitos estimados para temperatura de queima.
 Limite de confiabilidade 95%.
 $R^2 = 0,998$

Fator	Coefficiente	Erro padrão	p
Intersecção	1195,512	1,100	0,000001
Caulinita (x1)	14,975	2,199	0,021
Talco (x2)	-35,975	2,199	0,004
Ilita (x3)	-48,703	3,034	0,004
x1.x2	-7,670	1,866	0,054
x1.x3	-5,297	3,034	0,223
x2.x3	14,297	3,034	0,042

Fonte: O autor

A Figura 22 demonstra o gráfico de superfície de resposta para a temperatura de queima, avaliando-se o efeito da ilita e do talco com a presença da caulinita nas formulações. Pode-se observar que para formulações que não apresentem as fases ilita ou talco na composição, apresentam temperatura de queima acima 1240 °C.

Figura 22 - Gráfico da superfície de resposta para temperatura de queima em relação à ilita e talco (formulações com 35% de caulinita).



Fonte: O autor

O resultado da adição do talco na formulação demonstra que se pode obter uma redução na ordem de 40 °C na temperatura de máxima densificação. Este ganho está relacionado ao aumento da formação de fase

líquida e redução da viscosidade desta fase, as quais o talco em conjunto com o feldspato promove no momento da sinterização.

A utilização de talco em frações em massa de 5 a 28% combinado com feldspato causa a dissolução da mulita e aumento no conteúdo de vidro (BERNARDIN, 2006).

A fase ilita também contribuiu positivamente para a redução de temperatura. Todas as formulações que utilizaram esta fase obtiveram temperaturas de máxima densificação dentro do intervalo esperado para o processo (1180 a 1220 °C). Esta redução na temperatura de queima está relacionada ao aporte de óxido fundente (elementos alcalinos). No caso da ilita, o óxido de potássio e o tamanho reduzido das partículas.

5.4 DEFORMAÇÃO PIROPLÁSTICA

Deformação piropilástica é o desvio permanente na planaridade de um material ocorrido a elevada temperatura por ação da força da gravidade. Os principais fatores que podem contribuir com a deformação piropilástica são: a) quantidade de fase líquida; b) viscosidade da fase líquida; c) temperatura e permanência na máxima temperatura; d) porosidade inicial (densidade aparente a seco); e) fase mulita formada na queima (MILAK et al., 2007)

Na Tabela 13 estão demonstrados os resultados da deformação piropilástica.

As formulações com os maiores valores de deformação piropilástica são as que apresentaram menor conteúdo de caulinita, as formulações que contém talco também desenvolveram maior deformação piropilástica. Valores entre -2,0 a -3,0 mm de flecha são encontrados em formulações utilizadas industrialmente.

Tabela 13 - Resultado de deformação pirolástica.

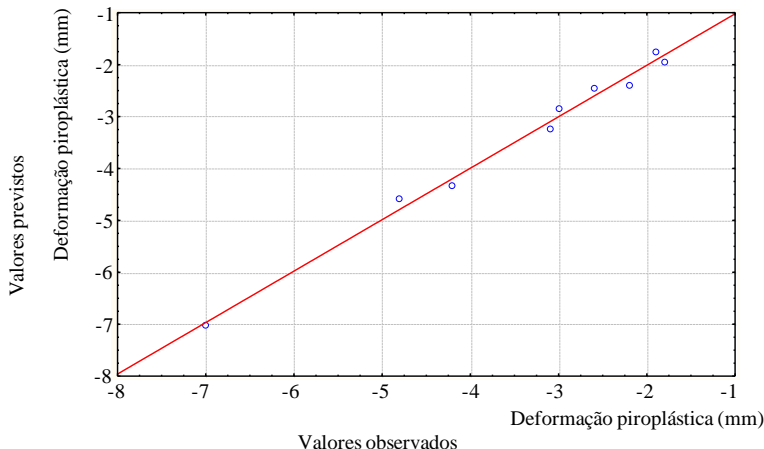
Formulação	Fase Caulinita (%)	Fase Talco (%)	Fase Ilita (%)	Deformação Pirolástica (mm)	Desvio padrão
F1	35,0	0,0	0,0	-2,60	0,00
F2	35,0	0,0	10,0	-1,80	0,22
F3	25,0	0,0	10,0	-3,00	0,14
F4	35,0	5,0	0,0	-3,10	0,07
F5	35,0	5,0	10,0	-1,90	0,04
F6	25,0	5,0	10,0	-4,80	0,28
F7	25,0	5,0	0,0	-7,00	0,50
F8	25,0	0,0	0,0	-4,20	0,07
F9	25,4	5,4	18,4	-2,20	0,64

Fonte: O autor

A Figura 23 demonstra o gráfico da análise do resíduo para a deformação pirolástica. Foi utilizado o modelo quadrático com interações. Pode-se observar o bom ajuste do modelo, os valores estão muito próximos a reta identidade.

A análise estatística para a deformação pirolástica está demonstrada na Tabela 14. O coeficiente negativo do talco com valor em -0,822, demonstra que esta fase contribuiu para uma maior deformação pirolástica, sendo que para a ilita e caulinita os coeficientes são positivos, com valores em 2,730 e 1,922 respectivamente, contribuindo para a redução da deformação pirolástica. O valor em 0,986 do R^2 demonstra o excelente ajuste do modelo.

Figura 23 - Gráfico de análise do resíduo para deformação pirolástica.



Fonte: O autor

Tabela 14 - Análise dos efeitos estimados para deformação pirolástica. Limite de confiabilidade 95%.

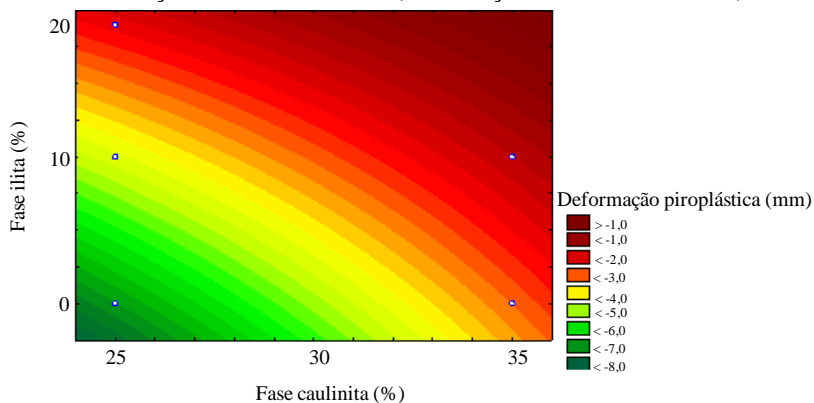
$$R^2 = 0,986$$

Fator	Coefficiente	Erro padrão	p
Intersecção	-2,911	0,162	0,00307
Caulinita (x1)	1,922	0,323	0,027
Talco (x2)	-0,822	0,323	0,126
Ilita (x3)	2,730	0,446	0,026
x1.x2	0,936	0,274	0,076
x1.x3	-0,930	0,446	0,172
x2.x3	0,930	0,446	0,172

Fonte: O autor

A Figura 24 apresenta o gráfico da superfície de resposta para a deformação pirolástica com a fase talco presente nas composições. À medida que se aumentou o teor de caulinita e ilita, o valor de deformação pirolástica diminuiu. A região escura do gráfico demonstra os melhores resultados de deformação pirolástica.

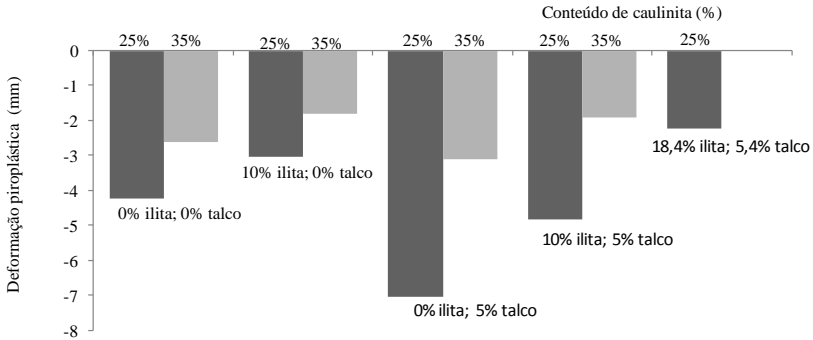
Figura 24 - Gráfico da superfície de resposta para deformação pirolástica em relação à ilita e caulinita (formulações com 5% de talco).



Fonte: O autor

Na Figura 25 está apresentado o gráfico da deformação pirolástica em função da adição de caulinita, ilita e talco nas formulações estudadas. Verifica-se que a deformação pirolástica foi reduzida consideravelmente para maiores teores de caulinita. Este comportamento está associado: 1) ao melhor empacotamento de partículas durante a conformação, por consequência uma menor porosidade a seco; 2) a caulinita durante a queima, que transforma-se principalmente em mulita primária, formando uma proteção microestrutural refratária que suporta parte da deformação. Os resultados encontrados para a deformação pirolástica estão de acordo com Milak et al. (2007).

Figura 25 - Gráfico da deformação pirolástica em função das fases caulinita, ilita e talco.



Fonte: O autor

A fase ilita contribuiu para a redução da deformação pirolástica. Associa-se isto ao auxílio no empacotamento de partículas na conformação e à redução de temperatura que esta fase proporciona pela introdução do óxido de potássio. O talco quando incorporado sem a presença da ilita resulta em uma maior deformação pirolástica, sendo que esta fase aporta magnésio que em conjunto com o feldspato formam eutético (BERNARDIN, 2006), aumentando a quantidade de fase líquida com redução da viscosidade. Quando associado à ilita e à caulinita na composição, o efeito é menos significativo na deformação pirolástica.

Comparando-se o efeito do talco sobre a densidade aparente, a resistência mecânica à flexão à seco, a temperatura de queima e a deformação pirolástica, se pode verificar que para os dois primeiros parâmetros o talco não apresentou efeito estatístico significativo. Para os dois últimos o talco teve efeito significativo. Para a temperatura de queima, esta fase proporcionou redução, porém para a deformação pirolástica contribuiu para um resultado negativo.

5.5 EVOLUÇÃO DAS FASES FORMADAS NA QUEIMA

A Tabela 15 apresenta a composição final encontrada para cada formulação.

As fases formadas após a queima são: mulita, quartzo e vidro/fase amorfa. A fase quartzo quantificada após a queima variou em fração mássica em 0,17 a 0,23, o que demonstra que houve dissolução desta fase na matriz vítrea. A composição F9 com maior teor residual de quartzo foi

aquela com menor temperatura de queima. A mulita formada variou de 0,09 a 0,20 em fração mássica. As formulações que contém o maior teor de caulinita foram as que apresentaram maior fração de mulita formada.

Em todas as formulações, o teor de mulita foi igual ou maior quando comparado com os valores típicos apresentados pela Figura 4 (DONDI, 2009). A fase vítrea variou contrariamente à formação da mulita. Quanto mais mulita formada, menor o teor de fase vítrea/amorfa quantificada.

A fase de maior interesse neste estudo é a mulita. Comparando-se o teor de mulita formada na F1 deste estudo com a C4 reportada por De Noni et al. (2009), o maior teor de mulita formada neste estudo pode ser explicado pela composição mineralógica dos materiais de partida, sendo que as matérias-primas utilizadas difere das utilizadas por De Noni et al. (2009).

Tabela 15 - Composição mineralógica final dos corpos de prova queimados (fração mássica, X).

Formulação	Fase Caulinita (%)	Fase Talco (%)	Fase Ilita (%)	X Mulita	X Quartzo	X Vidro/ Amorfo
F1	35	0	0	0,19	0,18	0,63
F2	35	0	10	0,20	0,19	0,61
F3	25	0	10	0,16	0,20	0,64
F4	35	5	0	0,18	0,17	0,65
F5	35	5	10	0,18	0,19	0,63
F6	25	5	10	0,09	0,20	0,71
F7	25	5	0	0,11	0,21	0,68
F8	25	0	0	0,14	0,18	0,68
F9	25,4	5,4	18,4	0,13	0,23	0,64

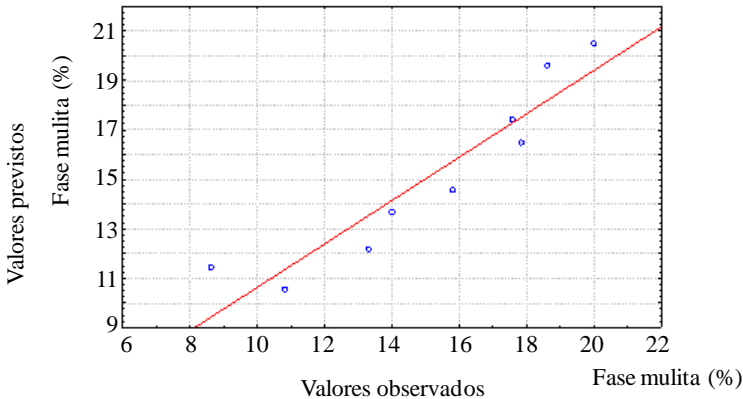
Fonte: O autor

A Figura 26 apresenta o gráfico de análise do resíduo para a fase mulita. Se pode observar o excelente ajuste do modelo linear utilizado.

Os resultados da análise estatística demonstram que a formação da mulita nas composições está intimamente ligada à presença da caulinita. Na Tabela 16 dos efeitos estimados está apresentado o efeito significativo desta fase na formação da mulita, apresentado pelo maior coeficiente com valor em 5,933 e com valor de p em 0,004 (0,4% de incerteza). A fase talco aparece com coeficiente negativo com valor de -3,111, demonstrando que esta fase não contribui com a formação de mulita. A

fase ilita apresenta valor do coeficiente em 1,612, o valor positivo demonstra que a ilita auxilia na formação da mulita, mas com baixa significância demonstrado pelo valor de p em 0,384 (38,4% de incerteza). A ilita atua na redução da temperatura sem interferir na formação da mulita.

Figura 26 - Gráfico de análise do resíduo para fase mulita.



Fonte: O autor

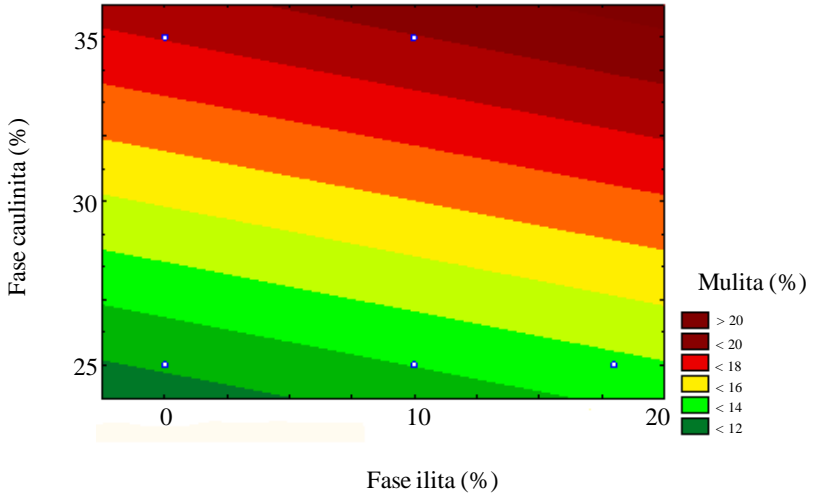
Tabela 16 - Efeitos estimados: Fase mulita. Limite de confiabilidade 95%. $R^2 = 0,877$

Fator	Coefficiente	Erro padrão	p
Intersecção	15,901	0,628	0,000002
Caulinita (x1)	5,933	1,159	0,004
Talco (x2)	-3,111	1,159	0,044
Ilita (x3)	1,612	1,691	0,384

Fonte: O autor

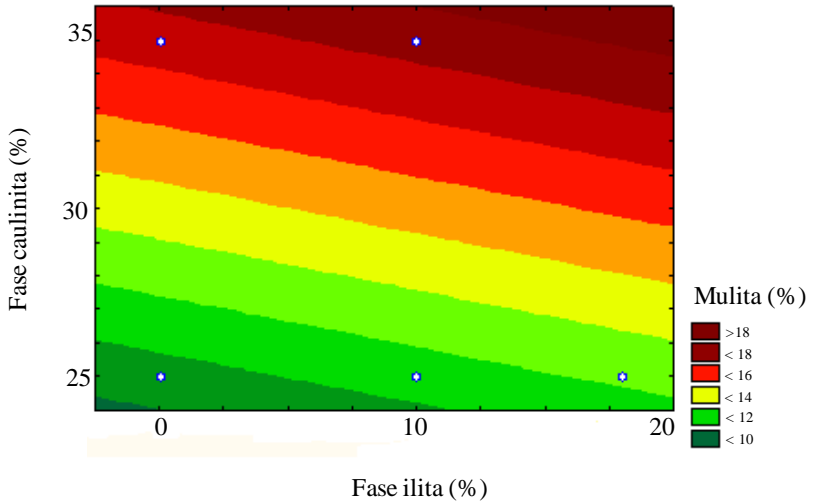
As Figuras 27 e 28 apresentam o gráfico de superfície de resposta para a formação da mulita, avaliando-se o efeito do talco na composição. Pode-se notar que para as composições com talco, o teor máximo de mulita a ser formada é de aproximadamente 20%. Para as composições sem a presença de talco os valores podem chegar a aproximadamente 28% de mulita formada.

Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta para a fase mulita (formulações com 0% de talco).



Fonte: O autor

Figura 28 - Gráfico da superfície de resposta para a fase mulita (formulações com 5% de talco).



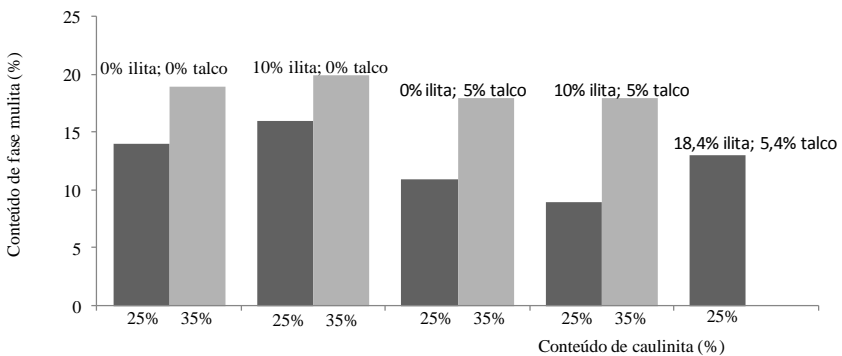
Fonte: O autor

A mulita primária tem sua formação principalmente a partir da caulinita, cujo mecanismo de formação foi estudado por Romero, Márquez e Rincón (2005), e Lee et al. (2007) verificou a formação da mulita em argilas e cerâmicas vítreas.

Na Figura 29 pode-se observar que a formação da mulita tem dependência do conteúdo de caulinita. Nas formulações com 0% de talco e 10% de ilita houve aumento de formação da fase mulita, o que é função do aporte de mineralizadores (impurezas) e da caulinita presente na ilita. Nas composições que foram adicionadas as fases talco e ilita simultaneamente, ocorreu uma redução na formação da mulita. Isto pode ser explicado devido a baixa temperatura de queima destas formulações, promovida pelo magnésio e potássio presentes no talco e ilita respectivamente, não havendo assim temperatura suficiente para formação desta fase.

A fase talco presente em algumas composições teve efeito negativo no mecanismo de formação da mulita, provavelmente pela redução da temperatura de queima e aumento da fase líquida, que ocasiona a diluição da mulita como relatado por Bernardin (2006).

Figura 29 - Gráfico da relação da fase mulita formada em relação às fases caulinita, ilita e talco.



Fonte: O autor

Na Figura 30 está detalhado uma sequência de micrografias obtidas por MEV dos corpos de prova resultantes da queima correspondente das 9 formulações estudadas. Na micrografia da formulação F1 estão identificados os principais componentes da microestrutura: porosidade (P), vidro proveniente da dissolução do feldspato (VA), partículas de quartzo (Q), mulita (M) e vidro de caulinita (VC) (DE NONI et al., 2009).

As micrografias são tipicamente de um porcelanato, conforme publicado por outros autores (LEE et al., 2007; DE NONI et al., 2011).

As micrografias estão dispostas lado a lado levando em consideração o teor de caulinita de cada formulação. Consequentemente diferenças nos teores de mulita que foram quantificadas.

Observando as micrografias F1 (35% fase caulinita) vs F8 (25% fase caulinita) é possível verificar a maior quantidade de mulita presente na F1.

Figura 30 - Micrografias das formulações estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), vidro de albita (VA), mulita (M), vidro de caulinita (VC).

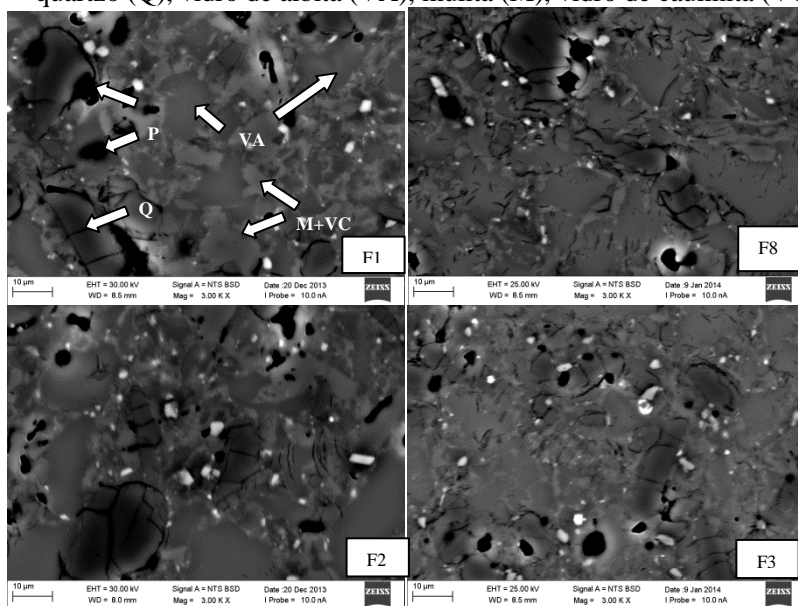
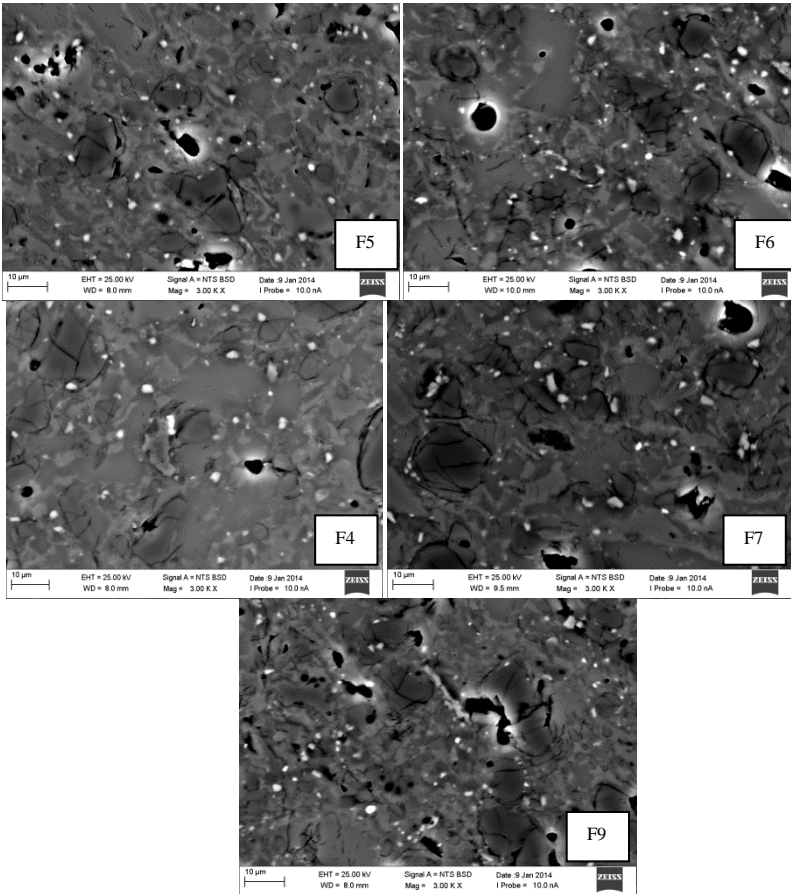


Figura 30 - Micrografias das formulações estudadas: porosidade (P), quartzo (Q), vidro de albita (VA), mulita (M), vidro de caulinita (VC) (continuação).



Fonte: O autor

5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados alcançados na resistência mecânica à flexão queimado no resfriamento rápido e lento.

A faixa de variação da resistência no resfriamento lento ficou de 66 a 85 MPa. A composição F1 apresentou 71 MPa de resistência mecânica no resfriamento lento. Este valor está próximo à resistência da

composição C4 estudada por De Noni (2007), onde este encontrou 70,1 MPa para a mesma composição de fases e mesma condição de resfriamento, porém com matérias-primas distintas. Isto valida os resultados encontrados na resistência mecânica deste estudo.

Os resultados de resistência mecânica para o resfriamento rápido oscilaram de 73 a 90 MPa, valores que também se aproximaram dos valores reportados por De Noni (2007). A diferença de resistência mecânica à flexão para as duas formas de resfriamento variou de -3 a 15 MPa.

Observa-se que em praticamente todas as formulações houve um incremento da resistência mecânica, que pode ser devido a tensão residual na superfície de têmpera, produzida pelo resfriamento rápido dos corpos de prova, como relatado por De Noni et al. (2011).

Tabela 17 - Resultado da resistência mecânica à flexão queimado (RMF) nas diferentes formas de resfriamento: RR (Resfriamento rápido); RL (Resfriamento lento).

Formulação	RMF Resfriamento lento (MPa)	RMF Resfriamento rápido (MPa)	Diferença RMF (RR-RL) (MPa)
F1	71,4	77,1	5,6 ±4,7
F2	83,6	80,7	- 3,0 ±5,9
F3	68,4	81,9	13,5 ±5,9
F4	66,3	73,4	7,1 ±4,5
F5	76,7	85,6	8,9 ±6,6
F6	72,1	86,9	14,7 ±4,3
F7	70,3	73,0	2,8 ±3,2
F8	66,1	79,4	13,3 ±3,5
F9	85,0	89,9	5,0 ±6,9

Fonte: O autor

A Tabela 18 apresenta o resultado de porosidade das formulações. Analisando-se os resultados, a resistência mecânica não está sendo afetada pela pequena variação de porosidade.

Tabela 18 - Resultado de porosidade

Formulação	Fase	Fase	Fase	Porosidade
	Caulinita	Talco	Ilita	
	%	%	%	%
F1	35	0	0	5,3
F2	35	0	10	6,1
F3	25	0	10	5,6
F4	35	5	0	5,7
F5	35	5	10	5,9
F6	25	5	10	6,0
F7	25	5	0	4,3
F8	25	0	0	3,7
F9	25,4	5,4	18,4	4,8

Fonte: O autor

O efeito de reforço provocado pelo resfriamento rápido pode ser observado na Tabela 17. Somente a formulação F2 teve redução na resistência mecânica à flexão.

Apesar do aumento da resistência mecânica, as microestruturas poderiam estar degradadas. Para uma mesma condição de resfriamento rápido, quanto maior a diferença entre a resistência mecânica, menos degradada está a microestrutura, conforme resultados publicados (DE NONI et al., 2009; DE NONI et al., 2011) e apresentados na Figura 8. Os autores relataram que o teor de mulita tem efeito direto sobre a proteção microestrutural.

Entretanto, este comportamento exibe um teor ótimo de mulita para promover a proteção microestrutural.

O fator que diferencia o desempenho mecânico na etapa de resfriamento rápido é o incremento do tamanho do defeito natural (DE NONI et al., 2011). Nestes casos a presença da mulita interconectada oferece maior resistência ao incremento do tamanho do defeito natural, melhorando assim o desempenho mecânico nas solicitações de tensão.

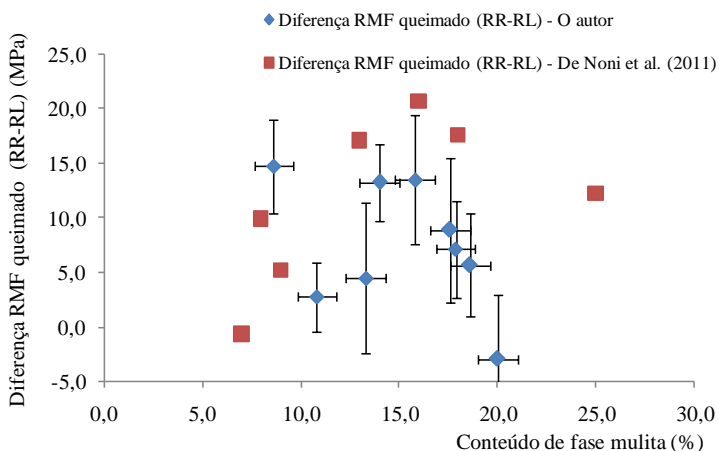
Os resultados alcançados demonstram que o excesso de mulita formada pode contribuir negativamente para com a proteção microestrutural. Este fenômeno pode ser explicado pela possível geração de tensão microscópica de tração na matriz vítrea, devido à expansão natural do mecanismo de formação da mulita. O estado de tensão de tração desenvolvido na matriz diminui a força necessária para aumentar o tamanho do defeito natural.

O intervalo de melhor resultado naquele estudo estava compreendido entre 13 a 18% de mulita, com teor ótimo em 16%.

Na Figura 31 estão apresentados os resultados da diferença da resistência mecânica à flexão no resfriamento rápido e lento em função do conteúdo de mulita. No mesmo gráfico estão recompiladas as informações publicadas por De Noni et al. (2011) para efeito comparativo.

Observa-se que os resultados são semelhantes, ou seja, apresentam um ponto de máximo numa faixa de teor de mulita entre 14 e 18%.

Figura 31 - Gráfico comparativo da diferença de RMF (RR-RL) em função do conteúdo de mulita formada na queima.



Fonte: O autor

O ponto de ótimo divide duas regiões: (1) uma região com teor de mulita acima de 18%, onde fica evidenciado que o excesso de mulita prejudica o desempenho da microestrutura numa condição de resfriamento rápido; (2) a região com teor de mulita abaixo de 14%. Nesta região, apesar da tendência, algumas composições apresentaram bom desempenho mecânico mesmo com baixo teor de mulita. Os resultados deste trabalho, assim como os publicados por De Noni et al. (2011) reforçam significativamente as conclusões de que um teor de mulita em torno de 16% é ideal no que diz respeito ao desempenho de porcelanatos em condição de resfriamento rápido.

6 CONCLUSÃO

O comportamento da resistência mecânica do porcelanato submetido a resfriamento rápido foi estudado introduzindo-se as fases talco e ilita como proposta de projeto de microestrutura, limitando-se restrições de processamento industrial impostas por composições estudadas anteriormente com o mesmo objetivo.

Sobre os resultados de processamento, as fases propostas apresentaram efeitos significativos.

No processo de conformação, a fase ilita contribuiu positivamente nas propriedades de densificação a seco e resistência mecânica à flexão a seco. A argila utilizada como aporte da fase ilita é utilizada industrialmente, sua constituição mineralógica e fina distribuição de partículas tiveram papel fundamental nos ganhos na densificação da peça. Por consequência, o resultado de resistência mecânica à flexão também foi significativo, cabendo ao empacotamento de partículas o principal fator responsável por este resultado. Os ganhos nesta etapa, também contribuíram no desempenho mecânico. A fase talco não apresentou efeito significativo no processo de conformação para com os parâmetros tecnológicos estudados, mesmo nas interações com outras fases. Por outro lado não prejudicou o desempenho das misturas nesta etapa.

No processo de queima, as fases talco e ilita contribuíram para a redução da temperatura de queima a valores tipicamente utilizados em escala industrial. Todas as formulações em que foram adicionadas as fases talco e ilita, seja individual ou em conjunto, reduziram a temperatura de queima de 1260 °C para aproximadamente 1200 °C. A fase talco teve efeito mais significativo, o que de fato era esperado, pelo aporte de magnésio, que forma eutético com o feldspato utilizado em todas as formulações. Seu uso em escala industrial não é novo e precisa ser avaliado com base em todas as etapas. A fase ilita, pela introdução do potássio também contribuiu para redução da temperatura de queima. Pode-se também associar-se a esta redução à fina distribuição granulométrica, deixando assim o material mais reativo.

A deformação pirolástica medida nesta etapa foi influenciada principalmente pelo aporte da caulinita. Esta fase é constituída majoritariamente por elementos refratários (alumina e sílica), elementos estes responsáveis pela formação de mulita interconectada que suporta parte da deformação. A distribuição de partículas fina da fase caulinita auxilia no empacotamento, envolvendo as partículas de maior tamanho, interconectando toda a matriz. Este parâmetro é influenciado também pela temperatura de queima. Assim, as formulações que tiveram redução da

temperatura também obtiveram bons resultados de deformação pirolástica.

O desempenho da resistência mecânica no resfriamento lento está associado às formulações com maior conteúdo de ilita, o que sugere a dependência deste parâmetro à densificação do material antes da queima.

Quanto ao comportamento no resfriamento rápido, houve incremento na resistência mecânica na maioria das formulações, apenas em uma a resistência ficou menor. Então, isto comprova que o porcelanato tem a resistência mecânica melhorada quando submetido a altas taxas de resfriamento, tendo comportamento análogo aos vidros temperados.

A composição mineralógica após queima demonstrou que foram alcançados conteúdos de mulita acima das encontradas em literatura, muito provavelmente em função da composição mineralógica de partida das matérias-primas utilizadas neste estudo. O que demonstra que se pode alcançar conteúdos diferentes de mulita mesmo que processadas em temperatura e tempo de permanência baixo em relação as porcelanas, ou seja, mais compatíveis com as condições industriais para a produção de revestimentos cerâmicos.

Os resultados demonstraram que a mulita tem efeito positivo na proteção microestrutural no momento do resfriamento. Existe uma faixa ideal no conteúdo de mulita formada na microestrutura, entre 13 e 18%. Para conteúdos acima de 18%, a degradação microestrutural aumenta com o aumento no teor de mulita. Para conteúdos abaixo de 13%, a tendência geral é aumento na degradação microestrutural com a diminuição no teor de mulita. Entretanto, foi identificado algum desvio nesta tendência, o que sugere que seja uma região de comportamento instável.

O projeto de microestrutura com base nos teores ótimos de mulita, aliado ao uso do planejamento experimental de misturas, pode ser utilizado industrialmente, permitindo a definição de uma composição ideal a ser usada em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15463:2007. **Placas Cerâmicas para Revestimento – Porcelanato**. 2007.

BERNARDIN, A.M.. **Evolução microestrutural de porcelanas brandas de queima rápida**. 2006. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

DAL BÓ, M.. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. 2012. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BRAGANÇA, S.R.; BERGMANN, C.P.; HÜBNER, H.. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Journal Of The European Ceramic Society**, Alemanha, v. 26, p.3761-3768, 28 fev. 2006.

CALLISTER, W.D. Jr.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Salt Lake City, Utah, 1999.

CAVALCANTE, P.M.T.. The influence of microstructure on the performance. **Ceramics International**, Itália, v. 30, p.953-963, 20 mar. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884203002256>>. Acesso em: 09 set. 2012.

DAROLT, R.D.. Influência da Distribuição de Tamanho de Partículas sobre a Piroplasticidade em Porcelanato Técnico em Função do Procedimento de Moagem. **Cerâmica Industrial**, Brasil, p.29-34, 16 maio 2011.

DE NONI JUNIOR, A.. **Estudo das Propriedades Mecânicas de Porcelanato através da Avaliação de Tensões Residuais Microscópicas e Macroscópicas Originadas Durante a Etapa de Resfriamento do Ciclo de Queima**. 2007. 125 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DE NONI JUNIOR, A. et al.. Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile. **Journal Of The European Ceramic Society**, Espanha, v. 28, p.2463-2469, 13 set. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908001246>>. Acesso em: 08 ago. 2012.

DE NONI JUNIOR, A. et al.. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates. **Journal Of The European Ceramic Society**, Espanha, v. 29, p.1039-1046, 06 abr. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908004330>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

DE NONI JUNIOR, A. et al.. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. **Materials Science And Engineering**, Espanha, v. 527, p.1730-1735, 25 mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309011861>>. Acesso em: 08 ago. 2012.

DE NONI JUNIOR, A. et al.. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress. **Materials Science And Engineering**, Espanha, v. 527, p.1736-1743, 25 mar. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309011897>>. Acesso em: 09 set. 2012.

DE NONI JUNIOR, A. et al.. Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part III: Effect of the cooling rate of the firing cycle. **Materials Science And Engineering**, Espanha, v. 528, p.3330-3336, 15 abr. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310014942>>. Acesso em: 09 set. 2012.

DONDI, M.. **Porcelanato Matérias-primas, Tecnologias e Inovação**. 1. ed. Santa Gertrudes, São Paulo, 2009.

GILABERT, F.A.. Fracture patterns of quartz particles in glass feldspar matrix. **Materials Letters**, Espanha, v. 72, p.148-152, 24 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11015096>>. Acesso em: 05 out. 2012.

GREEN, D.J.. **Introduction to Mechanical Properties of Ceramics**. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

LEE, W.E. et al.. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, Inglaterra, v. 28, p.465-471, 08 abr. 2007. Disponível em: <Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics>. Acesso em: 05 set. 2012.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J.M.; ROMERO, M.. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware. **Journal Of The European Ceramic Society**, Espanha, v. 30, p.3063-3069, 31 jul. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522191000333X>>. Acesso em: 09 out. 2012.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J.M.; ROMERO, M.. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. **Journal Of The European Ceramic Society**, Espanha, v. 30, p.1599-1607, 18 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221910000063>>. Acesso em: 09 set. 2012.

MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.. A Curva de Greseificação I. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.1, n45_5, p. 30-31, agosto/dezembro 1996. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>. Acesso em 03 jun. 2013.

MELCHIADES, F.G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A.. A Curva de Greseificação II. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.2, n12_3, p. 30-31, agosto/dezembro 1996. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>. Acesso em 03 jun. 2013.

MILAK, A.V. et al.. Estudo da Deformação Piropiástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo. **Cerâmica Industrial**, Brasil, v.1, n45_5, p. 17-21, novembro/dezembro 2007. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>. Acesso em 03 jun. 2013.

NAVARRO, J.M.F.. **El Vidrio – Constitución, Fabricación y Propiedades**. 3. ed.. CSIC, Madrid, España, 2003.

ROMERO, M.; MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J.M.. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware. **Journal Of The European Ceramic Society**, Espanha, v. 26, p.1647-1652, 18 abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221905003845>>. Acesso em: 10 out. 2012.

SALEM, A.; AGHAHOSSEINI, S.. Determination of fluxing agents mixing ratio for enhancing thermal shock. **Thermochimica Acta**, Iran, v. 545, p.57-66, 02 jul. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112003140>>. Acesso em: 05 dez. 2012.

SÁNCHEZ, E. et al.. 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**, Espanha, n 6, p.15-22, 6 set. 2001.

SÁNCHEZ, E. et al.. Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution. **Ceramics International**, Espanha, v. 36, p.831-845, 29 nov. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884209004416>>. Acesso em: 05 set. 2012.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B.. Structure and properties of mullite: A review. **Journal Of The European Ceramic Society**, Alemanha, v. 28, p.329-344, 02 maio 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221907002634>>. Acesso em: 20 nov. 2012.

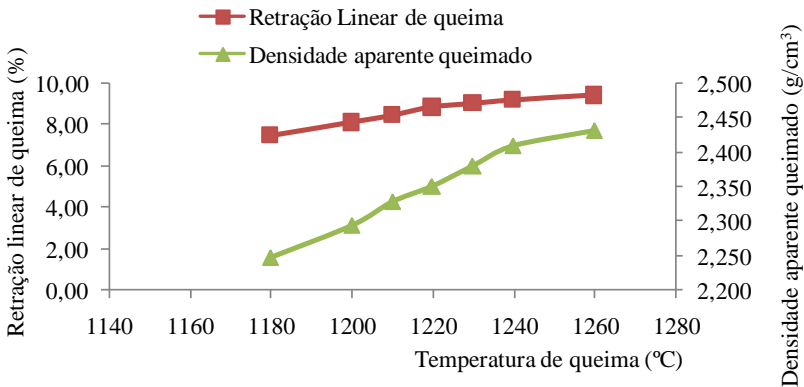
VERGANO, P.J.; HILL, D.C.; UHLMANN D.R.. Thermal Expansion of Feldspar Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, p. 59-60, 1967.

ZANELLI, C. et al.. The vitreous phase of porcelain stoneware:: Composition, evolution during sintering. **Journal Of Non-crystalline Solids**, Italia, v. 357, p.3251-3260, 07 jun. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309311003796>>. Acesso em: 10 set. 2012.

ANEXOS

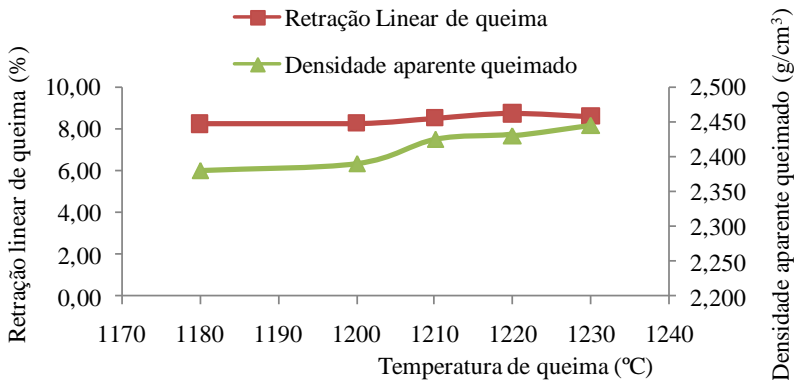
ANEXO A - Diagramas de greseificação das composições

Formulação 1



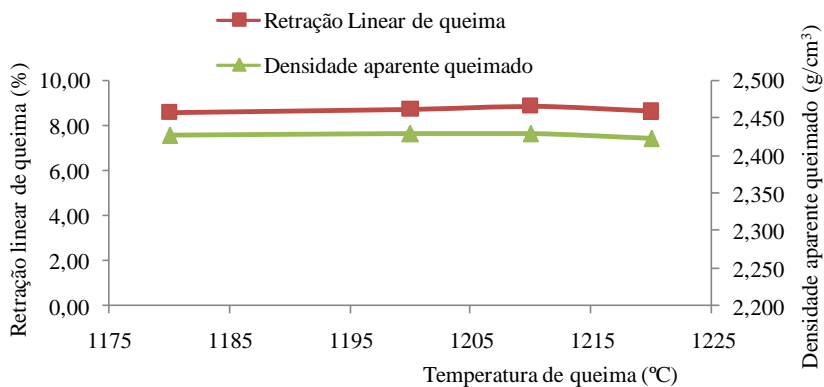
Fonte: O autor

Formulação 2



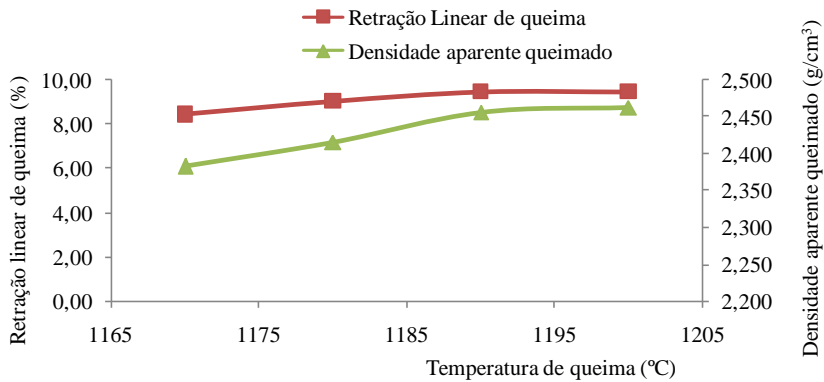
Fonte: O autor

Formulação 3



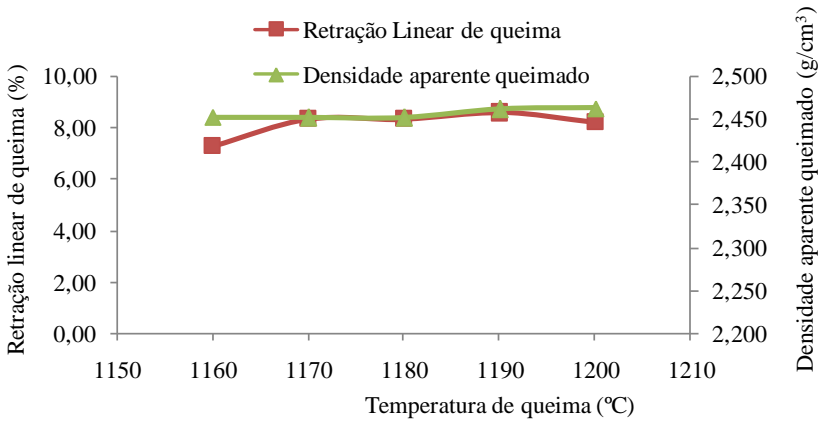
Fonte: O autor

Formulação 4



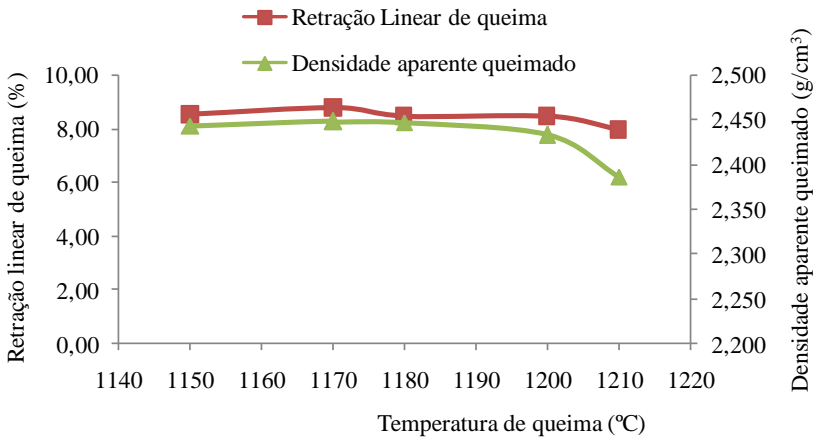
Fonte: O autor

Formulação 5



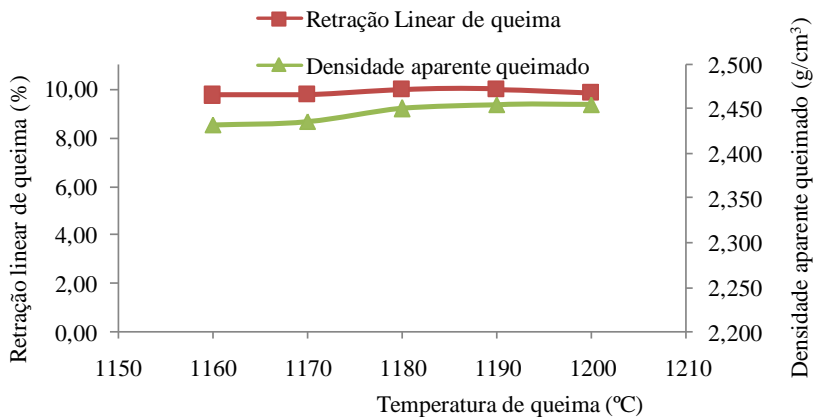
Fonte: O autor

Formulação 6



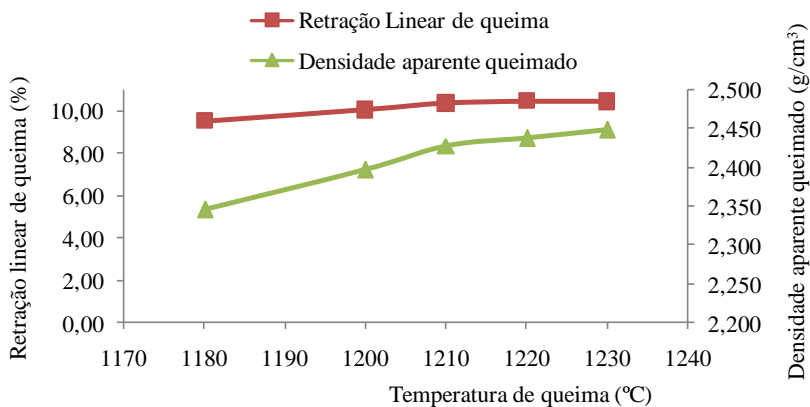
Fonte: O autor

Formulação 7



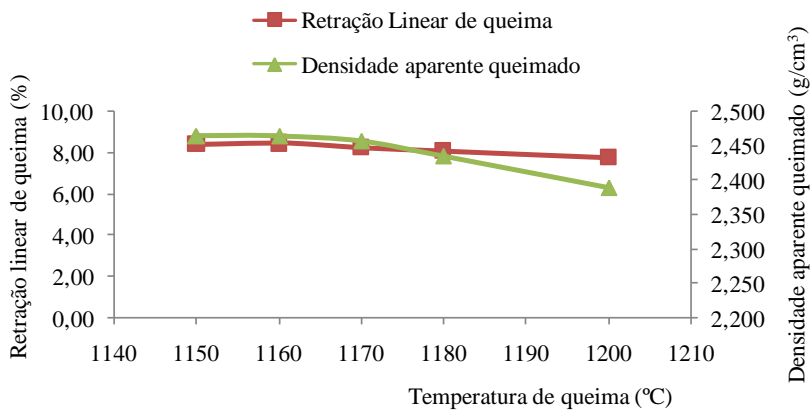
Fonte: O autor

Formulação 8



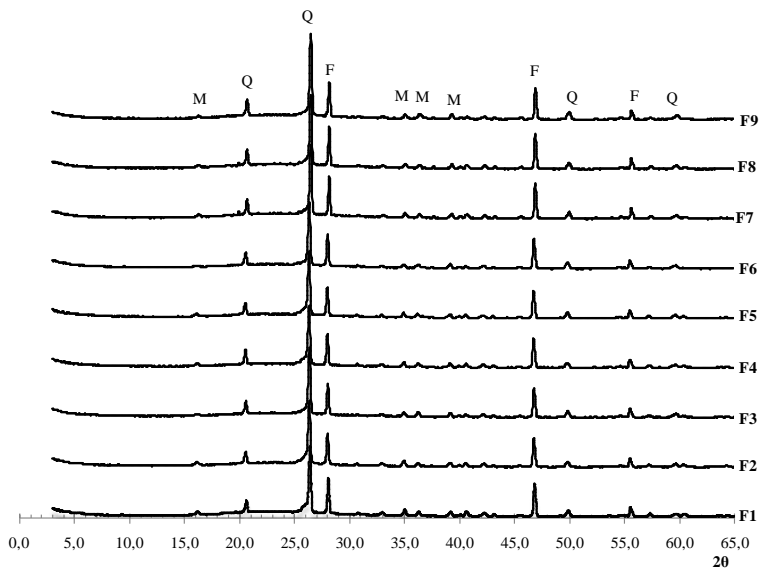
Fonte: O autor

Formulação 9



Fonte: O autor

ANEXO B - Difratomogramas das formulações queimadas.



M – mullita (*card* 15-0776); Q - quartzo (*card* 46-1045); F – fluorita (*card* 35-0816)

Fonte: O autor

