

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE
PORCELANATOS SUBMETIDOS A DIFERENTES TEMPOS
DE SINTERIZAÇÃO

Karine Coelho Corrêa

Ponta Grossa
2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE
PORCELANATOS SUBMETIDOS A DIFERENTES TEMPOS
DE SINTERIZAÇÃO

Karine Coelho Corrêa

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e
Ciência de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Dr. Adilson Luiz Chinelatto

Ponta Grossa
2007

Ficha catalográfica elaborada BICEN/UEPG

C824p

Corrêa, Karine Coelho

Propriedades mecânicas e microestruturais de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterização. / Karine Coelho Corrêa. Ponta Grossa, 2007.
76 f. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, curso de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de concentração : Desenvolvimento e caracterização de materiais

Orientador: Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto

1- Mulita 2- Microestrutura. 3- Grês porcelanato.
4- Propriedade mecânica. I.T.

CDD: 620.112

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Cristovão e Renéia, pelo incentivo, apoio, dedicação e paciência em todos os momentos. Sem vocês este objetivo nunca seria alcançado.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG (2003).

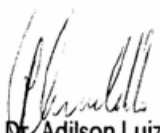
TERMO DE APROVAÇÃO

KARINE COELHO CORRÊA

PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE PORCELANATOS SUBMETIDOS A DIFERENTES TEMPOS DE SINTERIZAÇÃO

**Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências
Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte
banca examinadora:**

Orientador:


Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Profª. Drª. Magda Lauri Gomes Leite
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR

Ponta Grossa, 31 de maio de 2007.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por mais esta etapa vencida.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade de participação no Programa de Pós-Graduação e realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto pela competente orientação e apoio dedicados durante a realização deste trabalho.

Aos professores pelos ensinamentos e amizades demonstrados.

Aos meus pais, José e Renéia, pelo amor e dedicação constantes.

Ao Juarez pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

A toda equipe do LIMAC e aos amigos pelo convívio e pela amizade que nos une.

RESUMO

O conhecimento das microestruturas e propriedades finais de massas cerâmicas permite determinar as vantagens e limitações de seu emprego em condições específicas. Este trabalho teve por objetivo estudar o desenvolvimento microestrutural de uma massa conhecida de grês porcelanato formulada com matérias-primas da região, em especial a formação da fase mulita, e sua influência nas propriedades mecânicas. Para tanto foram adicionadas diferentes quantidades de caulim (parte já constituinte da massa), para se obter uma variação da quantidade de fase mulita, e cada composição foi sinterizada em 4 tempos diferentes (30, 60, 120, 240 minutos), sendo comparadas as propriedades mecânicas e microestruturais obtidas em cada caso. Verificou-se que quanto maior o tempo de queima, maior a resistência do grês porcelanato. Com a adição de caulim a resistência aumenta até certo ponto, produzindo efeito inverso para quantidades maiores de 24% na massa cerâmica nos tempos de sinterização de 120 e 240 minutos. O maior valor de resistência foi de 67,54 MPa, obtida na composição com adição de 24% de caulim e sinterizado durante 240 minutos. Observou-se que a porosidade e a absorção das amostras diminuem significativamente com o aumento do teor de caulim e aumento da temperatura. As composições foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva (EDS), análise qualitativa das fases presentes por difração de raio-X, módulo de ruptura por flexão em três pontos e caracterização física das amostras.

Palavras-chave: Mulita, microestrutura, grês porcelanato, propriedade mecânica.

**MECHANICAL PROPERTIES AND
MICROSTRUCTURES OF STONEWARE CERAMICS SUBMITTED TO
DIFFERENT CONDITIONS OF SINTERING**

ABSTRACT

The knowledge of the microstructures and final properties of ceramic masses allow to determine the advantages and limitations of its application in specific conditions. This work had for objective to study the microstructural development of a known mass of porcelainized stoneware formulated with raw materials from south Brazil, especially the formation of the phase mulita, and its influence on the mechanical properties. For so many different amounts of kaolin were added (it already leaves constituent of the mass), to obtain a variation of the amount of phase mulita, and each obtained composition was sintering in 4 different times (30, 60, 120, 240 minutes), being compared the mechanical properties and microstructures obtained in each case. It was verified that as larger the burning time, larger the resistance of the stoneware ceramic. With the kaolin addition the resistance increases to certain point, producing inverse effect for larger amounts than 24% in the ceramic mass in the temperatures of sintering from 120 to 240 minutes. The largest resistance value was 67,54 MPa, obtained in the composition with addition of 24% of kaolin and sintered for 240 minutes. It was observed that the porosity and the absorption of the samples decrease significantly with the increase of the kaolin contents and increase of the temperature. The compositions were analyzed by X ray diffractometry, Scanning Electronic Microscopy, rupture module and physical characterization of samples.

Word-key: Mulita, microstructure, stoneware ceramics, mechanical property.

PUBLICAÇÕES

- CORRÊA, K.C.; CHINELATTO, A.L. Adriana Soton Antonio. Estudo do desenvolvimento microestrutural de grês porcelanato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais**.....Blumenau - SC, 2006.
- CORRÊA, K.C.; CHINELATTO, A.L. Desenvolvimento microestrutural de grês porcelanato com diferentes quantidades de caulim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais**.....Foz do Iguaçu - PR, 2006.
- CORRÊA, K.C.; PIANARO, S.A. Utilização de resíduos de fundição na confecção de tijolos cerâmicos. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL. **Anais**.....Joinville - SC, 2004.
- CORRÊA, K.C.; PIANARO, S.A. Utilização de resíduos de fundição na confecção de tijolos cerâmicos. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG. **Anais**.....Ponta Grossa - PR, 2004.
- CORRÊA, K.C.; PIANARO, S.A; SOUZA, T.H. Caracterização Física de resíduos de fundição. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG. **Anais**.....Ponta Grossa - PR, 2003.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTO.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Principais propriedades do grês porcelanato.....	3
2.2 Matérias-Primas	5
2.2.1 Argilas Plásticas.....	5
2.2.2 Caulim.....	5
2.2.3 Argilas Fundentes	6
2.2.4 Fundentes	6
2.2.4.1 Feldspatos.....	6
2.2.4.2 Filito, talco, carbonatos.....	7
2.2.5. Quartzo	7
2.3. Processamento.....	9
2.4 Transformações de fases e desenvolvimento microestrutural de porcelanas	10
2.4.1 Transformações ocorridas durante a sinterização de porcelanas triaxiais e influência da mulita nas propriedades.....	11
2.4.2 Transformações da caulinita em metacaulinita-mulita	13
2.4.3 Segregação de SiO ₂ amorfa desde a desidroxilação até à formação da espinela.....	14
2.4.4 Fases desenvolvidas a partir da caulinita	16

2.4.5 Outros fatores que influenciam na microestrutura das porcelanas ..	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Matérias-primas	20
3.2 Preparação das composições	21
3.2.1 Caracterização das massas preparadas	22
3.2.1.1 Análise Termodilatométrica (TD)	22
3.2.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)	23
3.2.1.3 Distribuição tamanho de partículas	24
3.2.1.4 Difração de Raios X	24
3.3 Caracterização do grês porcelanato sinterizado	26
3.3.1 Dilatometria dos corpos de prova	26
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.3.4 Difração de raios X	27
3.3.5 Caracterização física das amostras	27
3.3.5.1 Retração linear na queima	27
3.3.5.2 Absorção de água	28
3.3.5.3 Densidade aparente	28
3.3.5.4 Porosidade Aparente	29
3.3.6 Módulo de ruptura através de flexão em três pontos	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Caracterização das massas preparadas	31
4.1.1 Dilatometria para verificação da temperatura de sinterização	31
4.1.2 Análise química	32
4.1.3 Distribuição tamanho de partículas	34
4.1.5 Difração de Raios X	35
4.2 Caracterização do grês porcelanato sinterizado	36
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.2.2 Microanálise por energia dispersiva	50
4.2.3 Difração de raios-X	58
4.2.4 Caracterização Física das amostras	62
4.2.5 Medidas de módulo de ruptura em flexão em três pontos	66

5 CONCLUSÕES	69
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Classificação e definição do grês porcelanato segundo a norma CEN EN 87 [4].....	3
Tabela 2.2 Classificação e definição do grês porcelanato segundo a norma americana ASTM ANSI A 137.1 1980 [4].....	4
Tabela 2.3 Características técnicas do grês porcelanato * Esmaltado [4]. .	4
Tabela 3.1 Matérias-primas utilizadas para preparar as composições e suas respectivas porcentagens em peso.....	20
Tabela 3.2 Composições A, B e C formuladas e os respectivos tempos de sinterização.	22
Tabela 4.1 Análises químicas das matérias-primas utilizadas nas composições A, B e C. [48].....	33
Tabela 4.3 Tamanho médio de partículas para as massas preparadas.....	35
Tabela 4.4 Cristalinidade das amostras A, B e C.....	62
Tabela 4.5 Valores médios das caracterizações físicas obtidas para a composição A, B e C (tempos de sinterização de 30, 60, 90 e 120 minutos respectivamente).....	63
Tabela 4.6 Valores dos módulos de ruptura medidos em flexão em três pontos e seus respectivos desvios padrão. Cada medida é o valor médio de 10 amostras.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Reações de transformação do quartzo [14].	8
Figura 2.2 Processo de manufatura do revestimento porcelânico [3,1].	10
Figura 2.3 Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca [20]. ...	11
Figura 2.4 Projeção de uma célula unitária ortorrômbica ideal de mulita [24]..	16
Figura 3.1 Componentes de equipamento para Espectrometria por Fluorescência de Raios X [42].	23
Figura 4.1 Curva de retração com a temperatura de sinterização, retração linear.	31
Figura 4.2 Curva de retração com a temperatura de sinterização, derivada primeira da curva de retração.	32
Figura 4.3 Análise granulométrica das massas preparadas das composições A, B e C.	34
Figura 4.4 Espectro de difração de raios-X da composição C.	35
Figura 4.5 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma amostra da composição C sinterizada por 30 minutos.....	36
Figura 4.6 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons retroespalhados, de uma amostra da composição B sinterizada com tempo de 240 minutos.....	37
Figura 4.7 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição A sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (c) 240 minutos.	38
Figura 4.8 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição B sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (c) 240 minutos.	39
Figura 4.9 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição C sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (c) 240 minutos.	40

Figura 4.10 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição A (a) sinterizada com tempo de 30 minutos e (b) sinterizada com tempo de 240 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 5 μm	41
Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição B (a) sinterizada com tempo de 30 minutos, (b) sinterizada de 240 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 5 μm	42
Figura 4.12 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição C (a) sinterizada com tempo de 30 minutos, (b) sinterizada com tempo de 240 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 5 μm	43
Figura 4.13 Micrografia eletrônica de varredura da amostra da composição A sinterizada com tempo de 240 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 2 μm	44
Figura 4.14 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição B sinterizada com tempo de 120 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 2 μm	45
Figura 4.15 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição C sinterizada com tempo de 30 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 2 μm	45
Figura 4.16 Micrografia eletrônica de varredura indicando a comparação das microestruturas no tempo de sinterização de 30 minutos, (a) Composição A, (b) Composição B, (c) Composição C. A barra de aumento possui tamanho de 2 μm	46
Figura 4.17 Micrografia eletrônica de varredura da composição A no tempo de sinterização de 30 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 1 μm	48
Figura 4.18 Micrografia eletrônica de varredura da composição B no tempo de sinterização 60 minutos. A barra de aumento possui tamanho de 2 μm	48
Figura 4.19 Micrografia eletrônica de varredura da composição C no tempo de sinterização de (a) 30 minutos e (b) 240 minutos.	49
Figura 4.20 Amostra da composição A no tempo de sinterização de 30 minutos.	50

Figura 4.21 Microanálise por energia dispersiva da composição A com tempo de sinterização de 30 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária e (c) da região vítrea sem mulita.	51
Figura 4.22 Amostra da composição A sinterizada em patamar de 240 minutos.	53
Figura 4.23 Microanálise por energia dispersiva da composição A sinterizada em patamar de 240 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.	53
Figura 4.24 Amostra da composição A no tempo de sinterização de 30 minutos.	54
Figura 4.25 Microanálise por energia dispersiva da composição C sinterizada em patamar de 30 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.	54
Figura 4.26 Amostra da composição A, sinterizada em patamar de 240 minutos.	55
Figura 4.27 Microanálise por energia dispersiva da composição C sinterizada com tempo de 240 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.	55
Figura 4.28 Composição B com tempo de sinterização de 30 minutos.	56
Figura 4.29 Mapeamento da composição B com tempo de sinterização de 30 minutos indicando as regiões de (a) Al e (b) Si.	56
Figura 4.30 Composição B com tempo de sinterização de 240 minutos.	57
Figura 4.31 Mapeamento da composição B com tempo de sinterização de 240 minutos indicando as regiões de (a) Al e (b) Si.	57
Figura 4.32 Difratoograma da composição A com patamar de sinterização de 30 minutos.	58
Figura 4.33 Comparação intensidades composição A.	59
Figura 4.34 Comparação intensidades composição B.	59
Figura 4.35 Comparação intensidades composição C.	60
Figura 4.36 Intensidade do quartzo x tempo de sinterização.	60

Figura 4.37 Medidas de densidade aparente em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.....	64
Figura 4.38 Medidas de porosidade aparente em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.....	65
Figura 4.39 Medidas de Absorção de Água em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.....	65
Figura 4.40 Medidas de módulo de ruptura, medidos em flexão em três pontos, em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.	67

1 INTRODUÇÃO

Pode-se definir o revestimento porcelânico como um revestimento cerâmico impermeável, translúcido com menos de 0,5% de porosidade aparente, totalmente vitrificado, esmaltado ou não, branco ou colorido por meio de adição de pigmentos na composição inicial, e feita a partir de uma mistura de caulim (ou argilas cauliníticas), quartzo e feldspato [1]. O Brasil se destaca como o quarto maior produtor e exportador mundial de revestimentos cerâmicos [2].

Após o desenvolvimento da queima rápida (biqueima e monoqueima), que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor de revestimentos cerâmico deu-se com a concepção do grês porcelanato [3].

O porcelanato é um produto de qualidade superior em relação a outros tipos de revestimentos devido à utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas e processamentos controlados, além de características adicionais como altíssima resistência à abrasão e resistência mecânica, resistência ao congelamento, resistência ao ataque químico, dureza superficial, baixos valores de absorção de água e o isolamento a descargas elétricas estáticas [3,4].

A palavra “porcelanato” adicionada ao substantivo “grês”, derivada do substantivo “porcelana” é a chave para definir e entender em que consiste este produto [5]. Desta forma é necessário utilizar os conhecimentos desenvolvidos para as porcelanas para compreender o desenvolvimento da microestrutura de porcelanatos.

As porcelanas são cerâmicas multifásicas produzidas a partir de matérias-primas naturais, sendo que o desenvolvimento da microestrutura é dependente da composição, das características das matérias-primas e do processamento cerâmico. Vários aspectos relacionados com a evolução da microestrutura e seus efeitos nas propriedades não são ainda bem entendidos apesar do grande número de publicações sobre este assunto [6].

O Brasil domina parcialmente a tecnologia de produção do porcelanato. Sendo assim, existe um amplo campo para estudo de matérias-primas nacionais e adequação de processos compatíveis com a realidade do país [2].

Desta forma esse trabalho objetivou estudar o desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização de uma massa de porcelanato fabricado com matérias primas da região Sul do Brasil (Paraná e Santa Catarina) e sua relação com as propriedades mecânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Principais propriedades do grês porcelanato

O grês porcelanato pode ser formulado com critérios de composição muito semelhantes aos da porcelana: mistura de areias de quartzo ou feldspáticas, feldspatos e argilas com um alto teor de caulim. Com relação à microestrutura, a maior parte das porcelanas triaxiais são formadas por uma rede tridimensional de cristais alongados e extremamente pequenos de uma fase denominada mulita (silicato de alumínio cristalizado), um vidro feldspático que aglomera cristalizações de mulita e o quartzo residual. A obtenção de cristais de mulita bem e uniformemente desenvolvidos ocorre com temperaturas de queima superiores ($1200-1300^{\circ}\text{C}$) às usuais na fabricação do grês convencional e é a chave para se obter um produto de grês porcelanato com melhores propriedades tecnológicas face às suas aplicações [5].

Entre as características técnicas do grês porcelanato a mais importante é a resistência ao desgaste, merecendo destaque os baixos valores de absorção de água (menor que 3%), alta resistência mecânica, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento e à compressão, o isolamento a descargas elétricas estáticas, além de importantes características estéticas.

As tabelas 2.1 e 2.2 apresentam a classificação do produto, segundo as normas européias vigentes (CEN-EM 87) e americanas (ASTM/ANSI A. 137.1).

Tabela 2.1 Classificação e definição do grês porcelanato segundo a norma CEN EN 87 [4].

	Absorção de água – E (%)			
	I	Ila	Ilb	III
	$E \leq 3$	$3 < E \leq 6$	$3 < E \leq 10$	$E > 10$
Peças Cerâmicas Prensadas	BI			
Não esmaltados	< 1,5	BIIa	BIIb	BIII
Não esmaltados e vitrificados	< 0,5			

Na norma européia (tabela 2.1), o grês porcelanato é classificado no grupo BI, que compreende os materiais gresificados, porosidade menor que 3%, expressos em termos de absorção de água. Uma nota da mesma norma, entretanto, especifica que os produtos que apresentam absorção de água inferior a 0,5% devem ser considerados completamente vitrificados [4].

Tabela 2.2 Classificação e definição do grês porcelanato segundo a norma americana ASTM ANSI A 137.1 1980 [4].

Peças	Absorção de Água – E (%)			
	$E \leq 0,5$	$0,5 < E \leq 3$	$3 < E \leq 7$	$7 < E \leq 18$
Prensadas				
Pavimentos	Muito vitrificado	Vitrificado	semivitrificado	Não vitrificado
Revestimentos			semivitrificado	Não vitrificado

A tabela 2.3 apresenta um quadro explicativo das principais características do grês porcelanato, colocando em confronto os valores reais obtidos de produtos encontrados no comércio [4].

Tabela 2.3 Características técnicas do grês porcelanato * Esmaltado [4].

Características	Norma	Valores Prescritos	Valores Reais - Produtos
Absorção de água	EM 99	$\leq 0,5 \%$	$< 0,1 \%$
Resistência à flexão	EN 100	$\geq 27 \text{ N/mm}^2$	$> 50 \text{ N/mm}^2$
Resistência à abrasão	EN 102	$< 205 \text{ mm}^3$	$< 130 \text{ mm}^3$
Resistência ao congelamento	EN 202	Sem defeitos visíveis	Sem defeitos visíveis
Expansão térmica linear	EN 103	$\leq 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\approx 7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Resistência ao ataque químico	EN 106	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível
Choque térmico	EN 104	Nenhuma alteração	Nenhuma alteração
Dureza Mohs	EN 101	> 5	7 - 8
Resistência a manchas	EN 122*	Nenhuma variação visível	Nenhuma variação visível

2.2 Matérias-Primas

De acordo com as matérias-primas utilizadas, as massas que compõem os corpos cerâmicos podem ser classificadas como simples (ou natural) e composta (ou artificial), sendo:

Massa simples ou natural: massa formada por uma só matéria-prima, que encerra as necessárias proporções entre os minerais, permitindo a fabricação da peça cerâmica.

Massa composta ou artificial: massa formada pela mistura de diversas matérias-primas. Trata-se, por exemplo, das massas triaxiais de porcelanas [7].

As matérias-primas cerâmicas podem ser classificadas como plásticas (materiais argilosos) e não-plásticas (fundentes, inertes, carbonatos, talcos). As matérias-primas plásticas são essenciais na fase de conformação e conferem características como trabalhabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, estrutura e cor. As matérias-primas não-plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração e favorecendo a secagem, e atuam de forma relevante na fase do processamento térmico, controlando as transformações, deformações e a sinterização [7, 8, 9].

2.2.1 Argilas Plásticas

As argilas plásticas para cerâmica branca são argilas de queima clara ou branca a 1250 °C, que apresentam grande plasticidade, elevada resistência mecânica a cru. São compostas geralmente de argilas cauliníticas, ricas em matéria orgânica e ácidos húmicos e outros argilominerais subordinados (ilita e esmectita), com variável conteúdo de quartzo, feldspato e micas [7,10].

2.2.2 Caulim

Material composto essencialmente pelo argilomineral caulinita, podendo entrar em adição ou substituição às argilas plásticas, apresentando plasticidade

e resistência mecânica a seco inferiores a estas argilas, mas comportamento na queima semelhante ou superior, além do menor conteúdo de matéria orgânica. O caulim tem grande importância no desenvolvimento da microestrutura dos porcelanatos, pois a proporção de mulita cristalizada depende do teor de caulim na massa [7,11,12].

2.2.3 Argilas Fundentes

As argilas fundentes são compostas por uma mistura de argilominerais, que incluem a illita, caulinita e esmectita, com proporção variada de quartzo e outros minerais não-plásticos, com presença de óxidos fundentes [7].

2.2.4 Fundentes

A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. O líquido formado, dependendo da viscosidade, tende a diminuir ou eliminar a porosidade devido ao preenchimento das cavidades do corpo cerâmico [13].

2.2.4.1 Feldspatos

Os feldspatos são os fundentes mais utilizados na indústria cerâmica, sendo necessário considerar algumas características na sua escolha: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria. Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO) [9,13].

Dentre os feldspatos utilizados industrialmente, destacam-se: ortoclásio ou feldspato de potássio (KAlSi_3O_8); albita ou feldspato de sódio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); anortoclásio $[(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$); petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). O ortoclásio e a albita são os feldspatos mais comumente

empregados. O óxido de potássio forma eutéticos a temperaturas mais baixas, enquanto que o óxido de sódio é responsável por valores de viscosidade menores [13,14,15].

O efeito da adição de diferentes proporções de feldspatos de sódio e de potássio nas propriedades de porcelanatos queimados foi estudado por Chatterjee et al [16], onde verificou que a adição de feldspato sódico ao potássico favorece a formação da fase líquida devido à formação de um eutético de mais baixa temperatura. A maior formação de fase líquida deu-se em proporções de 60% de feldspato de sódio e 40% de feldspato de potássio.

2.2.4.2 Filito, talco, carbonatos

O filito cerâmico ou leucofilito é uma rocha sedimentar muito fina, constituída predominantemente minerais da classe dos filossilicatos, como clorita, muscovita e sericita, caulinita e quartzo, que apresenta um conteúdo de álcalis da ordem de 7%, dando-lhes características fundentes [7,17].

O talco é um mineral filossilicático contendo magnésio e é utilizado na massa cerâmica via úmida, na proporção de 5% (grês). Na indústria cerâmica é empregado por proporcionar baixa temperatura de queima, desgaseificação baixa, lenta e progressiva, dilatação elevada e linear para temperatura baixa e baixa expansão térmica por absorção de água. Estas características possibilitam a queima em ciclos rápidos, menor custo de fabricação, economia de energia [7, 18].

As matérias-primas carbonáticas (calcário, calcita e dolomito) são importantes na produção de revestimentos porosos, podendo atingir proporções superiores a 20% na composição da massa [7].

2.2.5. Quartzo

O quartzo é um mineral encontrado com grande frequência na crosta terrestre, sendo uma fonte abundante de SiO_2 . Sua composição química contém unicamente silício como cátion, o qual apresenta um número de

coordenação igual a quatro. Apresenta geometria tetraédrica originando estruturas tridimensionais, nas quais cada cátion Si^{4+} se encontra unido a quatro íons de oxigênio (O^{2-}), formando redes de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. A sílica pode apresentar três formas cristalinas (quartzo, tridimita e cristobalita). A tridimita é a forma mais rara e a cristobalita apresenta-se na forma de partículas muito pequenas, resultante da ruptura da rede da caulinita ou da transformação do quartzo [14,19]. As transformações de fase do quartzo estão demonstradas na figura 2.1.

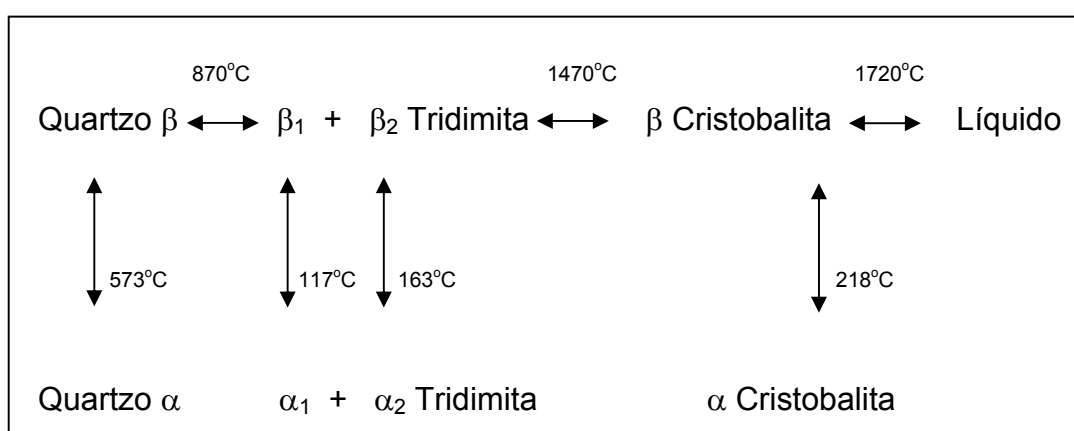


Figura 2.1 Reações de transformação do quartzo [14].

O quartzo se dilata uniformemente até os 573°C. As transformações de quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são denominadas de reações de conversão. Implicam em reordenação estrutural com ruptura de ligações entre silício e oxigênio e reorganização dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Todas essas reações são reversíveis e ocorrem com uma velocidade extremamente lenta, como consequência as três fases encontram-se na natureza, apesar de somente o quartzo ser uma fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente.

As transformações entre as variedades cristalinas α e β são denominadas de reações de inversão, as quais correspondem à formação de fases estáveis de alta e baixa temperatura. Essas reações implicam em variações estruturais, sem que haja ruptura ou formação de novas ligações.

Esses tipos de reações ocorrem com velocidades extremamente rápidas e assim como as reações de conversão, também são reações reversíveis [14,19].

Quando participa da fusão com os feldspatos, o quartzo equilibra a viscosidade e o fluxo vítreo. Porém, quando não participa das reações, constitui a matriz base de fases cristalinas presentes no material e, conseqüentemente, no produto acabado, junto a uma modesta quantidade de mulita, resultante da decomposição das caulinitas [4].

2.3. Processamento

A manufatura de grês porcelanato requer alta qualidade das matérias-primas e um processo de produção com técnicas controladas. É importante manter a homogeneidade do lote e atender as especificações para evitar variações de tonalidade e de fundência da composição. A figura 2.2 representa o processo de fabricação do grês porcelanato [1,3].

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

Na atomização é preciso manter muito próximo o intervalo da viscosidade da barbotina, a fim de garantir a estabilidade do padrão do atomizado. Variações no tamanho do grão significam variações na tonalidade do produto acabado.

A prensagem é a etapa onde, além da conformação, busca-se uma redução da porosidade interna. A pressão específica de compactação varia de 200 a 450 kg/cm², requerendo-se para esta finalidade prensas hidráulicas com capacidade de até 5000 t.

A variação da densidade aparente deverá ser mínima para evitar deformações e desvios na ortogonalidade [3].

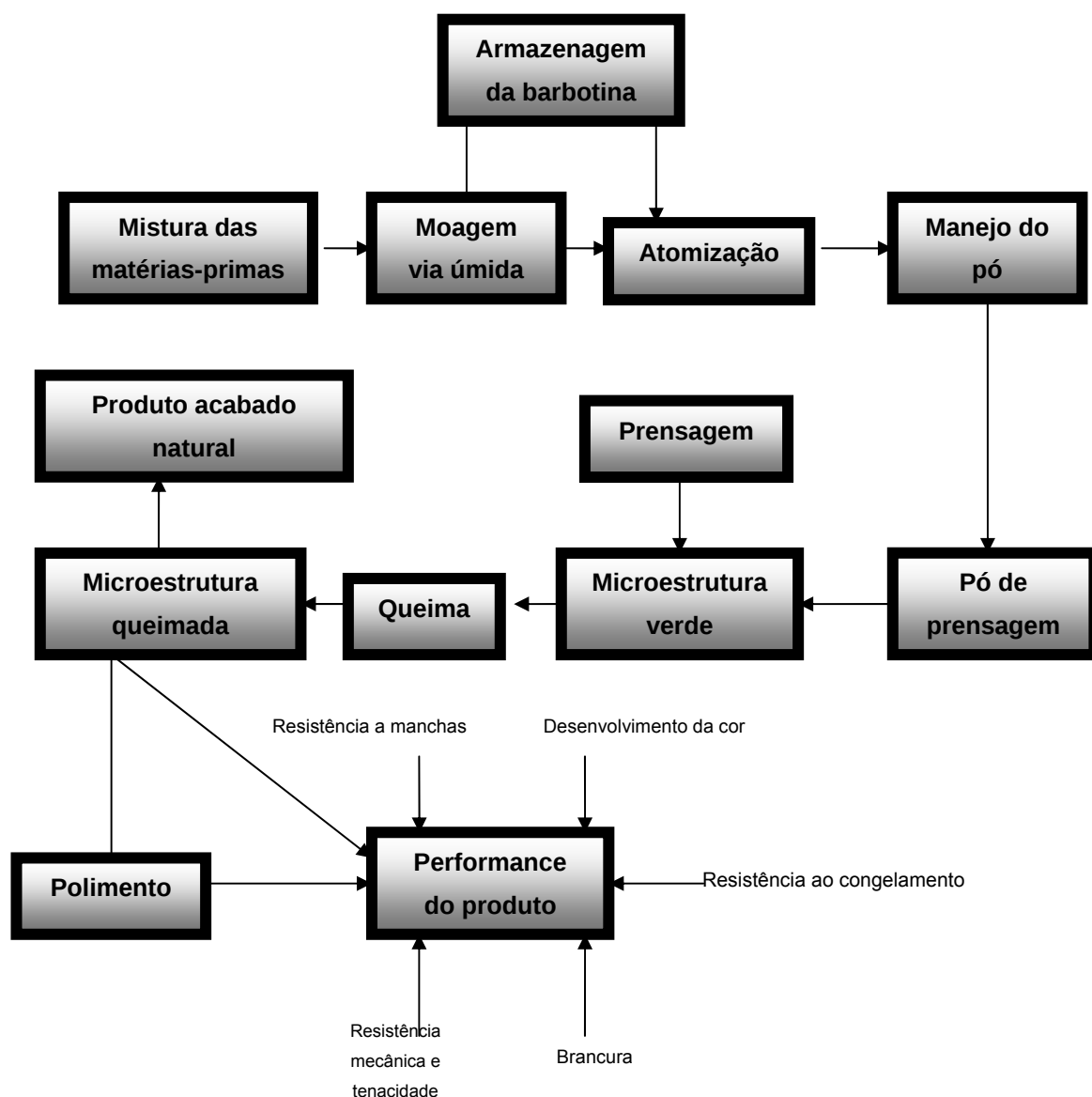


Figura 2.2 Processo de manufatura do revestimento porcelânico [1,3].

2.4 Transformações de fases e desenvolvimento microestrutural de porcelanas

O diagrama ternário apresentado na figura 2.3 ilustra as composições a partir das matérias-primas para fabricação de porcelanas chamadas de triaxiais, as quais são: argila caulínica, quartzo e feldspato. As áreas representando os vários corpos triaxiais são mostradas nos seus lugares

adequados. A composição do corpo cerâmico pode ser projetada ou escolhida para fornecer as melhores propriedades em relação à plasticidade, secagem, queima e propriedades do produto [20].

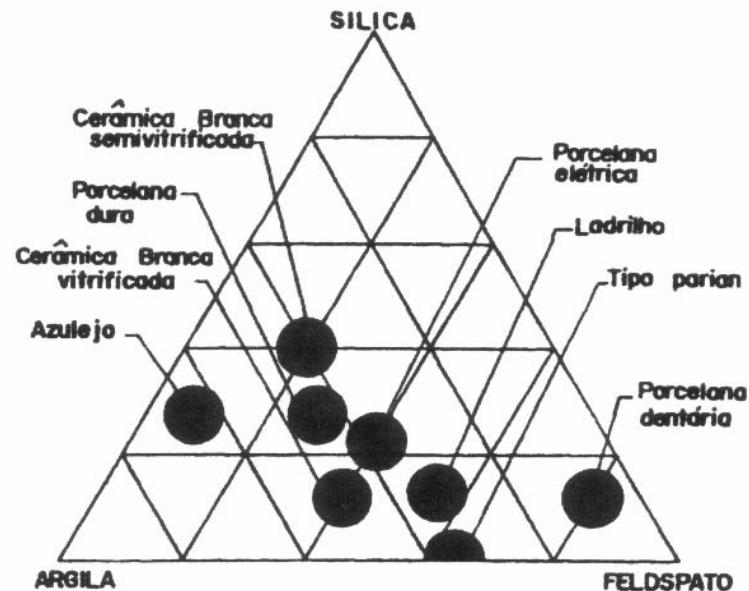


Figura 2.3 Composição de vários corpos triaxiais de cerâmica branca [20].

2.4.1 Transformações ocorridas durante a sinterização de porcelanas triaxiais e influência da mulita nas propriedades

Durante a sinterização das porcelanas triaxiais ocorrem reações que são afetadas pela temperatura, tempo e atmosfera do forno, sendo que dificilmente o equilíbrio é atingido, pois isso requer muito tempo.

A aproximadamente 550 °C ocorre uma reação endotérmica, a transformação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). A 573 °C ocorre a transformação do quartzo $\alpha \rightarrow \beta$.

A 980 °C ocorre a transformação da metacaulinita em uma estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre.

A fase líquida começa a se formar ao se atingir a temperatura eutética, aproximadamente 1050 °C para o feldspato sódico e 990 °C para o feldspato de potássio.

A formação da fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) tem início aos 1075 °C a partir da fase espinélio. Como a estrutura do espinélio não é bem definida, há dificuldade no entendimento do mecanismo de formação da mulita a partir dessa fase.

Entre 990 °C e 1200 °C ocorre a dissolução do quartzo. Quando a fase líquida torna-se saturada com silício começa então a transformação do quartzo em cristobalita [6,21,22].

Para temperaturas maiores que 1500°C, a cristobalita se transforma novamente em sílica amorfa [23].

Após a sinterização, a microestrutura da porcelana triaxial consiste em grãos grosseiros de quartzo misturados a finos cristais de mulita, mantidos juntos através de uma matriz vítrea. Dependendo da origem são diversos os tipos de mulita formados. Se a mulita é formada a partir da argila caulinítica é chamada de mulita primária. Aparece na forma de pequenos cristais aglomerados com tamanho aproximado de 0,01 µm. A mulita primária se forma a temperaturas mais baixas que a mulita secundária, formada a partir da nucleação e crescimento de cristais na região do líquido feldspático. Sua forma é de longos cristais de aproximadamente 1 µm. A 1400 °C toda mulita primária se transforma em mulita secundária. Iqbal e Lee [24] identificaram outro tipo de mulita secundária, mais alongada. Sugeriram então a seguinte nomenclatura:

- Tipo I: relativo a mulita primária
- Tipo II: relativo a mulita secundária de menor tamanho
- Tipo III: relativo a mulita secundária mais alongada

Iqbal e Lee [24] denominaram ainda um outro tipo de mulita que aparece ao redor dos grãos de alumina, devido à dissolução no líquido feldspático, chamada de mulita terciária.

Estudos com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão apontaram que a forma hexagonal do cristal lamelar da caulinita persistia através da fase metacaulinita, indicando que um resíduo ordenado e relacionado com a estrutura original permanecia durante a formação da nova fase anidra metacaulinita.

Pode-se considerar dois tipos de metacaulinita:

Metacaulinita I - Ocorre quando a metacaulinita preserva alguma ordem estrutural devido à retenção de alguns grupos OH.

Metacaulinita II - Corresponde à metáfase $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ com desordem estrutural total [28,29].

2.4.3 Segregação de SiO_2 amorfa desde a desidroxilação até à formação da espinela

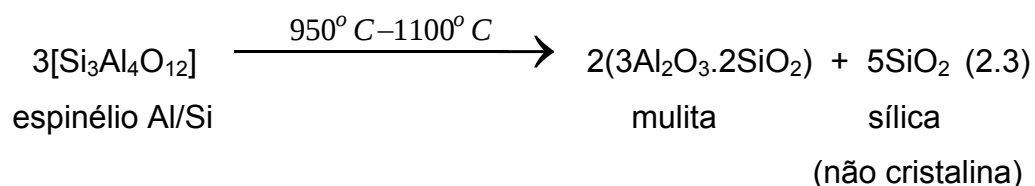
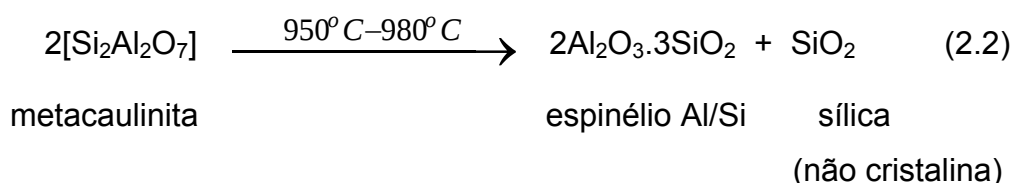
A SiO_2 amorfa começa a desenvolver-se e pode ser reconhecida logo após o final da reação de desidroxilação da caulinita ou de outros dos seus polítipos, atingindo teores máximos cerca de 950°C . A partir desta temperatura o teor de sílica amorfa começa a decrescer, atingindo valores mínimos entre $1000 - 1200^\circ\text{C}$, após o que se verifica a formação da cristobalita.

Até recentemente, a origem da primeira reação exotérmica proporcionada pela metacaulinita foi atribuída a vários efeitos, tais como: cristalização do espinélio $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, cristalização de SiO_2 amorfa, formação de espinélio Al-Si estruturalmente defeituoso talvez com a composição aproximada $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ e nucleação de mulita.

Existem dúvidas quanto à possível diferenciação entre o espinélio $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e a espinélio Al-Si em misturas com mulita mal cristalizada. Embora a maioria dos pesquisadores privilegie a formação de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, alguns admitem também a formação simultânea de algum espinélio Al-Si. Mas tudo indica que a natureza da metáfase espinélio, cuja composição deverá ser próxima de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, poderá depender da natureza das metáfases precedentes, em particular da ordem

estrutural da metacaulinita, da retenção ou ausência de grupos OH na metacaulinita e da presença de impurezas na caulinita. O espinélio Al/Si (misto) seria a fase precursora da mulita, sendo uma das maiores vantagens da teoria do espinélio misto a de que uma melhor continuidade estrutural no estado sólido pode ser mantida; isso está ligado ao fato da estrutura cristalina lamelar da metacaulinita não precisar passar por uma deformação drástica para atingir a fase mulita.

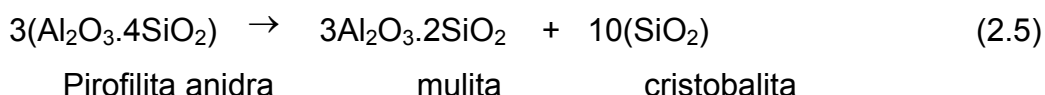
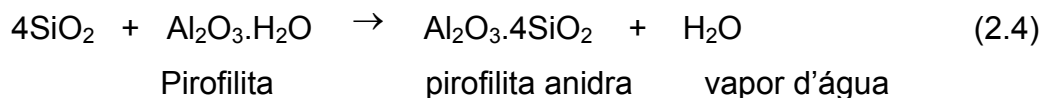
O mecanismo de formação da mulita a partir da metacaulinita pode ser descrito pelas equações:



Segundo Comer, citado por [29], utilizando quatro caulins de dimensões variáveis e com diferentes graus de cristalinidade para estudar a formação da mulita, em seus estudos concluiu que os cristais de caulinita, com pequenas dimensões e má cristalização, perdem seus contornos abaixo da temperatura a partir da qual a mulita pode ser detectada (1200°C). Concluiu também que, nos cristais de caulinita bem cristalizada, há uma orientação preferencial no crescimento da mulita, relacionada ao cristal original. Portanto, a cristalinidade da caulinita tem influência significativa na formação e orientação da mulita [28,29].

O processo de cristalização da mulita obedece duas categorias: cristalização direta da mulita da fase amorfa e cristalização via fase espinela [30].

A mulita também pode ser resultante de transformações térmicas da pirofilita dadas pelas equações:



2.4.4 Fases desenvolvidas a partir da caulinita

As duas fases estáveis desenvolvidas a partir da transformação da caulinita são: mulita e cristobalita.

Mulita

Mulita é raramente encontrada na natureza, é formada sob pressão atmosférica e é o único componente estável do diagrama de fase alumina-sílica [31, 32]. Uma das poucas fontes naturais de mulita é encontrada na Ilha de Mull, que deu origem ao nome mulita. A mulita possui estrutura ortorrômbica e célula unitária com dimensões $a = 0,7540\text{nm}$, $b = 0,7680\text{ nm}$ e $c = 0,2885\text{ nm}$. Uma projeção [001] de uma célula unitária é apresentada na figura 2.4 [31].

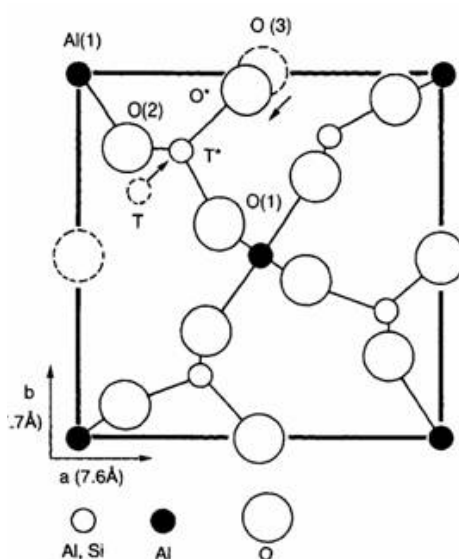


Figura 2.4 Projeção de uma célula unitária ortorrômbica ideal de mulita [31].

O processo de formação de mulita depende de muitas características como temperatura de reação, composição, estrutura da mulita sintetizada, bem como seus mecanismos de formação dependem de parâmetros como processo e matérias-primas [33].

Considera-se a existência de dois tipos de mulita formados durante a sinterização da caulinita:

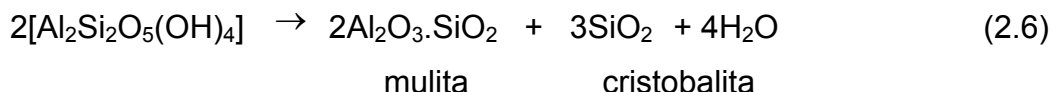
Mulita I (primária) – Começa a desenvolver-se a partir de 950°C e continua até cerca de 1100°C manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares (0,05-0,2 μm) que são zonados devido à sua não homogeneidade química, com composição próxima de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, isto é, mulita 3:2.

Mulita II (secundária) – Desenvolve-se a partir de cerca de 1200°C apresentando-se sob a forma de cristais prismáticos relativamente bem desenvolvidos, quimicamente mais homogêneos, com composição próxima de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, isto é, mulita 2:1. A velocidade de desenvolvimento da mulita II é mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas. A caulinita desordenada para temperaturas equivalentes, por exemplo, 1400°C, desenvolve maiores cristais de mulita do que a caulinita ordenada. A região de vitrificação é mais ampla na caulinita desordenada. Nesta, a segregação de Al_2O_3 e SiO_2 é maior para temperaturas mais baixas e em relações tais que a mulita I ou não se forma ou forma-se deficientemente. Desse modo, a mulita II, por assim dizer, não se forma à custa da mulita I como sucede na caulinita ordenada.

Os produtos cerâmicos à base de argilas cauliníticas devem as propriedades desejáveis de dureza, translucência e resistência mecânica ao desenvolvimento dos cristais de mulita, importando o efeito, o número deles e a respectiva dimensão e forma.

Cristobalita – A sua formação começa a desenvolver-se entre 1100 e 1200°C e a velocidade de desenvolvimento é nitidamente mais rápida nas caulinitas desordenadas do que nas caulinitas ordenadas. A cristobalita resulta

da organização cristalina da SiO_2 remanescente durante o desenvolvimento da mulita. A equação global que mostra a formação das fases estáveis resultantes do aquecimento da caulinita pode ser expressa do modo seguinte [29]:



2.4.5 Outros fatores que influenciam na microestrutura das porcelanas

Um fator que influencia a resistência à fratura das porcelanas é o tamanho das partículas de quartzo [34]. A taxa de dissolução do quartzo depende do tamanho das partículas. Grãos mais finos ($< 20 \mu\text{m}$) dissolvem mais rapidamente. Com o aumento da temperatura, quartzo e mulita secundária se dissolvem parcialmente na fase vítrea, enquanto agregados de mulita primária permanecem estáveis à altas temperaturas. Ao redor dos grãos de quartzo dissolvidos forma-se fase vítrea rica em sílica [35]. O quartzo residual não dissolvido tem influência negativa na resistência das porcelanas. A fase vítrea formada possui uma saturação limite para dissolução do quartzo que quando excedida, resulta na dissolução incompleta deste quartzo. A quantidade de quartzo que se dissolve dentro da fase vítrea não é controlada pelo tamanho de partículas de quartzo, mas pela composição da fase vítrea. Pequenos grãos de quartzo podem dissolver mais rapidamente do que grandes partículas, mas para ciclos de queima suficientemente longos, a saturação limite da fase vítrea é alcançada, sem levar em conta a taxa de dissolução [36].

Talco adicionado em quantidades de até 3% em massa aumenta a resistência dos corpos significativamente, diminui a absorção de água, aumenta a densidade relativa, diminui o percentual de expansão térmica e diminui a temperatura de sinterização. Em grandes quantidades o talco produz o efeito oposto. Efeitos sobre a mulitização não são observados com a adição do talco. Entretanto, uma gradual diminuição de quartzo residual é observada com o progressivo aumento do talco [37].

A adição de TiO_2 promove aumento na quantidade de mulita e simultaneamente diminuição de quartzo pelo aumento da formação de vidro devido à dissolução do quartzo [38].

O feldspato é a mais cara matéria-prima das porcelanas triaxiais, entretanto, sua substituição não representa uma redução significativa no custo final, pois é um agente fluidizante utilizado para reduzir a temperatura de sinterização [39].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foi utilizada uma massa conhecida de grês porcelanato formulada com matérias primas da região Sul do Brasil, sendo esta massa utilizada como massa base. Esta massa base foi denominada de Composição A. A partir desta massa base foram adicionados teores crescentes de caulim, gerando as Composições B e C.

3.1 Matérias-primas

A massa base de grês porcelanato utilizada foi produzida com as seguintes matérias-primas:

- Argila Floreiro
- Caulim Campo Alegre
- Talco Incepa
- Leucofilito
- Albita 48
- Zirconita
- Quartzo Pianaro # 40

Tabela 3.1 Matérias-primas utilizadas para preparar as composições e suas respectivas porcentagens em peso.

Matéria-prima	Composição A (%)	Composição B (%)	Composição C (%)
Argila Floreiro	9,5	8,6	7,6
Caulim Campo Alegre	16,0	24,0	32,0
Talco Incepa	2,0	1,8	1,6
Leucofilito	14,0	12,7	11,4
Albita 48	42,5	38,4	34,4
Zirconita	5,5	5,0	4,5
Quartzo Pianaro # 40	10,5	9,5	8,5

3.2 Preparação das composições

Para a obtenção do grês porcelanato as matérias-primas foram moídas a úmido em moinho de bolas utilizando as matérias-primas já beneficiadas em malha “tyler” 100 (150 μm) ou 270 (53 μm). Foi realizada a moagem em moinho de bolas a seco até resíduo em malha “tyler” 325 (45 μm).

O controle da moagem foi realizado por meio do controle da granulometria, mantendo uma quantidade máxima de 3% retida na malha 325 ($\approx 45 \mu\text{m}$) e tamanho médio de partículas entre 10 e 20 μm .

O caulim adicionado a composição base para formar as composições B e C foi previamente seco em estufa com circulação de ar à 110 °C por 24 horas. Após secagem o caulim foi adicionado na massa base por meio de mistura em moinho excêntrico por um tempo de 10 minutos. As composições resultantes foram desaglomeradas em malha 100 mesh.

Aos pós das composições A, B e C foi adicionada uma quantidade de água necessária para obter uma umidade de 6%, sendo o pó armazenado em saco plástico até ser utilizado para confeccionar as amostras. O tempo de armazenagem foi de, no mínimo 24 horas, para que a umidade fosse uniforme em todo o pó.

O pó foi prensado uniaxialmente na forma de barrinhas de 60 mm de comprimento, 20mm de largura e espessura de 3,5 a 4mm, utilizando uma pressão de 41 MPa.

As barrinhas foram sinterizadas em forno elétrico da marca Jung utilizando uma taxa de aquecimento de 5⁰C/min da temperatura ambiente a 950⁰C e de 3,33⁰C/min de 950⁰C a 1170⁰C. Este programa de queima foi idêntico ao utilizado por Kobayashi et. al. [40], por desenvolver bons resultados de propriedades mecânicas. A tabela 3.2 mostra o tempo de sinterização utilizado em cada composição.

Tabela 3.2 Composições A, B e C formuladas e os respectivos tempos de sinterização.

Composição	Amostra	Tempo de sinterização
16% Caulim (A)	1-10	30 minutos
	11-20	60 minutos
	21-30	120 minutos
	31-40	240 minutos
24% Caulim (B)	1-10	30 minutos
	11-20	60 minutos
	21-30	120 minutos
	31-40	240 minutos
32% Caulim (C)	1-10	30 minutos
	11-20	60 minutos
	21-30	120 minutos
	31-40	240 minutos

3.2.1 Caracterização das massas preparadas

As composições A, B e C foram caracterizadas por ensaios de dilatométrica, análise química por fluorescência, distribuição do tamanho de partículas e difração de raios X.

3.2.1.1 Análise Termodilatométrica (TD)

O ensaio de dilatométrica mede o valor da variação linear ($\Delta L/L_0$) de uma amostra aquecida a uma taxa constante. Os valores de retração são registrados em função do tempo ou da temperatura. Através de aquecimento controlado, as variações lineares de dilatação ou contração são detectadas por célula dilatométrica. Desta forma, pode-se determinar o coeficiente de dilatação térmica das amostras, assim como obter as temperaturas nas quais ocorrem os valores de máxima taxa de retração ou dilatação térmica.

A dilatometria permite não só acompanhar a eliminação da porosidade por ação da sinterização, como, ainda detectar decomposições, reações de transformação de fases e outras reações [21].

Para a realização destes ensaios foi utilizado o equipamento NETZSH Dilatometer 402 EP.

3.2.1.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Espectrometria por Fluorescência de Raios X é uma técnica rápida e precisa de análise química utilizada para determinação qualitativa e quantitativa da composição química dos materiais.

Os equipamentos de FRX permitem analisar todos os elementos químicos com número atômico (Z) superior a 9, em concentrações compreendidas entre 100% e poucos ppm. Existem algumas limitações do equipamento quanto à precisão de elementos como sódio e potássio, sendo menos acentuada para o magnésio e o alumínio [41,42]. A figura 3.1 mostra um esquema dos componentes do equipamento para Espectrometria por Fluorescência de Raios X.

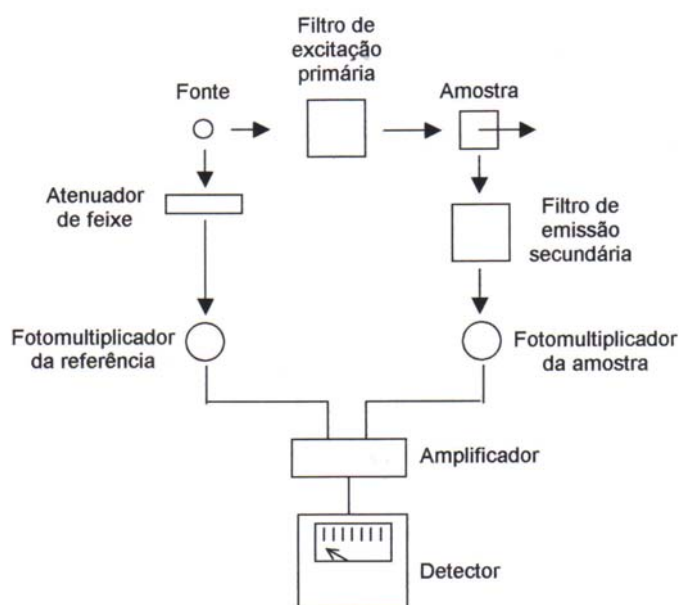


Figura 3.1 Componentes de equipamento para Espectrometria por Fluorescência de Raios X [42].

Quando um feixe de elétrons colide em alta velocidade com uma superfície sólida, pode remover um elétron de uma camada eletrônica inferior de um átomo alvo, o elétron removido é então substituído por um elétron de uma camada mais externa, o qual libera parte de sua energia produzindo os chamados raios X primários. O feixe de raios X primário formado, que apresenta um comprimento de onda pequeno, atinge um alvo sólido (amostra) e o material emite raios X de comprimento de onda que são característicos dos átomos envolvidos. Estes raios X emitidos pela amostra são conhecidos como radiação secundária ou fluorescência. A fluorescência é captada por detectores que determinam a composição da amostra pela intensidade e energia dos raios X emitidos pela amostra [41,43]. O equipamento utilizado foi Shimadzu Modelo EDX-700.

3.2.1.3 Distribuição tamanho de partículas

Nesta técnica se utiliza um feixe de luz monocromática colimado que ao incidir sobre as partículas produz fenômenos de dispersão. Da mesma forma que nos métodos de sedimentação, assume-se que as partículas são esféricas.

O equipamento utilizado foi o CILAS 920 N.314.

3.2.1.4 Difração de Raios X

A difração de raios X é a técnica mais indicada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque nos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de

difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) [44]:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (3.1)$$

sendo, n = nº inteiro; λ = comprimento de onda dos raios X incidentes; d = distância interplanar; θ = ângulo de difração.

As aplicações das técnicas de difração de raios X em cerâmica podem ser utilizadas para: averiguar se o material é cristalino ou amorfo, quando o mesmo é composto de partículas muito pequenas que dificultam a investigação via microscópio; determinar a estrutura reticular de qualquer substância cristalina; identificar as fases cristalinas presentes no material cerâmico; estimar a proporção das fases presentes em uma substância [32].

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química poderia então ser associada à análise racional, porém os resultados obtidos não apresentam elevada confiabilidade, além deste procedimento não ser indicado para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais. Na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases [45].

Neste trabalho foi utilizado o difratômetro Shimatzu 6000 para as análises de difração de raios X. Foi utilizada uma velocidade de 4^o/min, variando 2 θ de 5^o a 120^o.

3.3 Caracterização do grês porcelanato sinterizado

As técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações do grês porcelanato foram dilatometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva (EDS), análise qualitativa das fases presentes por difração de raio X, módulo de ruptura por flexão em três pontos e caracterização física das amostras.

3.3.1 Dilatometria dos corpos de prova

A técnica utilizada foi a mesma da análise das massas preparadas descritas no item 3.2.1.1.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) constitui-se de uma ferramenta muito importante para o estudo da microestrutura, presença de defeitos e propriedades do material.

O desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais possível de ser observado no MEV. As informações obtidas no MEV podem ser expandidas com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química da região observada na amostra. Por meio da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) [46].

Para a microscopia eletrônica de varredura do grês porcelanato as amostras foram lixadas em uma seqüência de lixas 240, 320, 400 e 600, polidas com alumina 1 μ m, e então atacadas com uma solução de 5% de HF por 90 segundos para revelação da microestrutura. Nas amostras polidas foi depositado ouro para se eliminar o efeito de carregamento durante a observação no MEV. O MEV foi utilizado para caracterizar a microestrutura das amostras observando principalmente a forma, tamanho, distribuição dos cristais formados na matriz vítrea e o tamanho dos poros das amostras [47].

As amostras sinterizadas foram analisadas também por microanálise por energia dispersiva (EDS) acoplado ao MEV.

3.3.4 Difração de raios X

A técnica utilizada foi a mesma da análise das massas preparadas descrita no item 3.2.1.5, sendo utilizada uma velocidade de 1^o/min, variando 2 θ de 15 a 30^o. Também foi executada a medida de cristalinidade das amostras utilizando o programa Dxta 2.6 que acompanha o difratômetro Shimatzu 6000.

3.3.5 Caracterização física das amostras

Após a sinterização das amostras foram determinadas as principais características aplicáveis, sendo avaliados: retração linear na queima, absorção de água, densidade aparente, porosidade, módulo de ruptura através de flexão em três pontos.

3.3.5.1 Retração linear na queima

É medida através da diferença de tamanho da peça crua e após queima. Foi determinada pela diferença entre o comprimento seco e após queima do corpo de prova, sendo utilizado como parâmetro a base seca [11].

$$RL = \frac{L_{\text{seco}} - L_{\text{apósqueima}}}{L_{\text{seco}}} \times 100 \quad (3.2)$$

sendo:

RL = retração linear na queima (%)

L_{seco} = comprimento do corpo-de-prova após secagem (cm)

$L_{\text{após queima}}$ = comprimento do corpo-de-prova após queima (cm)

3.3.5.2 Absorção de água

É obtida calculando-se o ganho de massa que o corpo de prova experimenta ao ficar imerso em água em ebulição durante 2 horas ou 24 horas imerso em água. Este valor é calculado usando a equação: [11]

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100 \quad (3.3)$$

sendo:

AA = absorção de água (%)

P_u = peso úmido (g)

P_s = peso seco (g)

3.3.5.3 Densidade aparente

A densidade aparente da peça queimada foi determinada por imersão em água (Princípio de Arquimedes). Baseia-se em determinar o peso do volume do líquido deslocado pelo corpo de prova, considerando que a densidade de água é 1 g/cm³. A densidade aparente é calculada pela seguinte fórmula:

$$DA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (3.4)$$

sendo:

P_s = massa seca (g)

P_u = massa do corpo-de-prova úmido (g)

P_i = massa do corpo-de-prova imerso (g)

3.3.5.4 Porosidade Aparente

A porosidade aparente foi determinada através da relação abaixo:

$$PA = \left(\frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \right) 100 \quad (3.5)$$

onde:

PA = porosidade aparente (%)

P_u = peso úmido (g)

P_s = peso seco (g)

P_i = peso imerso (g)

3.3.6 Módulo de ruptura através de flexão em três pontos

Consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada. Mede-se o valor da carga versus a deformação máxima. É um ensaio muito utilizado na indústria de cerâmicas e metais duros, como ferro fundido, aço ferramenta e aço rápido, pois fornece dados quantitativos da deformação destes materiais, quando sujeitos a carga de flexão.

Existem dois tipos principais desse ensaio: o *ensaio de flexão em três pontos* e o *ensaio de flexão em quatro pontos*. Os principais resultados do ensaio são: módulo de ruptura em flexão, módulo de elasticidade, módulo de resiliência, módulo de tenacidade.

É um ensaio bastante empregado para o controle das especificações mecânicas de componentes. Os resultados fornecidos pelo ensaio de flexão

podem variar com a temperatura, a velocidade de aplicação da carga, os defeitos superficiais e as características microscópicas e, principalmente, com a geometria da seção transversal da amostra [11, 38].

O ensaio de flexão dos corpos de prova sinterizados foi realizado em flexímetro NANNETTI modelo FM-96 do LIMAC-UEPG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das massas preparadas

4.1.1 Dilatometria para verificação da temperatura de sinterização

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas de dilatometria e a curva da derivada primeira das composições A, B e C.

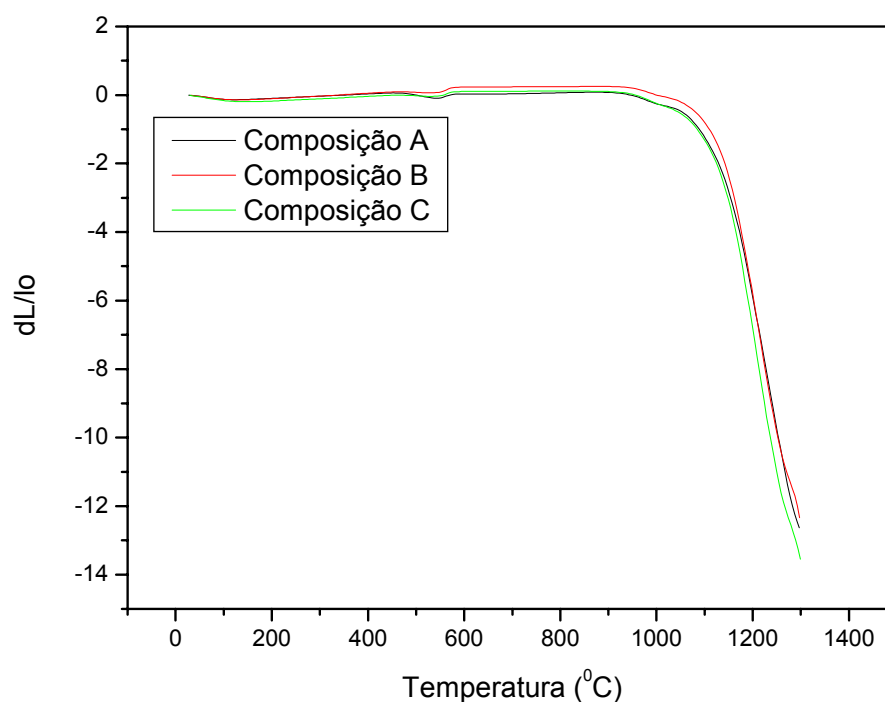


Figura 4.1 Curva de retração com a temperatura de sinterização, retração linear.

As curvas mostram três retrações ocorridas nas composições A, B e C, sendo que a primeira está relacionada com a transformação da caulinita em metacaulinita (aproximadamente 512°C). A segunda é atribuída à formação da fase espinélio, fase considerada precursora da mulita, formada a partir da metacaulinita (aproximadamente 982°C). A terceira está relacionada com a formação da fase líquida que tem início ao redor de 1100°C e tendo a máxima taxa de retração á 1200°C.

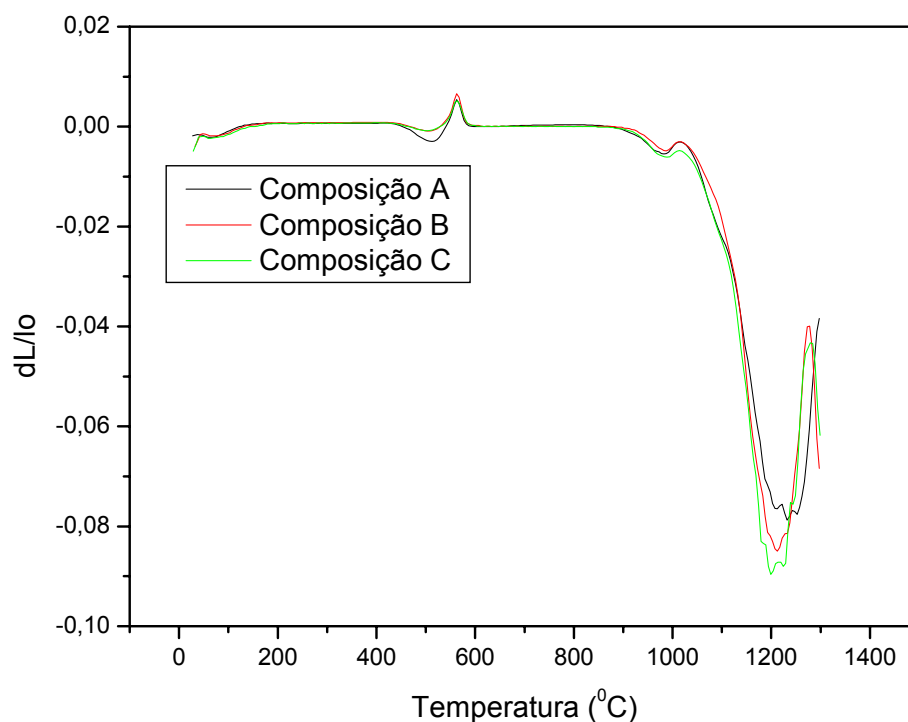


Figura 4.2 Curva de retração com a temperatura de sinterização, derivada primeira da curva de retração.

A retração total das composições A, B e C foram respectivamente, 12,6%, 12,3% e 13,2%, obtidas para 1300°C.

A partir dos resultados destes ensaios foi estabelecida a temperatura de 1170°C para sinterização das três composições estudadas, a qual está um pouco abaixo da temperatura de máxima retração. Dessa maneira pode-se observar o efeito da porosidade nas composições estudadas. Para as sinterizações foram utilizadas as seguintes taxas de aquecimento: de 5°C/min da temperatura ambiente a 950°C e de 3,33°C/min de 950°C a 1170°C [40].

4.1.2 Análise química

A tabela 4.1 apresenta as análises químicas das matérias-primas utilizadas na preparação das composições A, B e C.

Tabela 4.1 Análises químicas das matérias-primas utilizadas nas composições A, B e C. [48]

Óxidos	Matérias-primas						
	AFL	CCA	T	LE	Alb48	QP	Z
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
SiO ₂	44,64	63,36	73,0	59,15	76,70	98,34	35,00
Al ₂ O ₃	36,51	25,54	0,90	26,17	13,80	1,21	1,50
Fe ₂ O ₃	1,76	0,24	0,61	0,33	0,25	0,08	0,15
Cão	0,07	0,40	0,09	0,01	0,81	0,11	-
MgO	0,36	0,23	20,9	1,08	1,28	0,04	-
Na ₂ O	0,03	-	0,03	0,40	4,99	-	-
K ₂ O	1,15	-	0,04	7,10	1,09	-	-
TiO ₂	0,83	0,42	0,03	1,03	0,03	0,04	0,20
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	63,50
Perda ao fogo	13,63	9,49	4,16	4,59	0,93	0,53	0,5
Soma	98,98	99,68	99,76	99,86	99,88	100,35	100,85

AFL: argila floreiro; CCA: Caulim Campo Alegre; T: Talco; LE: Leucofilito; Alb 48: Albita 48; QP: Quartzo Pianaro; Z: Zirconita.

A quantidade de caulim adicionada em cada composição difere, sendo que para as composições A, B e C foram adicionados, respectivamente, 16%, 24% e 32% de caulim. Os caulins são formados preferencialmente por caulinita contendo quartzo como principal impureza.

A relação SiO₂ : Al₂O₃ tem grande influência na formação dos cristais de mulita. A caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) fornecida pelo caulim se decompõe e forma mulita, denominada mulita primária. No processo de formação da mulita a caulinita transforma-se em metacaulinita (Al₂O₃.2SiO₂) à aproximadamente 550⁰C. Reação acompanhada pela reorganização do alumínio octaédrico coordenado para um alumínio tetraedricamente coordenado na metacaulinita. A metacaulinita transforma-se em uma estrutura tipo espinélio e uma fase amorfa da sílica livre, sendo formado mulita a partir da fase espinélio [6].

O SiO_2 teve um pequeno acréscimo na composição B e voltou a diminuir na C. Isso ocorreu porque ao mesmo tempo em que houve adição de caulim na massa base, diminuiu-se a porcentagem dos outros elementos, alguns deles ricos em SiO_2 como o Quartzo Planar e a Albite 48 (tabela 4.1). No balanço final aparecem essas porcentagens de SiO_2 .

Todos os outros elementos diminuíram com a adição do Caulim, com exceção do CaO . Observou-se que a porcentagem de CaO aumentou com o adição de caulim. Isso ocorreu devido a quantidade deste elemento na matéria-prima Caulim Campo Alegre, conforme tabela 4.1.

4.1.3 Distribuição tamanho de partículas

A figura 4.3 e a tabela 4.3 demonstram os resultados obtidos na análise granulométrica das composições utilizadas nesse estudo.

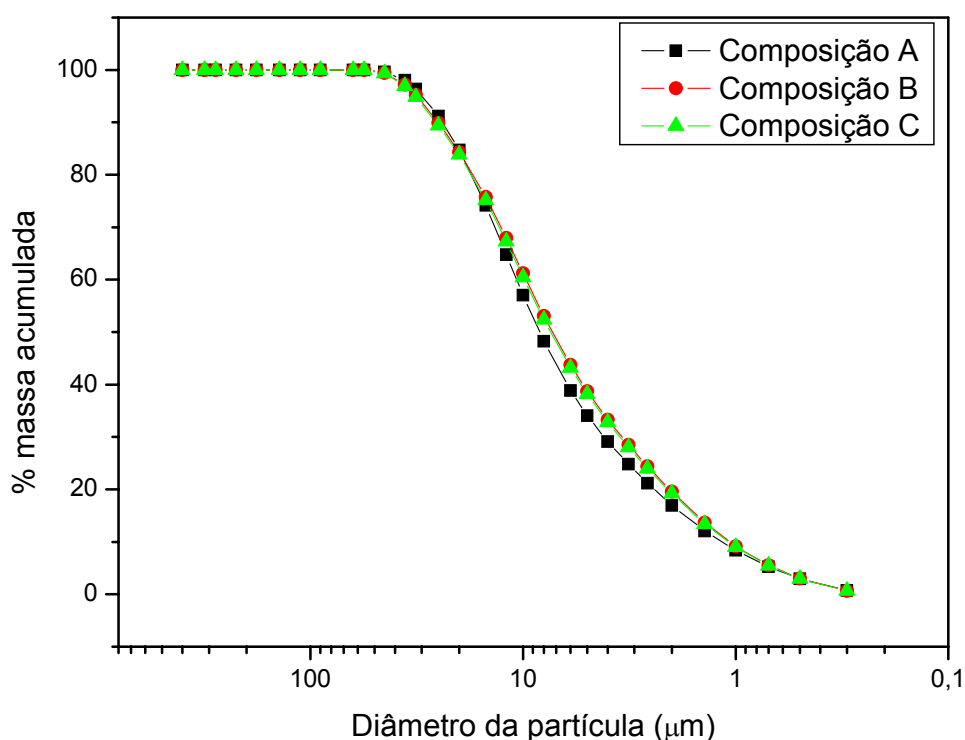


Figura 4.3 Análise granulométrica das massas preparadas das composições A, B e C.

Tabela 4.3 Tamanho médio de partículas para as massas preparadas.

Massa preparada	Tamanho médio de partícula (μm)
Composição A	10,8
Composição B	10,5
Composição C	10,7

A distribuição de tamanho de partículas obtidas para as composições A, B e C foram praticamente idênticas, o que pode ser comprovado também pelo tamanho médio de partícula. Desta forma as variações encontradas nas microestruturas das diferentes composições não foram afetadas pelas variações na distribuição granulométrica.

4.1.5 Difração de Raios X

As massas preparadas foram analisadas por DRX. Os minerais presentes em maior quantidade nas três composições foram albita, caulinita, quartzo, quartzo- α , mulita, talco e zirconita. A figura 4.4 mostra o espectro de difração de raios X da composição C.

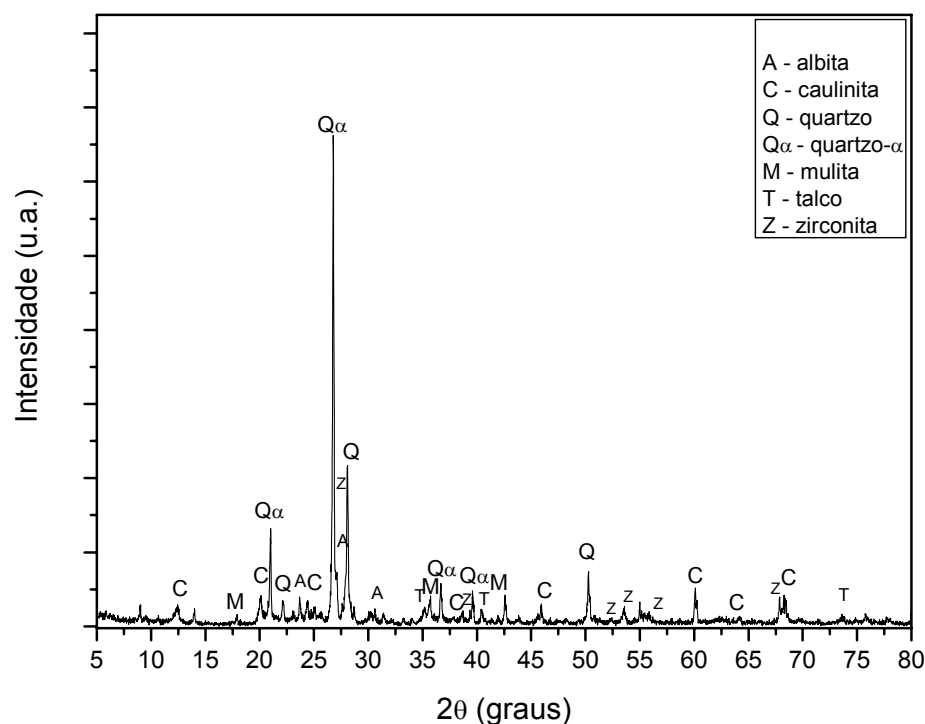


Figura 4.4 Espectro de difração de raios X da composição C.

As três composições apresentaram difratogramas muito parecidos, com pequenas diferenças de intensidades nos picos das diversas fases.

4.2 Caracterização do grês porcelanato sinterizado

As técnicas experimentais utilizadas para as caracterizações do grês porcelanato foram, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por energia dispersiva (EDS), análise qualitativa das fases presentes por difração de raios-X, módulo de ruptura por flexão em três pontos e caracterização física das amostras.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias verificou-se a influência do tempo de sinterização na formação da microestrutura do grês porcelanato e principalmente dos cristais de mulita nas diferentes composições.

Na figura 4.5 estão identificadas as principais fases formadas durante a sinterização do grês porcelanato.

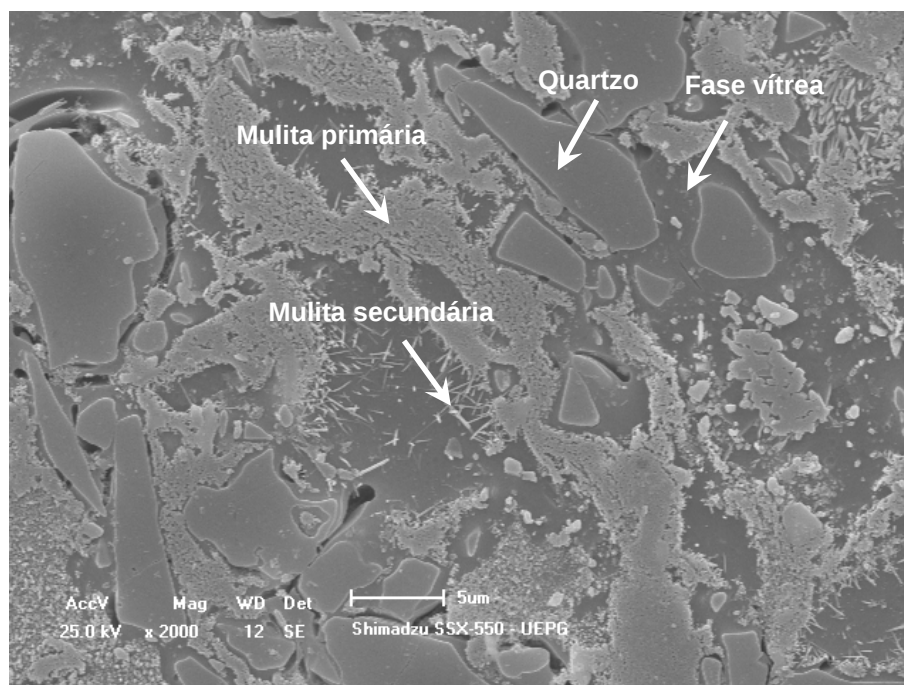


Figura 4.5 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons secundários, de uma amostra da composição C sinterizada por 30 minutos.

As fases foram identificadas utilizando-se microanálise por energia dispersiva (EDS) e por imagens formadas por elétrons retroespalhados. Todas as composições estudadas apresentaram cristais de mulita primária e secundária, cristais de quartzo, cristais de zirconita e fase vítrea em sua microestrutura, diferenciando o tamanho, forma e quantidade de cada fase nas três composições analisadas.

Na figura 4.6, feita por elétrons retroespalhados, pode-se observar que ao redor dos cristais de quartzo forma-se um anel, gerado pela dissolução do quartzo, a qual é uma fase vítrea onde não há presença de cristais de mulita. Neste anel de dissolução a quantidade de SiO_2 é maior que nas demais regiões vítreas. Também podem ser observados os cristais de zirconita, os quais são os cristais mais claros da micrografia. Estes cristais de zirconita, quando observados por elétrons secundários são muito parecidos com pequenos cristais de quartzo.

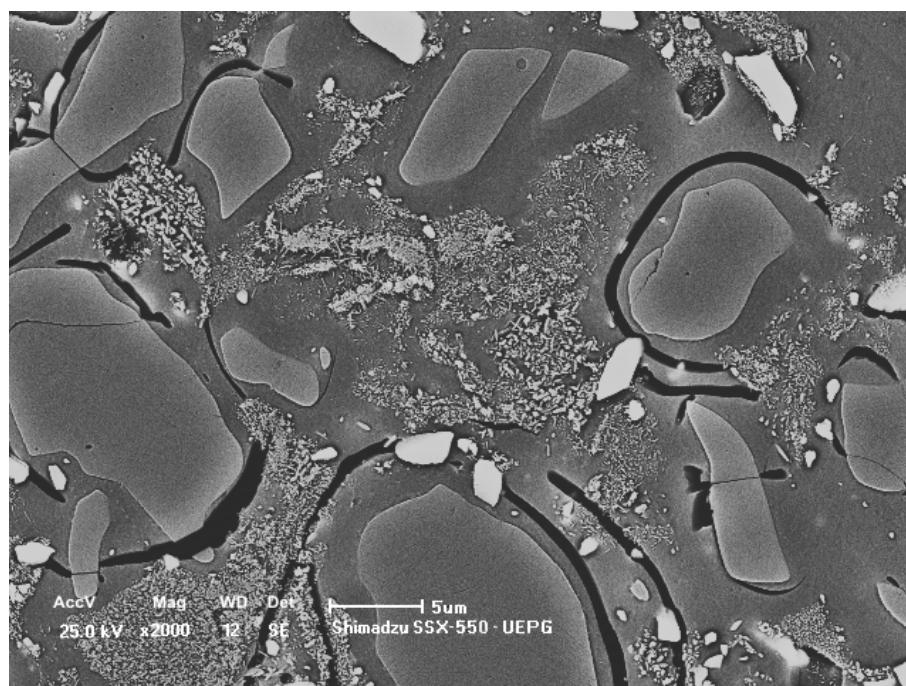


Figura 4.6 Micrografia eletrônica de varredura, obtida por elétrons retroespalhados, de uma amostra da composição B sinterizada com tempo de 240 minutos.

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam as microestruturas das composições A, B e C, onde se verificou a evolução da porosidade com o aumento do tempo de sinterização. Observou-se que no patamar de sinterização de 30 minutos as micrografias apresentam vários poros, indicando que a sinterização está nos estágios iniciais de rearranjo e que a fase vítrea está começando a se formar. A quantidade de fase vítrea é pequena e não suficiente para promover o rearranjo das partículas, sendo assim, a microestrutura apresenta ainda porosidade, inclusive com poros interconectados.

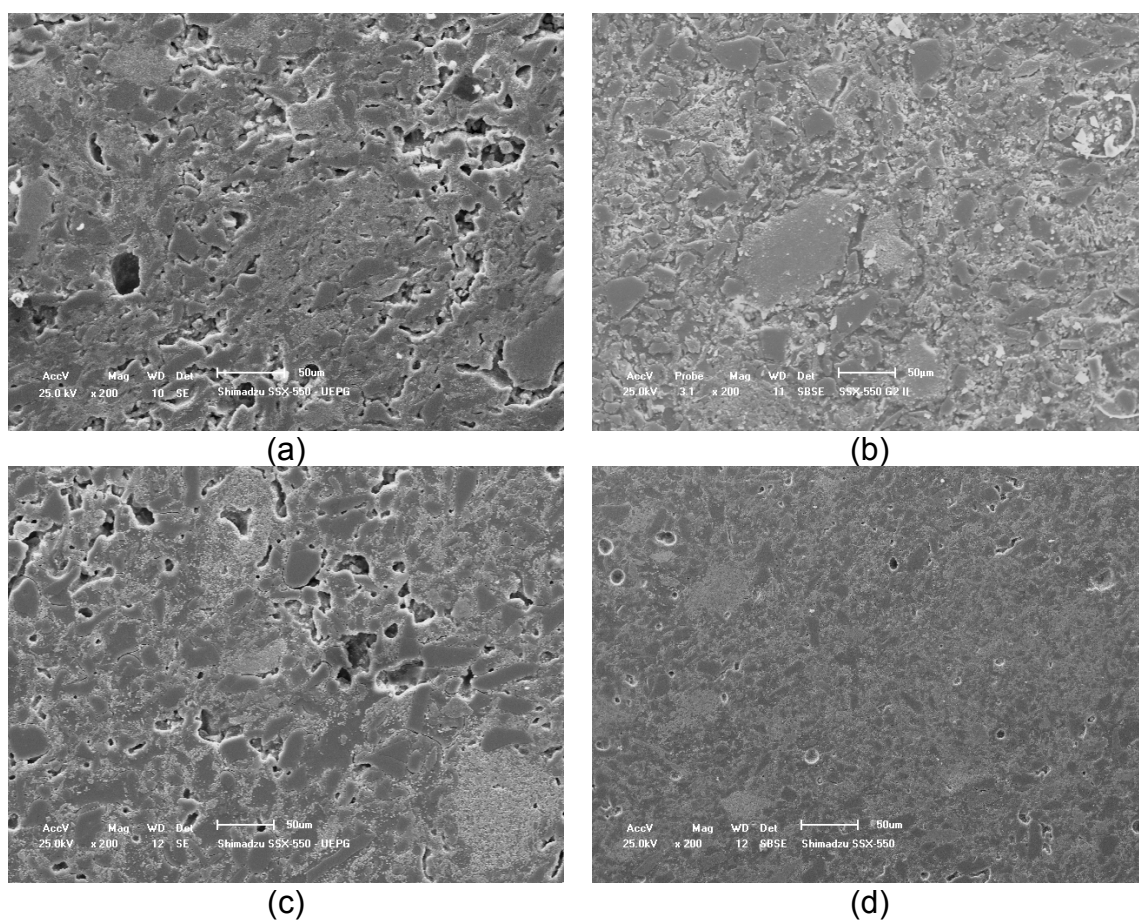


Figura 4.7 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição A sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (d) 240 minutos.

Quando se aumenta o tempo de sinterização, observou-se que houve eliminação dos poros devido ao rearranjo e a maior quantidade de líquido presente durante a sinterização, como observou-se nos patamares de 60 e 120 minutos. Já nos patamares de 120 minutos observou-se a formação de poros arredondados, devido a ocorrência de super queima nas amostras das composições B e C, sendo que este tipo de poro só apareceu em 240 minutos para a composição A. A composição A apresentou a maior porosidade a 30 minutos enquanto a composição C apresentou a menor porosidade.

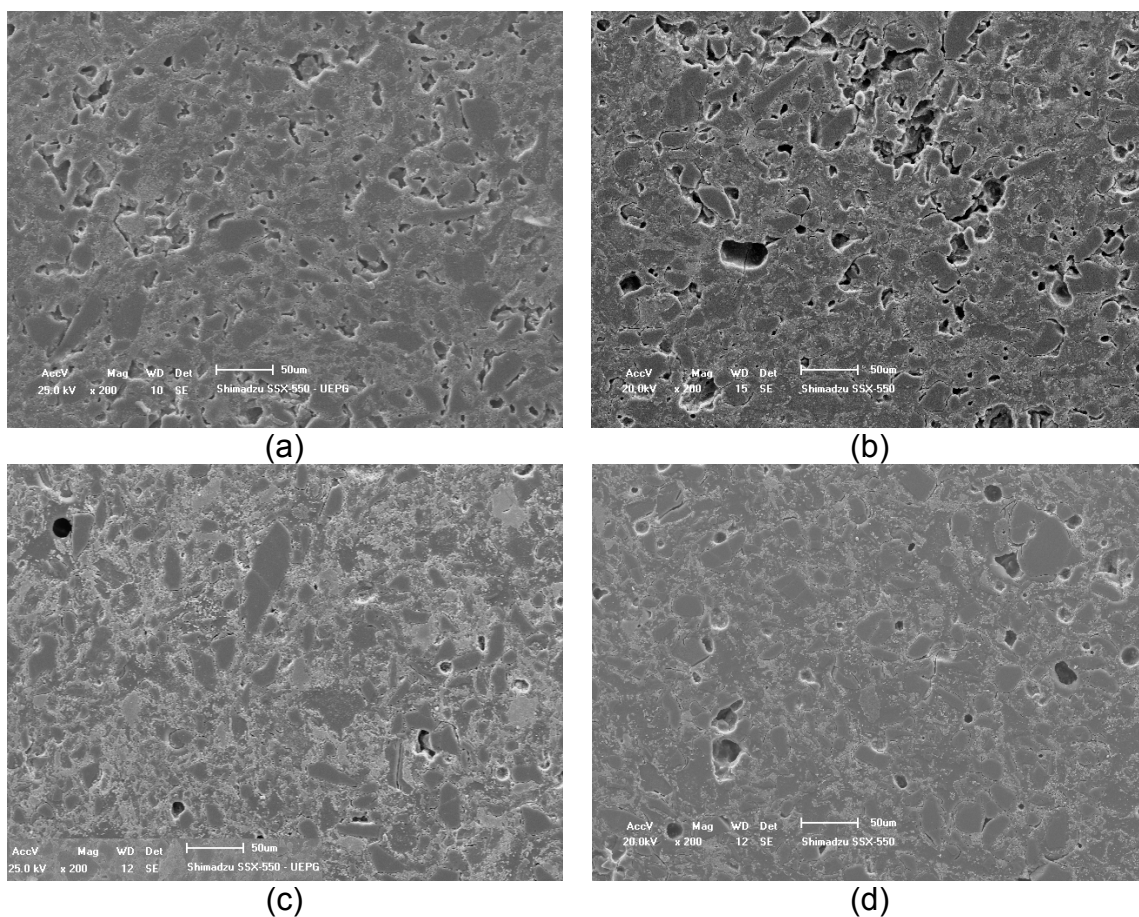


Figura 4.8 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição B sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (d) 240 minutos.

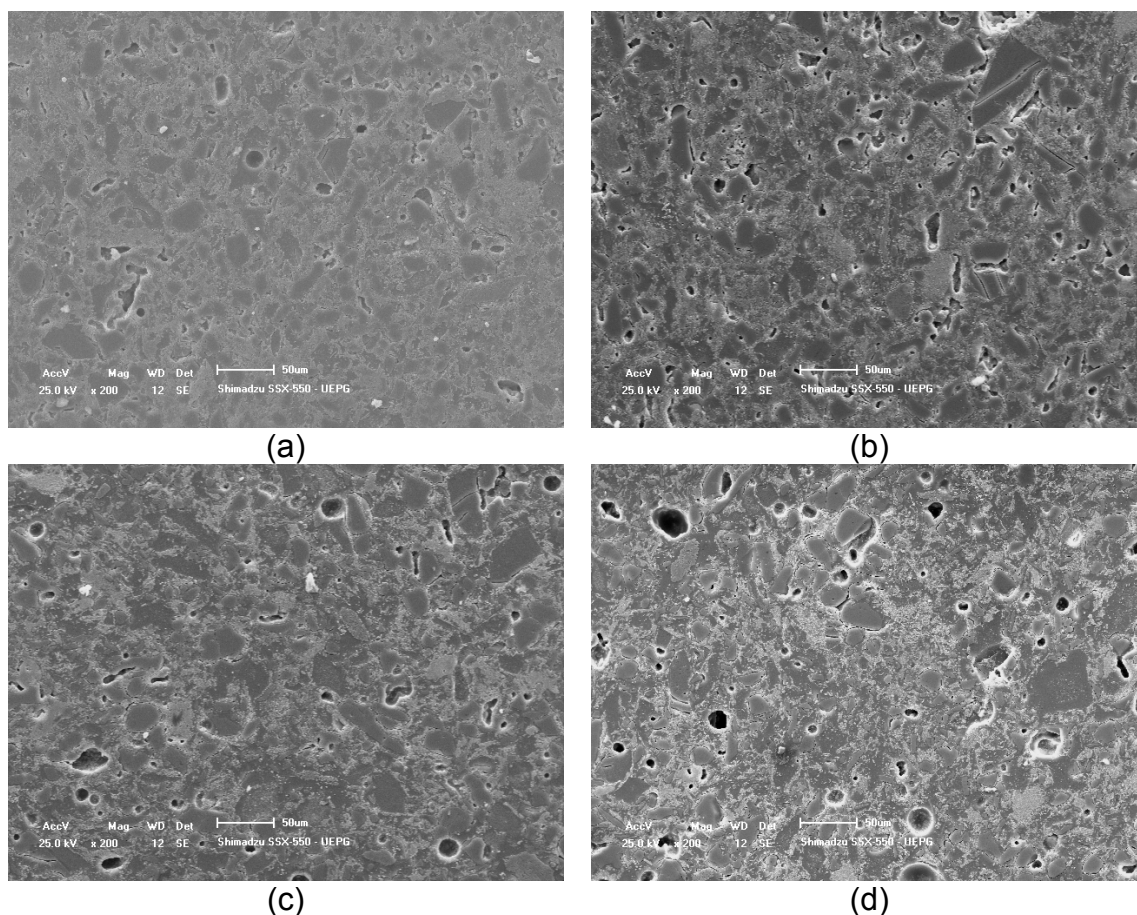
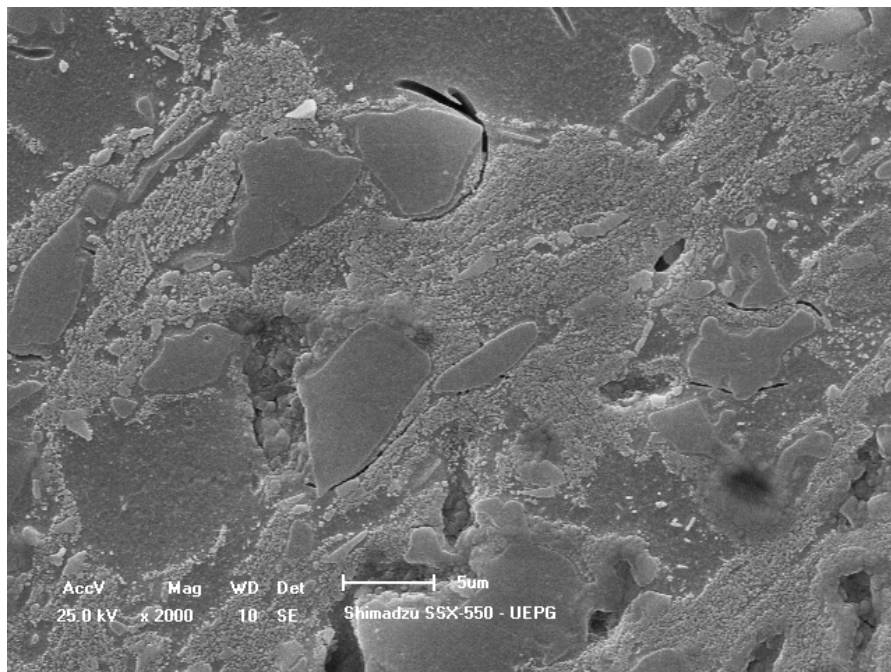


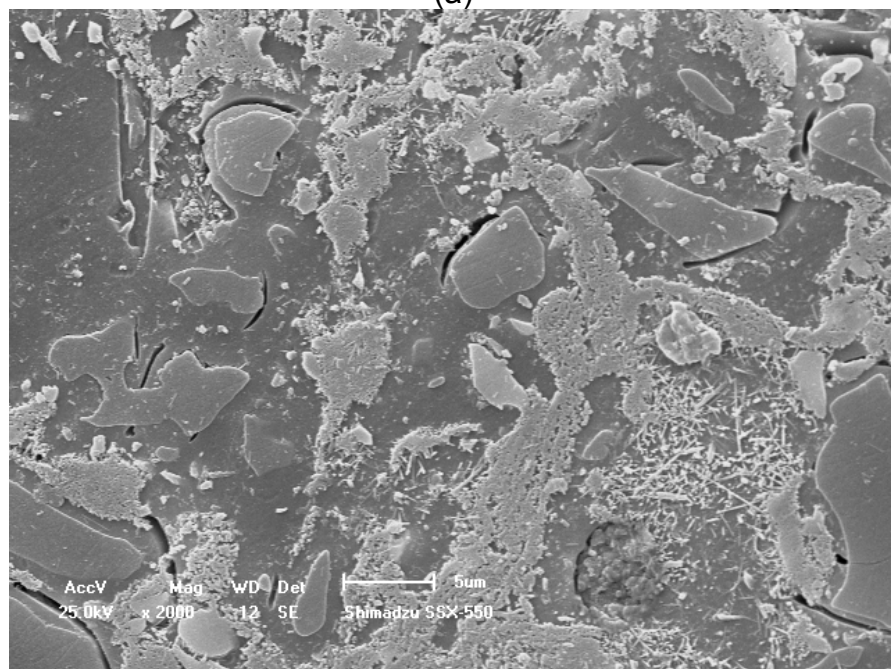
Figura 4.9 Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra da composição C sinterizada por (a) 30 minutos, (b) 60 minutos, (c) 120 minutos e (c) 240 minutos.

Nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 foram comparadas as microestruturas das composições A, B e C, respectivamente, observadas nos tempos de 30 e 240 minutos utilizando-se um aumento maior. Observou-se que com o aumento do tempo de sinterização ocorreram mudanças na microestrutura em todas as composições. Nessas micrografias foi possível observar a evolução da dissolução do quartzo em função da temperatura de sinterização numa mesma composição e as diferenças entre as três composições. As partículas de quartzo apresentam anéis maiores com o aumento do tempo de sinterização considerando uma mesma composição, o que indica que a dissolução do quartzo aumenta com o tempo de sinterização. Observou-se também que nas composições B e C o anel de dissolução do quartzo é maior em relação a

composição A. Isto indica que houve maior dissolução de quartzo nas composições B e C, provavelmente devido à maior quantidade de quartzo presente nestas amostras. As regiões onde são formadas as fases vítreas devido à dissolução do quartzo não apresentam mulita.

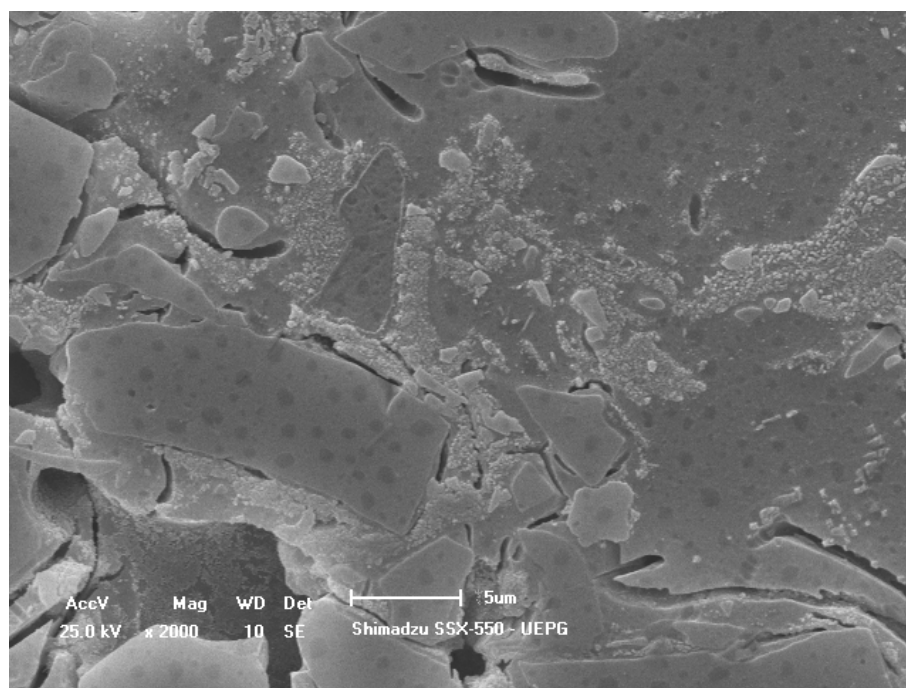


(a)

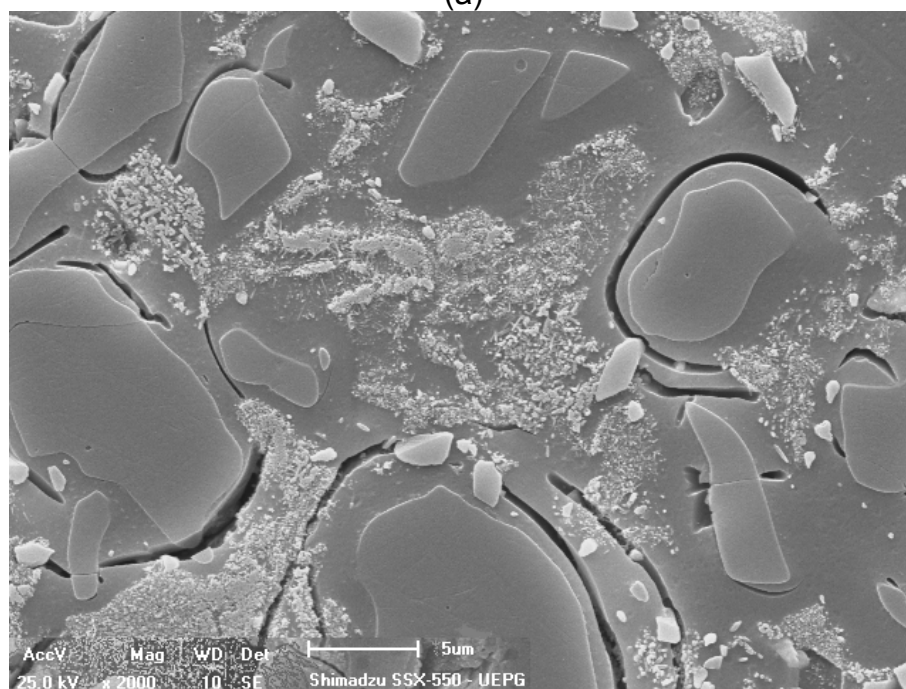


(b)

Figura 4.10 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição A sinterizada nos tempos de (a) 30 minutos e (b) 240 minutos.

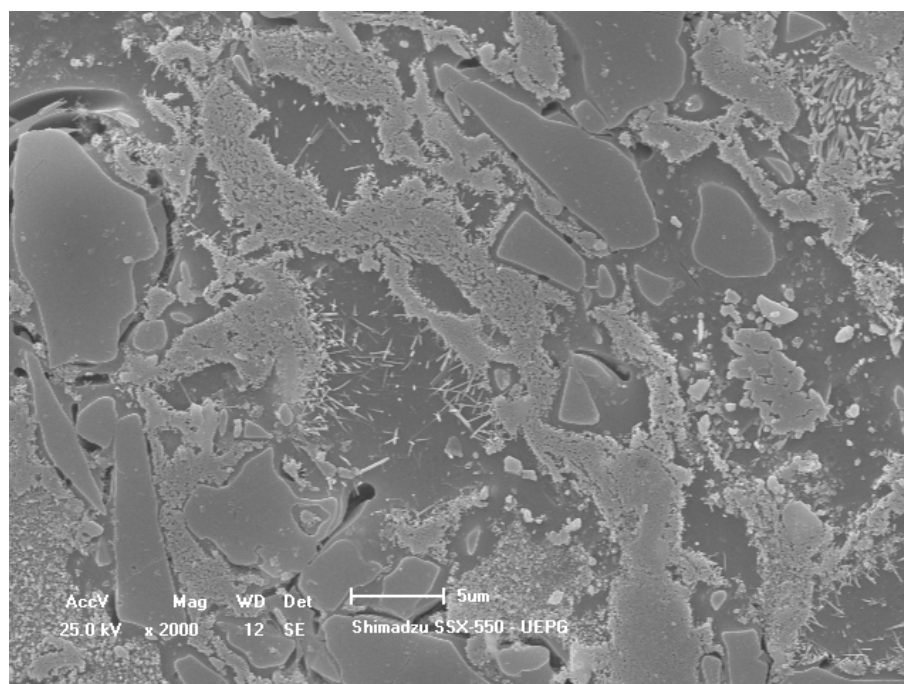


(a)

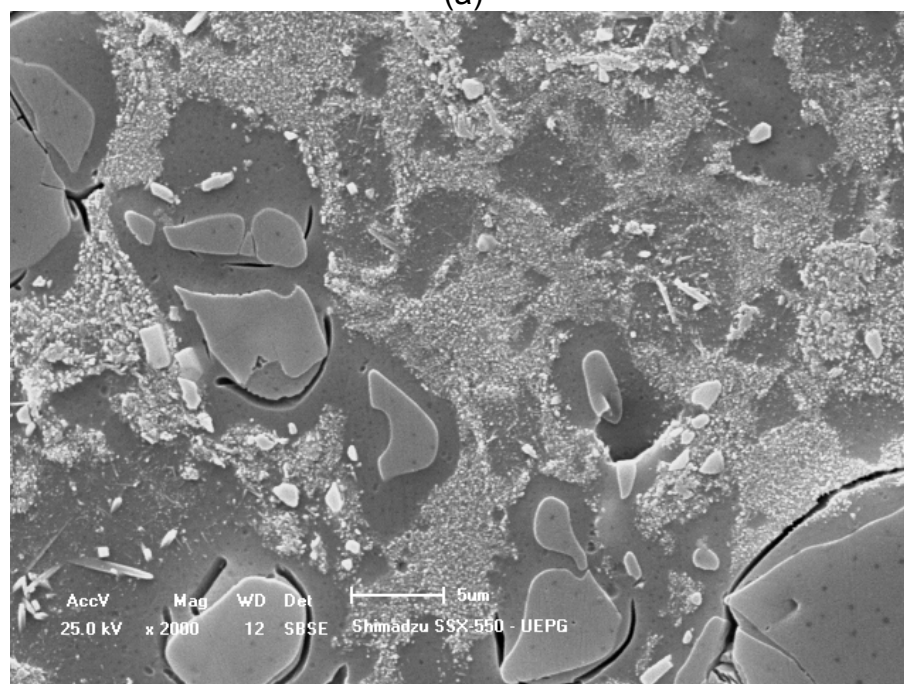


(b)

Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição B sinterizada nos tempos de (a) 30 minutos, (b) 240 minutos.



(a)



(b)

Figura 4.12 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição C sinterizada nos tempos de (a) 30 minutos, (b) 240 minutos.

As micrografias apresentaram fissuras ao redor do quartzo causadas pela presença de microtrincas que são reveladas quando atacadas pelo HF.

Estas microtrincas são causadas pelas tensões introduzidas durante a transformação do quartzo β em quartzo α durante o resfriamento.

Observou-se nestas microestruturas um pequeno aumento no tamanho dos cristais de mulita primária com o aumento do tempo de sinterização.

Para o tempo de 30 minutos de sinterização, na composição C a quantidade de mulita secundária é superior à observada na composição B, e a quantidade de mulita secundária desta é ainda superior à observada na composição A.

Na composição C para o tempo de 240 minutos (figura 4.12 b) pode ser observado que a mulita secundária possui cristais maiores, mas em menor quantidade, o que pode ter sido causado por um crescimento de alguns cristais e uma dissolução dos menores.

Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 verificou-se que na composição A, a mulita secundária apareceu em quantidade e tamanho de cristal semelhante a encontrada na composição C em 30 minutos (Figura 4.15), no tempo de 240 minutos e na composição B, no tempo de 120 minutos.

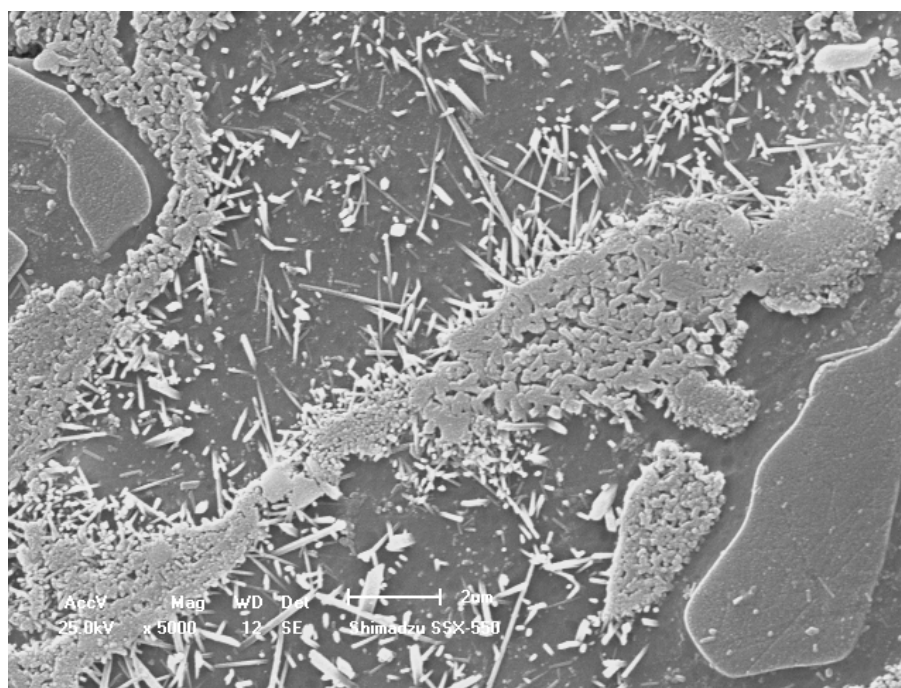


Figura 4.13 Micrografia eletrônica de varredura da amostra da composição A sinterizada com tempo de 240 minutos.

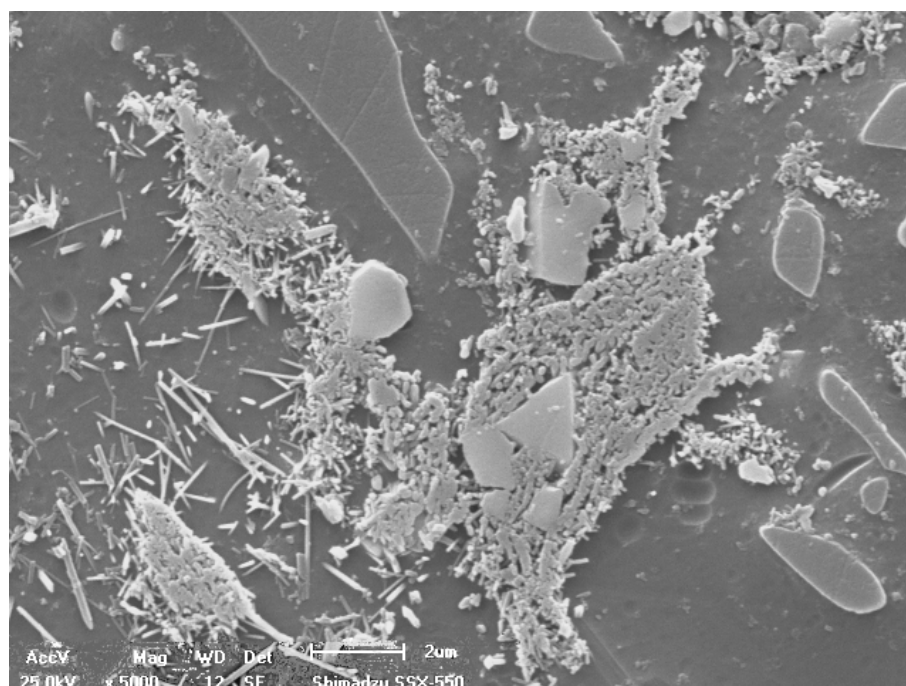


Figura 4.14 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição B sinterizada com tempo de 120 minutos.

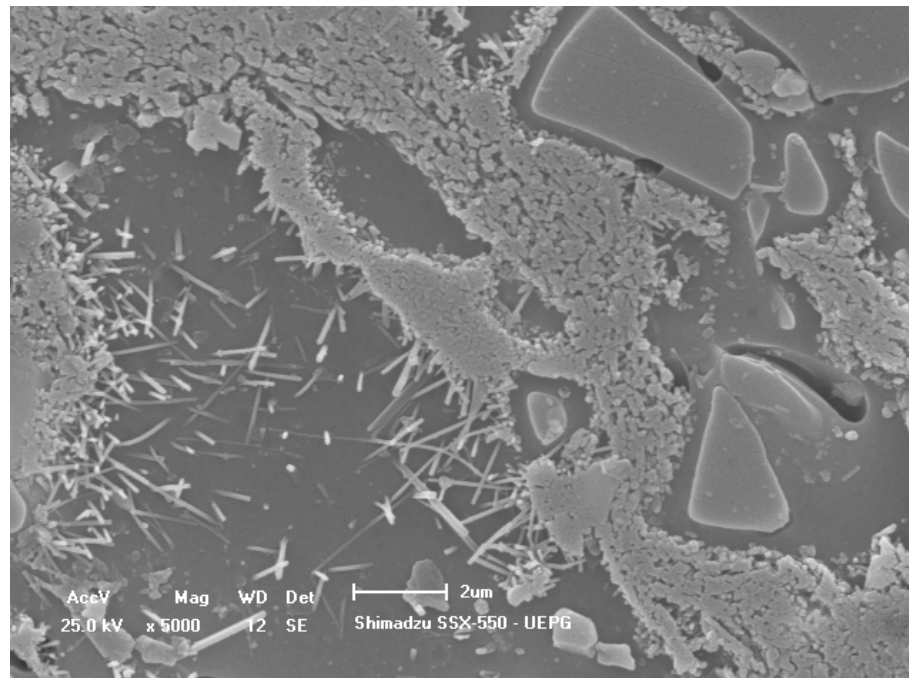


Figura 4.15 Micrografia eletrônica de varredura das amostras da composição C sinterizada com tempo de 30 minutos.

Na figura 4.16 foram comparadas as mudanças da microestrutura considerando-se a dissolução do quartzo, para o tempo de sinterização de 30 minutos.

Na composição C observou-se a maior dissolução, seguido pela composição B e, para a composição A observou-se a menor dissolução do quartzo.

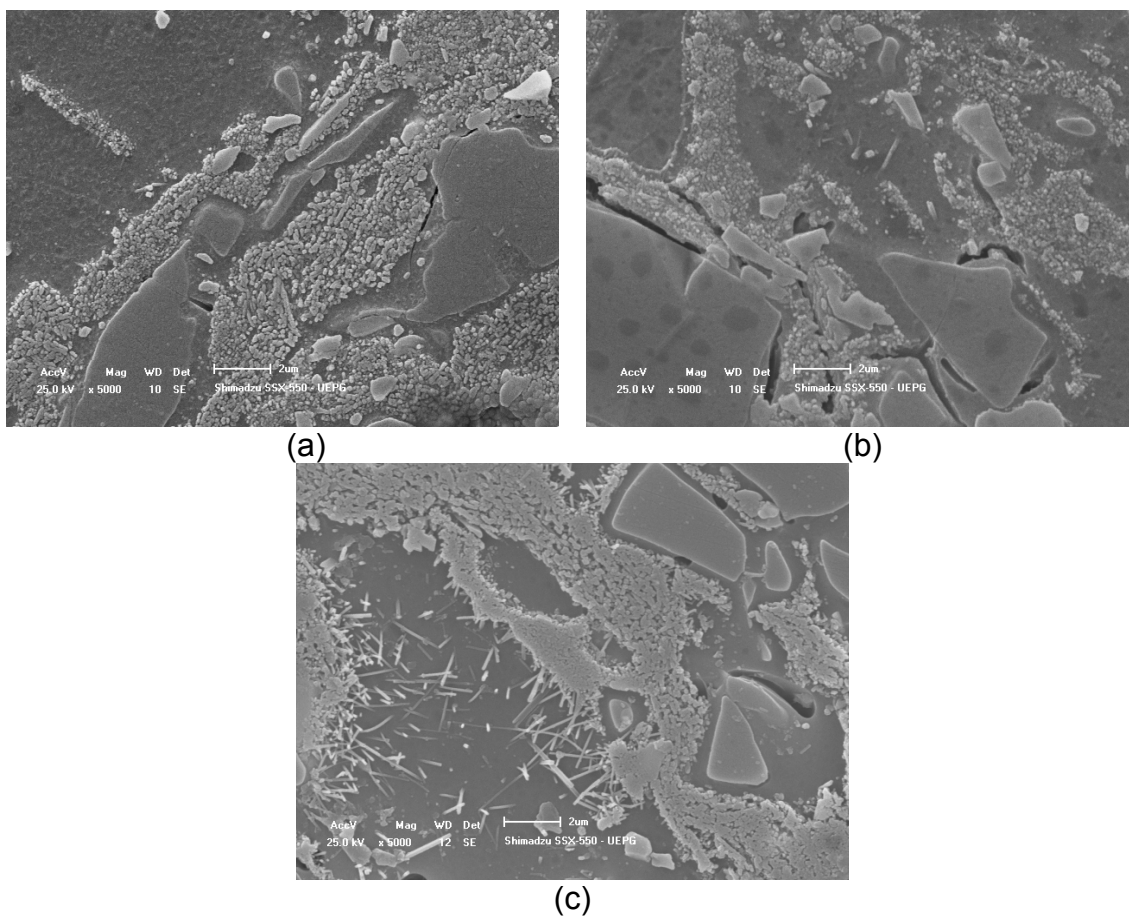


Figura 4.16 Micrografia eletrônica de varredura indicando a comparação das microestruturas no tempo de sinterização de 30 minutos: (a) Composição A; (b) Composição B e (c) Composição C.

De uma forma geral, a partir destas micrografias verificou-se o aumento do tamanho dos cristais de mulita primária e dos cristais de mulita secundária nas composições A, B e C, com o aumento do tempo de sinterização.

Em relação às três composições a que apresentou maior quantidade de mulita secundária foi a composição C, o que se justifica pela maior quantidade de caulim. A mulita secundária na composição A aparece em pequena quantidade e na forma de pequenos cristais no formato de agulhas, já na composição C aparecem em maior quantidade e os cristais são mais alongados.

Observou-se também, uma redução no tamanho dos cristais de quartzo, e conseqüentemente um aumento na quantidade de fase vítrea tanto pelo aumento do tempo de sinterização, quanto pelo aumento da quantidade de caulim.

Todas essas variações da microestrutura demonstram que ocorreu uma mudança na quantidade e na composição da fase vítrea, tanto com a introdução de uma maior quantidade de caulim, quanto com o aumento do tempo de sinterização.

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram detalhes da mulita primária nas composições A, B e C, respectivamente, onde podem ser observadas em algumas regiões dentro de cada composição, cristais de mulita primária com tamanhos e formatos muito diferentes das encontradas em sua maioria dentro destas composições.

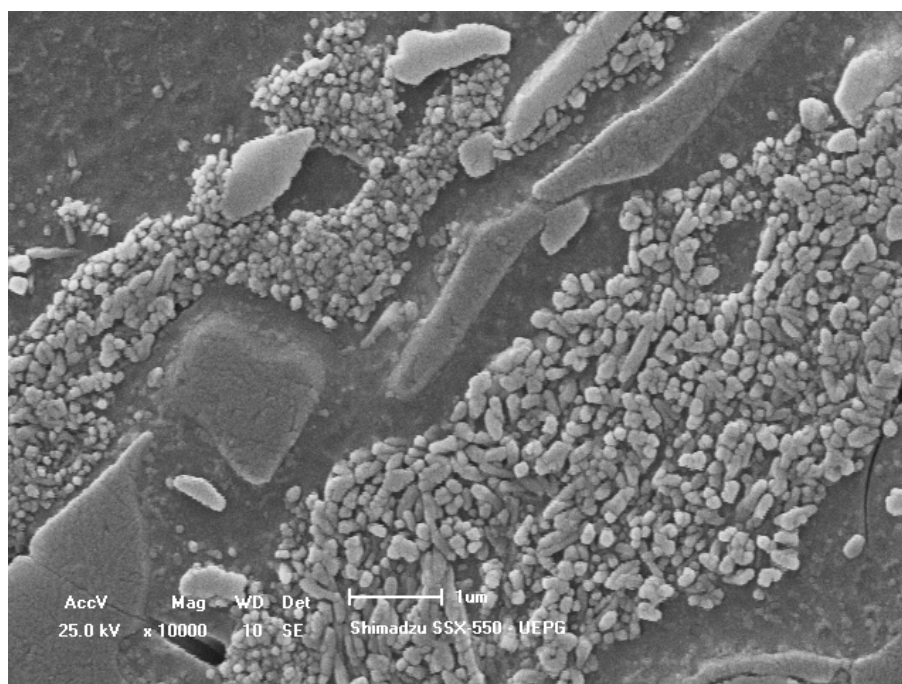


Figura 4.17 Micrografia eletrônica de varredura da composição A no tempo de sinterização de 30 minutos.

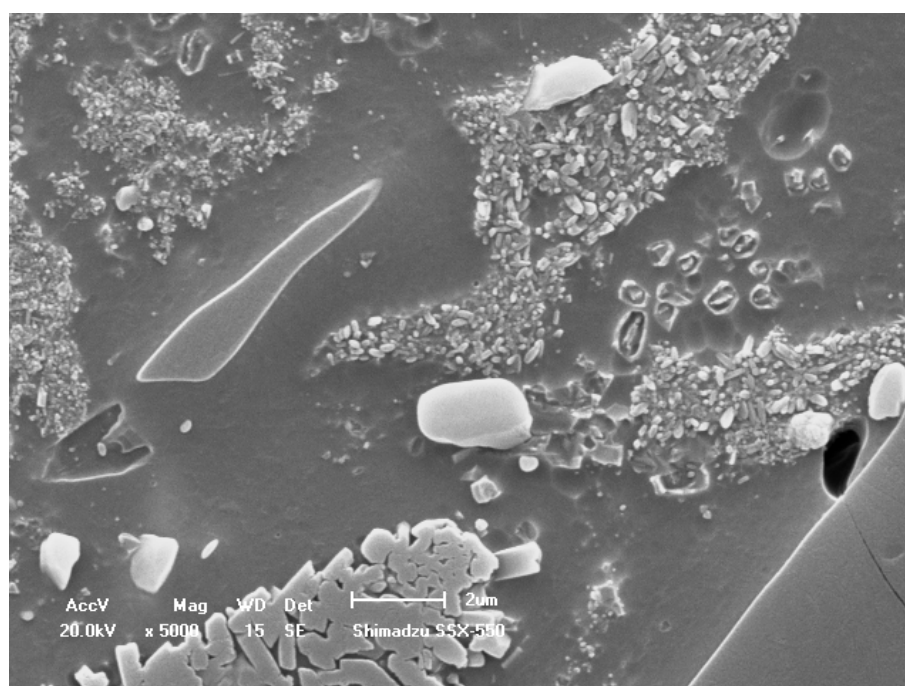
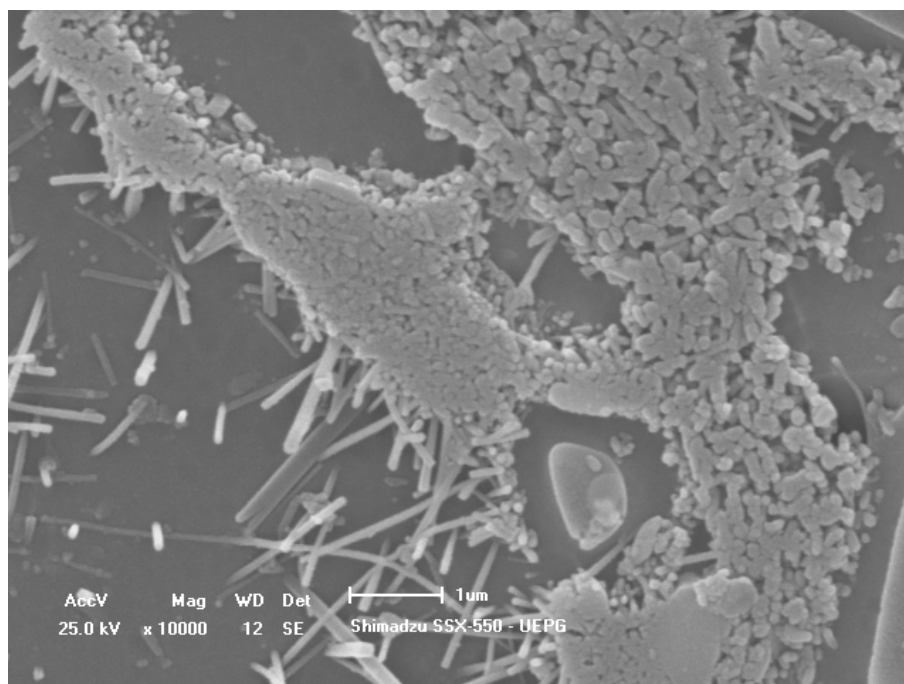
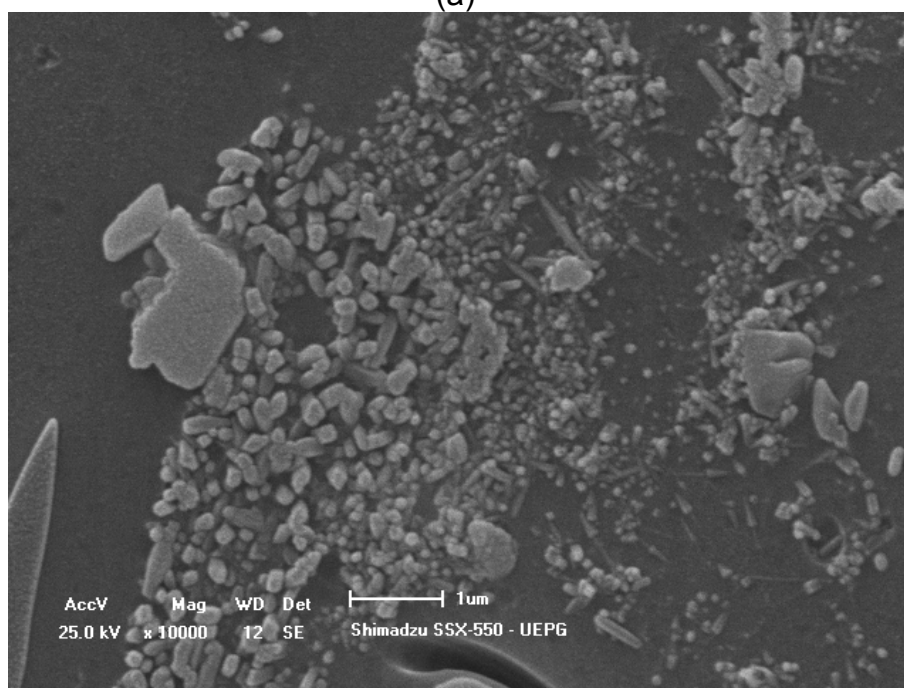


Figura 4.18 Micrografia eletrônica de varredura da composição B no tempo de sinterização 60 minutos.



(a)



(b)

Figura 4.19 Micrografia eletrônica de varredura da composição C no tempo de sinterização de (a) 30 minutos e (b) 240 minutos.

4.2.2 Microanálise por energia dispersiva

Foram comparadas as composições A, B e C (com 16, 24 e 32% de caulim, respectivamente) nos tempos de sinterização de 30 e 240 minutos.

A microanálise por energia dispersiva permitiu verificar as diferenças nas quantidades de Al e Si nas diversas fases analisadas.

A figura 4.20 mostra a região analisada da amostra A, com tempo de sinterização de 30 minutos e a figura 4.21 apresenta as microanálises das amostras A, com tempo de sinterização de 30 minutos. As regiões analisadas e as microanálises da composição A, com tempo de sinterização de 240 minutos são apresentadas nas figuras 4.22 e 4.23, respectivamente. A região analisada e as microanálises da composição C são apresentadas nas figuras 4.24 e 4.25, para o tempo de sinterização de 30 minutos e nas figuras 4.26 e 4.27 para o tempo de sinterização de 240 minutos, respectivamente.

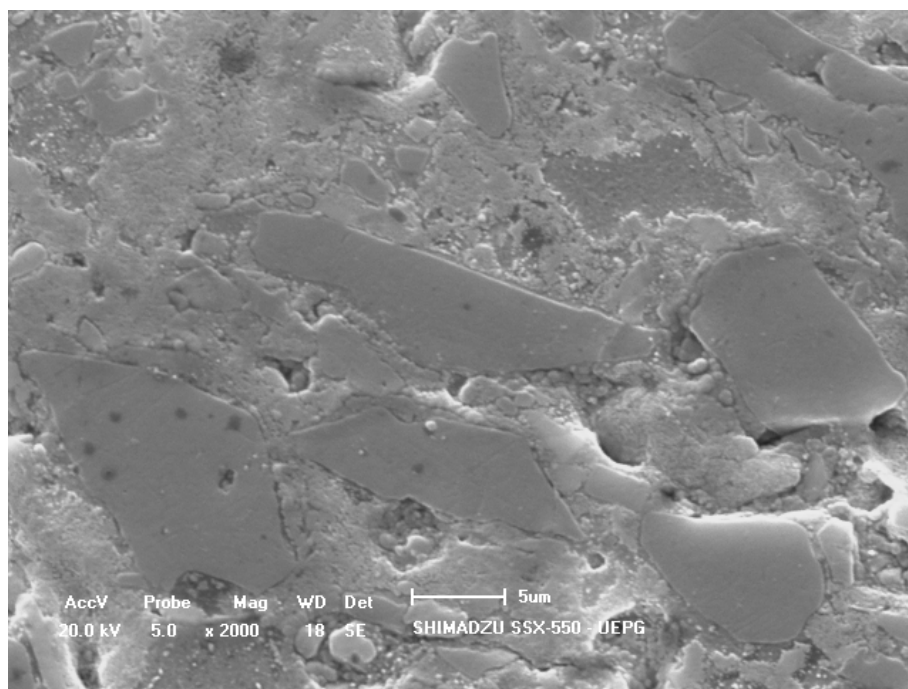


Figura 4.20 Amostra da composição A no tempo de sinterização de 30 minutos.

Foram obtidos os espectros de EDS a partir da varredura da região observada na figura 4.20, a partir de uma região com mulita primária e a partir

de uma região com fase vítrea sem a presença de mulita. Estes espectros são apresentados nas figuras 4.21 a, b e c, respectivamente.

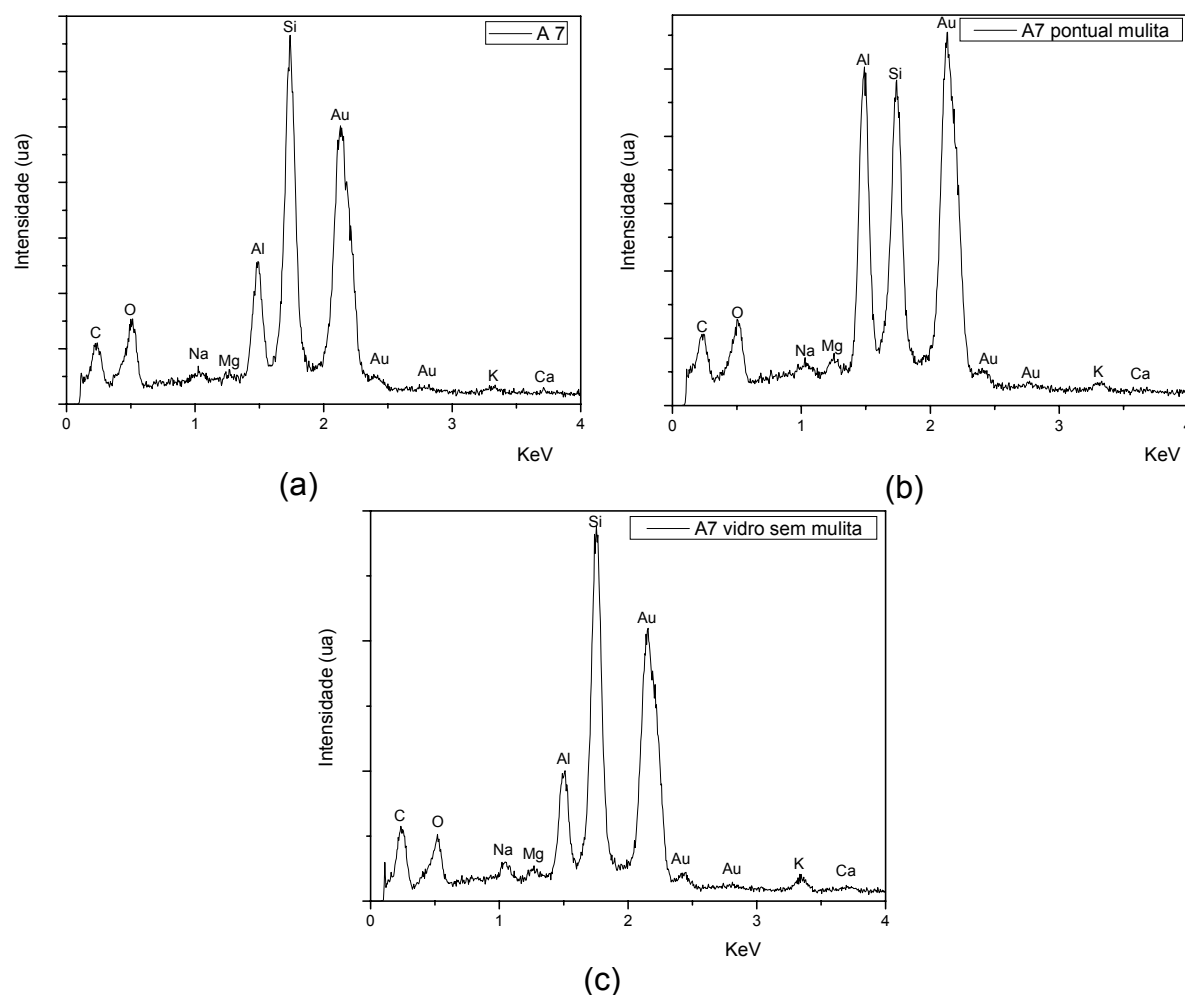


Figura 4.21 Microanálise por energia dispersiva da composição A com tempo de sinterização de 30 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária e (c) da região vítrea sem mulita.

Em todos os espectros de EDS são observados os picos referentes ao Au em virtude do recobrimento que as amostras sofreram para as observações no MEV.

Verificou-se que as intensidade dos picos de Al comparadas com a intensidades dos picos de Si dos espectros das regiões mostradas nas figuras

4.20, 4.22, 4.24 e 4.26, os quais estão representados nas figuras 4.21 (a), 4.23 (a), 4.25 (a) e 4.27 (a) permanecem praticamente constantes, mostrando que não existe uma variação significativa entre as quantidades de Al e Si tanto entre as composições quanto entre os tempos dentro de cada composição, o que está de acordo com as análises químicas das massas antes da sinterização.

As intensidade dos picos de Al comparadas com as intensidades dos picos de Si dos espectros obtidos da região vítrea com presença de mulita secundária mostraram que não há uma variação das composições destas regiões, nem entre as composições nem com o tempo de sinterização. Isto indica que para ocorrer o crescimento de mulita secundária na fase vítrea, a composição desta fase vítrea deve ser uma composição específica.

As intensidade dos picos de Al comparadas com as intensidades dos picos de Si dos espectros obtidos da região vítrea sem a presença de mulita, mostraram uma menor presença de Al que na região vítrea com presença de mulita. Este resultado era de se esperar, pois a quantidade de Al nesta região é insuficiente para alimentar o crescimento dos cristais de mulita.

Para a composição A, a quantidade de Al não variou com o tempo, entretanto, a composição C mostrou uma diminuição da quantidade de Al comparada com a de Si nesta fase, com o aumento do tempo. Este efeito ocorre devido a maior dissolução de quartzo na composição C, o que aumentou a quantidade de SiO_2 nestas regiões.

Uma mudança que pode ser observada foi a relação entre Al e Si na região de mulita. Observou-se que na composição A ocorreu uma variação como o tempo, enquanto que na composição C as concentrações com o tempo permaneceram constantes. Outro fato observado foi que, a concentração de Al em relação a concentração de Si na composição A é maior que a encontrada na composição C, este fato pode ser explicado pela maior dissolução do quartzo que ocorreu na composição C.

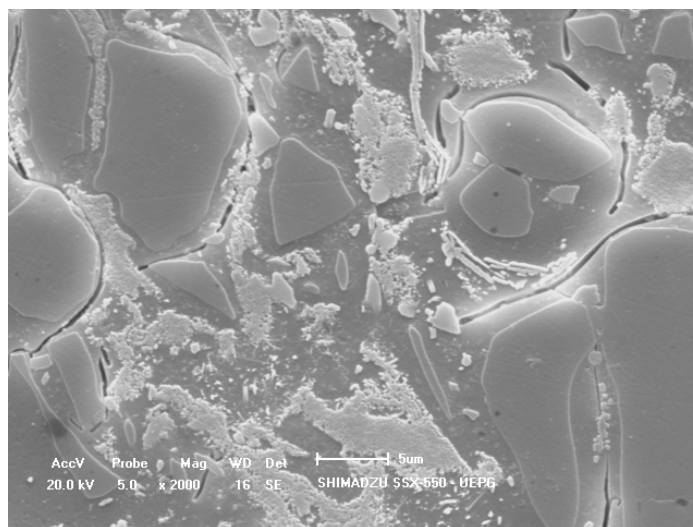


Figura 4.22 Amostra da composição A sinterizada em patamar de 240 minutos.

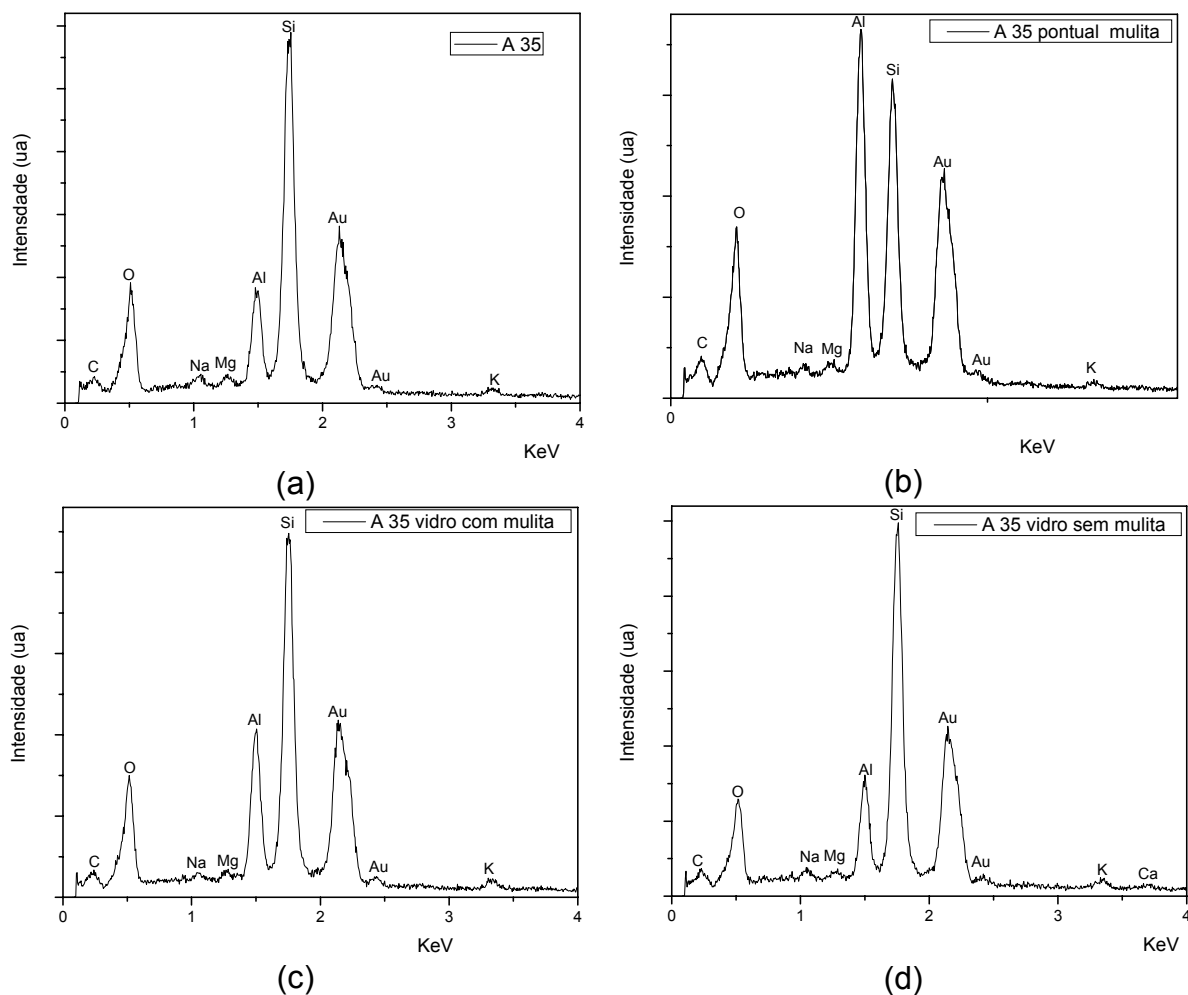


Figura 4.23 Microanálise por energia dispersiva da composição A sinterizada em patamar de 240 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.

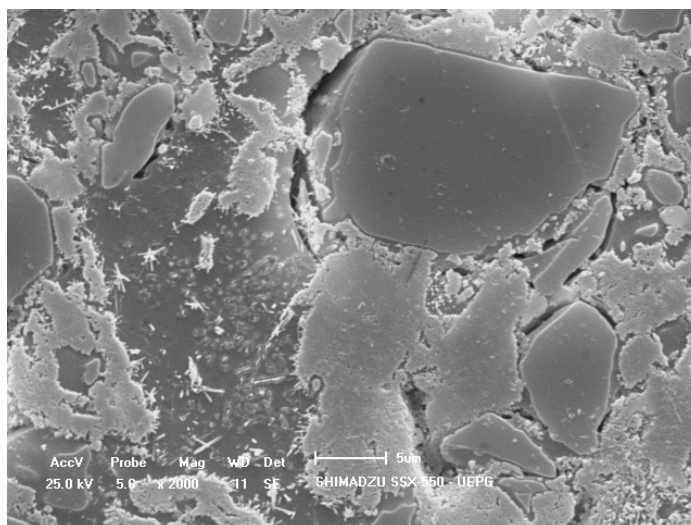


Figura 4.24 Amostra da composição C no tempo de sinterização de 30 minutos.

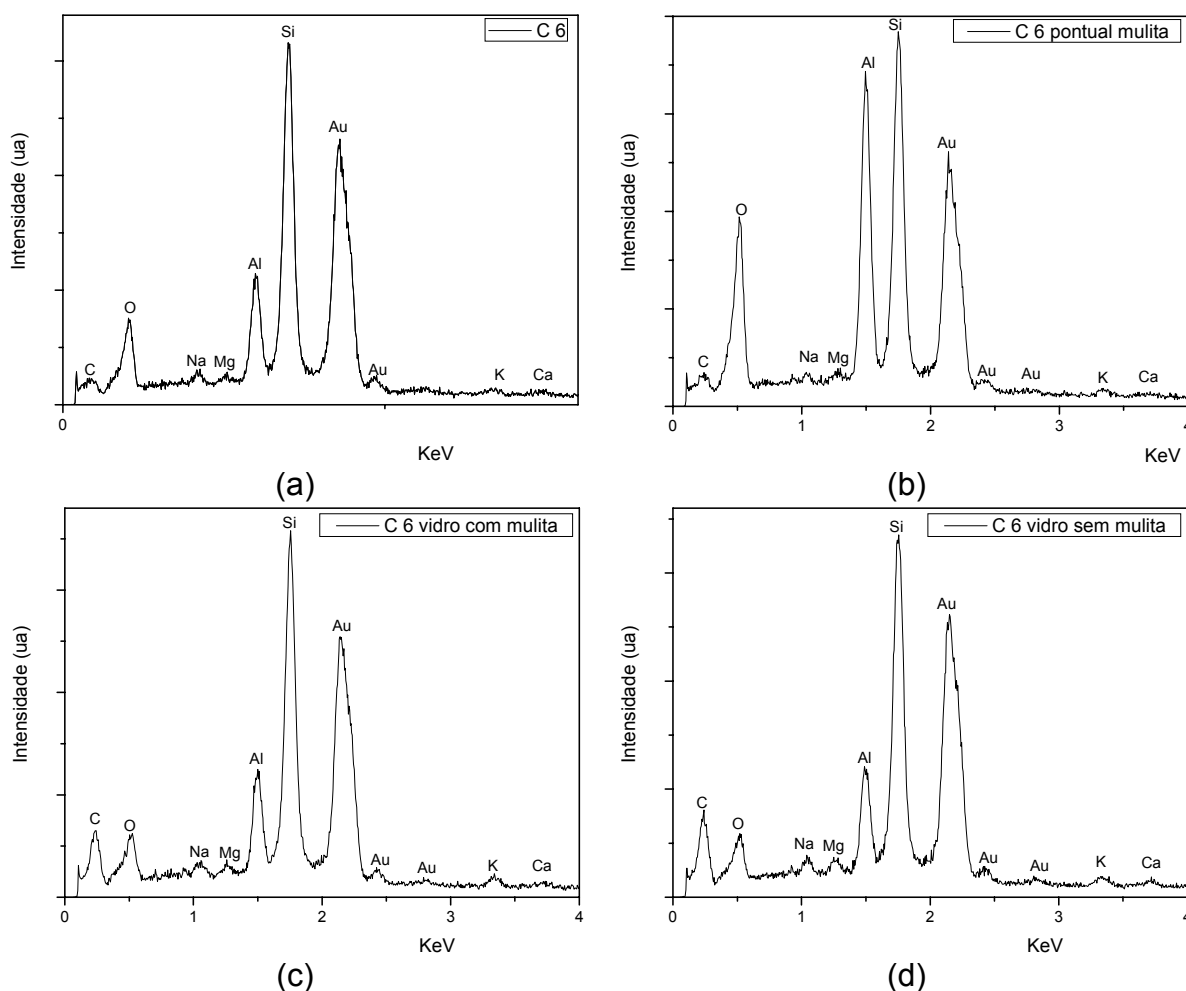


Figura 4.25 Microanálise por energia dispersiva da composição C sinterizada em patamar de 30 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.

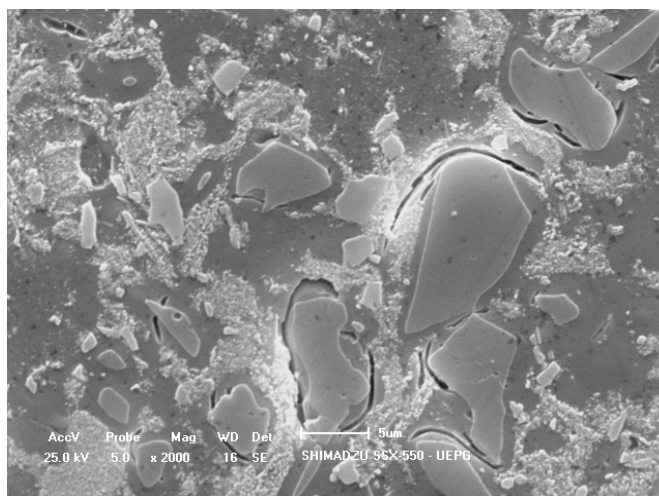


Figura 4.26 Amostra da composição C sinterizada em patamar de 240 minutos.

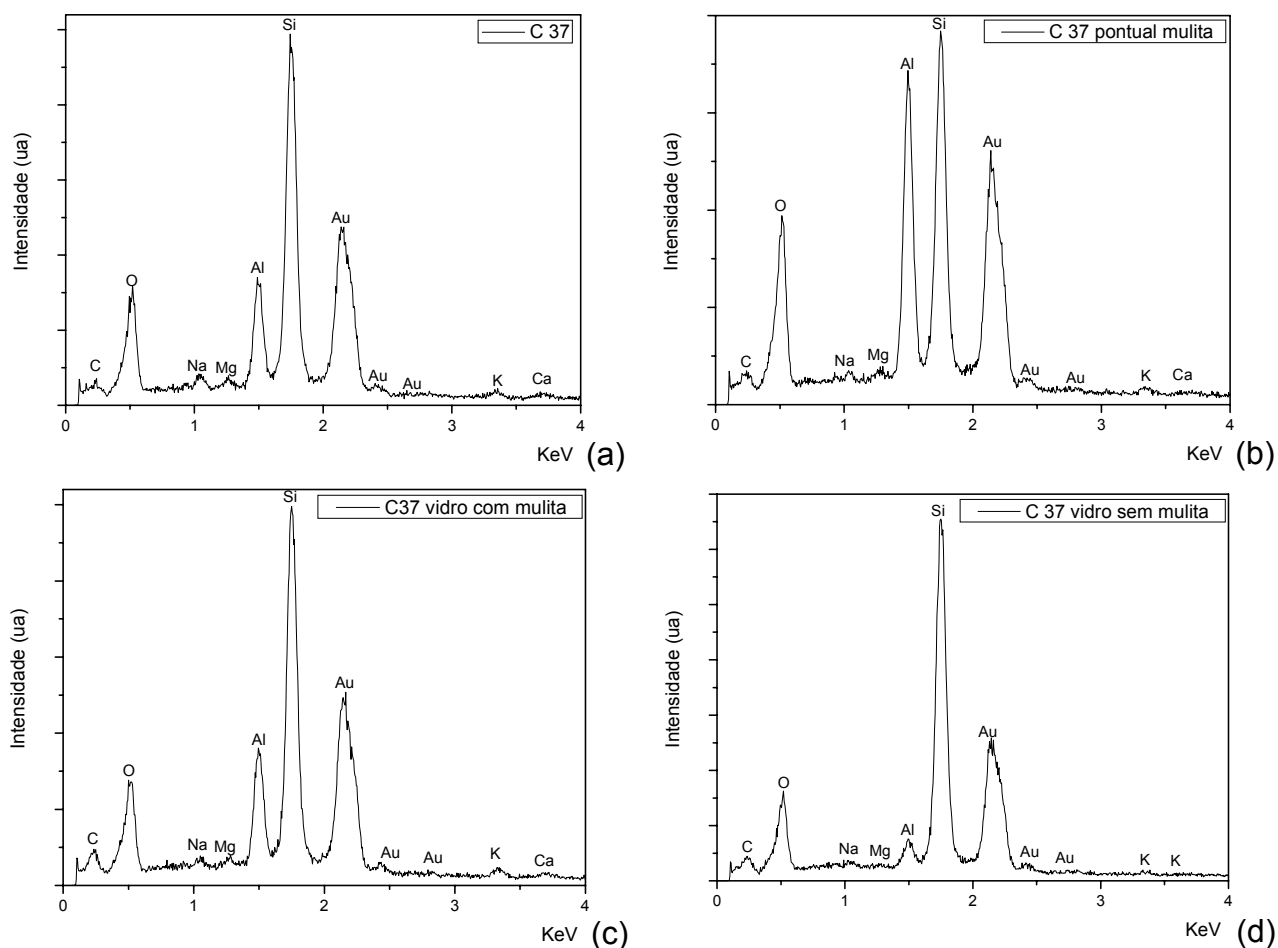


Figura 4.27 Microanálise por energia dispersiva da composição C sinterizada com tempo de 240 minutos (a) geral, (b) da região com mulita primária, (c) da região vítrea com mulita secundária e (d) da região vítrea sem mulita.

As figuras 4.28 e 4.29 mostram a micrografia da composição B com patamar de sinterização de 30 minutos e o mapeamento da amostra respectivamente. A figura 4.30 indica a composição B com patamar de sinterização de 240 minutos e seu mapeamento na figura 4.31.

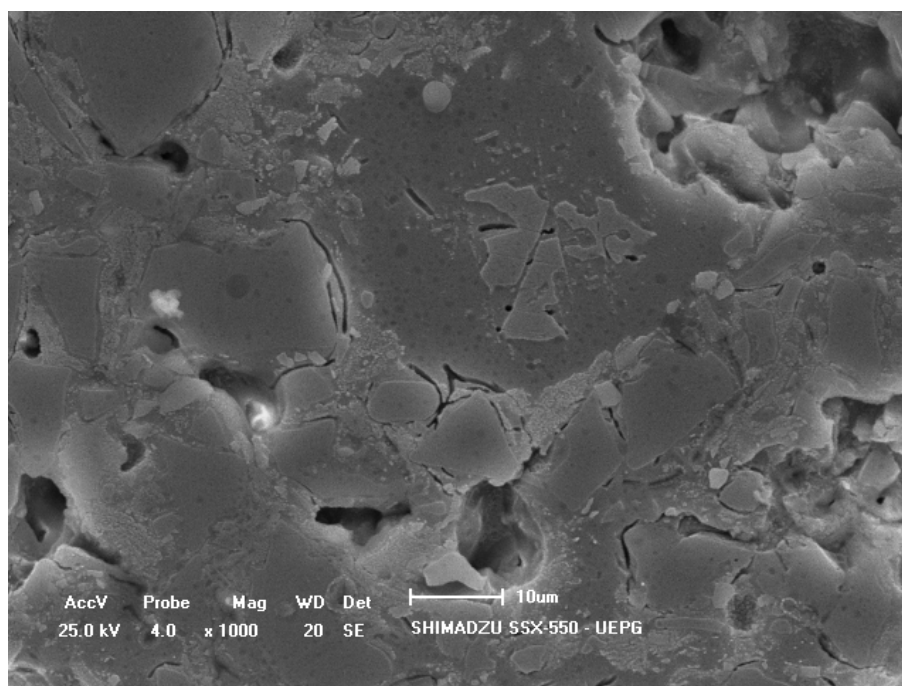
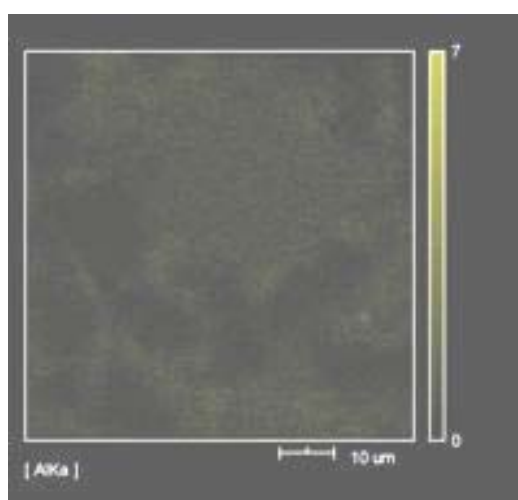
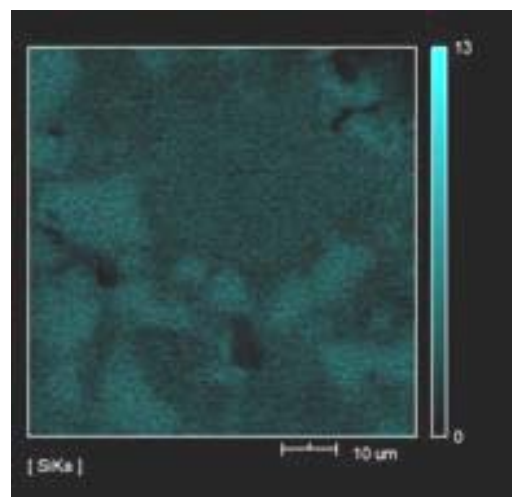


Figura 4.28 Composição B com tempo de sinterização de 30 minutos.



(a)



(b)

Figura 4.29 Mapeamento da composição B com tempo de sinterização de 30 minutos indicando as regiões de (a) Al e (b) Si.

Observou-se nos dois patamares de sinterização que a Si aparece em toda região onde estão presentes as partículas de quartzo e na fase vítrea em torno dessas partículas. Isso fica mais evidente na figura 4.31, onde aparece grande quantidade de Si no mapeamento, inclusive nas regiões da fase vítrea, indicando que houve maior dissolução do quartzo nesta amostra.

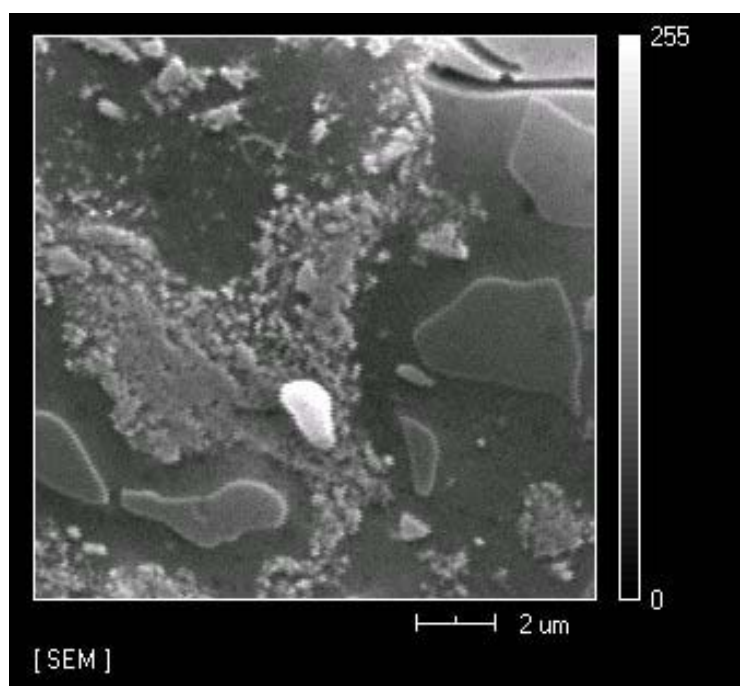
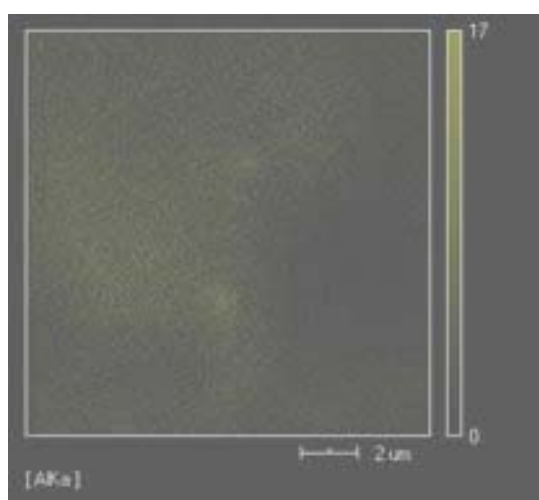
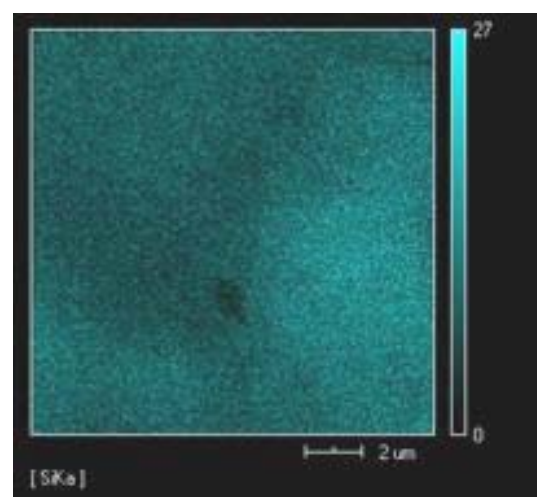


Figura 4.30 Composição B com tempo de sinterização de 240 minutos.



(a)



(b)

Figura 4.31 Mapeamento da composição B com tempo de sinterização de 240 minutos indicando as regiões de (a) Al e (b) Si.

4.2.3 Difração de raios-X

A figura 4.32 indica as fases na composição A sinterizada por 30 minutos. Observou-se a presença de mulita, quartzo e zirconita. Em todos os difratogramas das três composições, A, B e C foram encontradas estas mesmas fases, variando apenas a intensidade dos picos.

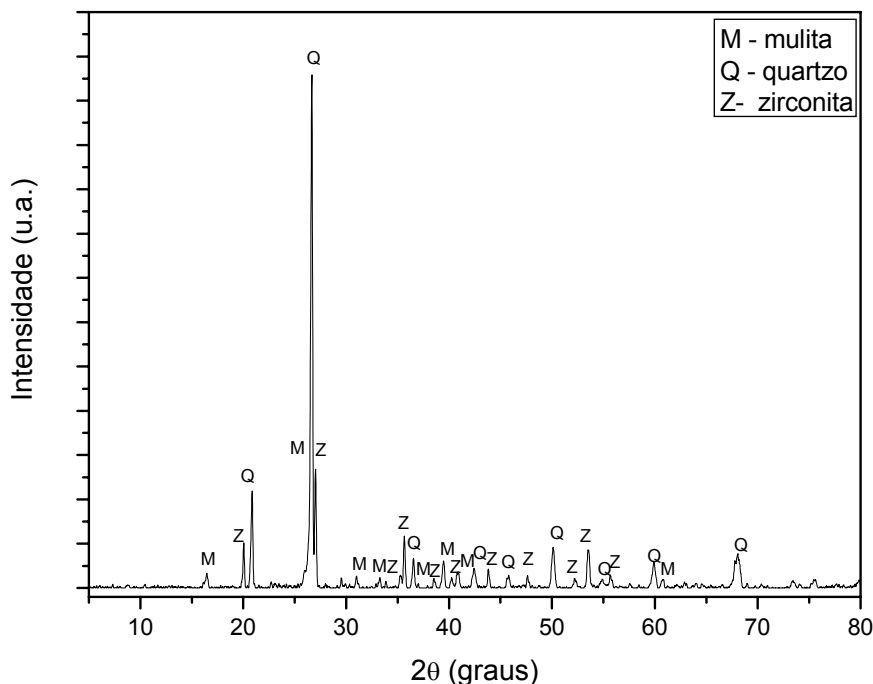


Figura 4.32 Difratograma da composição A com patamar de sinterização de 30 minutos.

Nas figuras 4.33, 4.34 e 4.35 são apresentados os difratogramas das composições A, B e C, para os tempos de sinterização de 30, 60, 120 e 240 minutos, utilizando uma varredura de 2θ de 15° a 30° , com uma velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$.

A escolha desta faixa de 2θ de 15° a 30° se justifica, pois estão presentes os picos mais intensos de mulita, quartzo e zirconita. Nestes difratogramas foram observados basicamente a diminuição da intensidade do pico de quartzo com o aumento do tempo de sinterização, o que mostra a dissolução do quartzo com o aumento do tempo de sinterização.

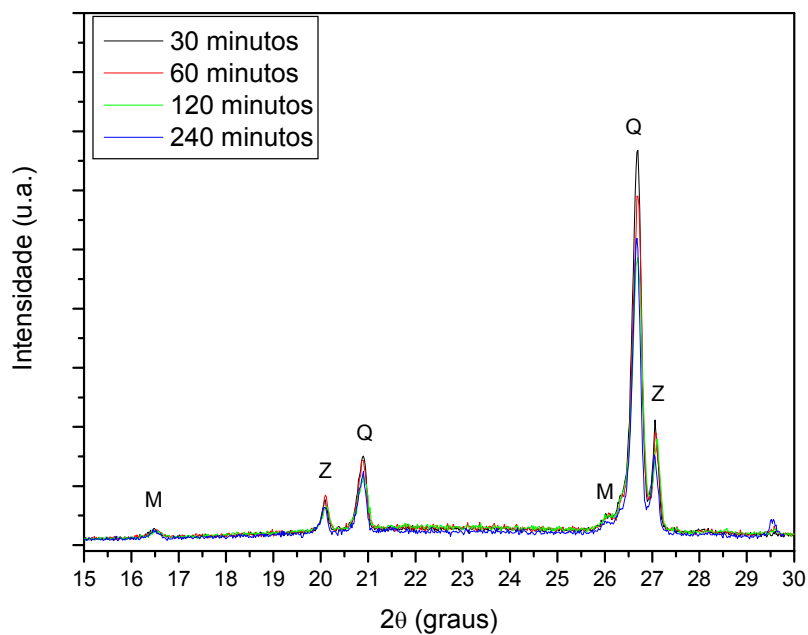


Figura 4.33 Comparação das intensidades dos picos composição A.

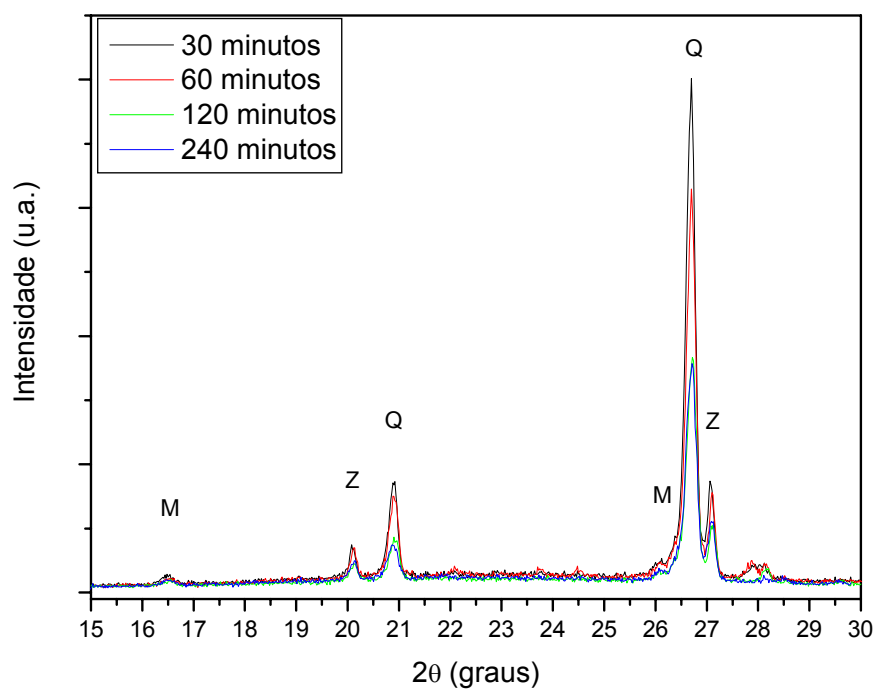


Figura 4.34 Comparação das intensidades dos picos composição B.

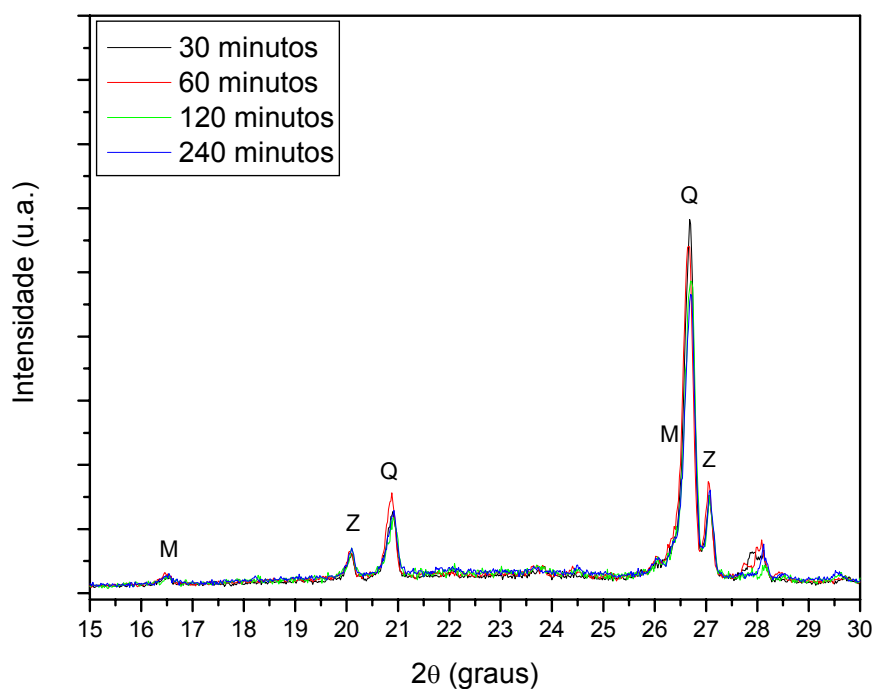


Figura 4.35 Comparação das intensidades dos picos composição C.

A Figura 4.36 mostra a comparação das intensidades do maior pico de quartzo encontrado nas composições A, B e C que aparecem nas figuras 4.33, 4.34 e 4.35.

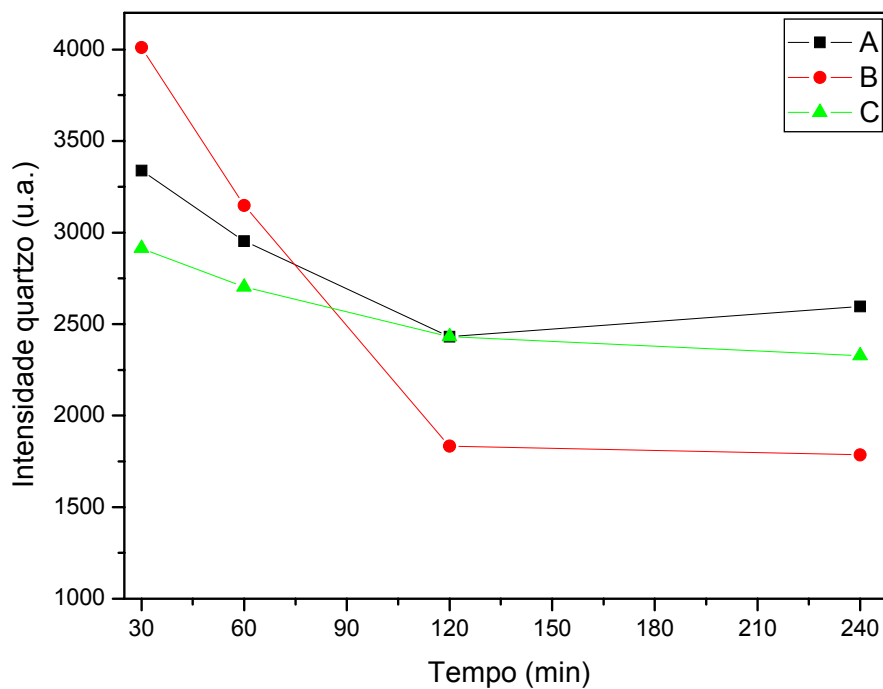


Figura 4.36 Intensidade do quartzo x tempo de sinterização.

Observou-se que a composição B possui maior intensidade de quartzo. Isso ocorreu porque ao mesmo tempo em que houve adição de caulim na massa base, diminuiu-se a porcentagem dos outros elementos, alguns deles ricos em SiO_2 . No balanço final, a composição B apresentou maior quantidade de quartzo.

Na figura 4.36 observou-se que até o patamar de sinterização de 60 minutos, a composição B apresentou maior intensidade no pico do quartzo, seguido da Composição A e C. Nos patamares de 120 e 240 minutos ocorreu uma inversão que possivelmente foi causada pela maior dissolução do quartzo na composição B.

A dissolução do quartzo é um processo lento que ocorre durante a sinterização, sendo que o principal propósito de se adicionar quartzo na massa é evitar deformação, devido à baixa reatividade do quartzo em quase todo o processo de sinterização.

Quando o quartzo começa a dissolver em altas temperaturas, a viscosidade da fase líquida aumenta devido ao aumento da quantidade de sílica. A dissolução gradual do quartzo na fase líquida ajuda a manter uma alta viscosidade da fase líquida mesmo com o aumento da temperatura.

Lundin, citado por [49] considera que o fator determinante na taxa de sinterização seja a difusão dos íons de alumínio e os íons dos metais alcalinos próximos aos grãos de quartzo. Devido a fase líquida ao redor dos grãos de quartzo estarem saturados com sílica, elas consomem alumina, o qual resulta em uma dissolução de cristais de mulita próximo aos grãos de quartzo.

Com esta dissolução dos cristais de mulita e a própria composição da fase vítrea há um aumento na quantidade de alumina e sílica, gerando com isto um aumento no número de ligações Si-O-Si e o vidro torna-se mais forte.

A quantidade de fase cristalina aumentou quando se aumentou a quantidade de caulim, conforme pode ser verificado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 Cristalinidade das amostras A, B e C.

Composição	Tempo de sinterização (Min)	Cristalinidade (%)
A 16% caulim	30	66
	60	62
	120	61
	240	58
B 24% caulim	30	68
	60	64
	120	61
	240	55
C 32% caulim	30	62
	60	58
	120	56
	240	55

Observou-se que a quantidade de fase cristalina diminui com o aumento do tempo de sinterização nas três composições. Isso indica que realmente houve dissolução do quartzo, pois as fases cristalinas estão sendo consumidas.

4.2.4 Caracterização Física das amostras

Após a sinterização das amostras foram determinadas a retração linear na queima, absorção de água, densidade aparente, porosidade aparente. Os valores destas caracterizações para as composições A, B e C, para o tempo de sinterização de 30, 60, 120 e 240 minutos são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Valores médios das caracterizações físicas obtidas para a composição A, B e C (tempos de sinterização de 30, 60, 90 e 120 minutos respectivamente).

Composição	Propriedade	30 min	60 min	120 min	240 min
A	Retração Linear (%)	7,55	8,55	9,87	10,48
		0,59*	0,45*	0,28*	0,32*
	Porosidade Aparente(%)	11,02	4,99	1,79	0,40
		1,48*	1,58*	0,55*	0,34*
	Absorção de água(%)	4,89	2,14	0,73	0,16
		0,60*	0,72*	0,23*	0,14*
B	Densidade Aparente (g/cm ³)	2,25	2,35	2,45	2,47
		0,03*	0,05*	0,02*	0,01*
	Retração Linear(%)	8,41	8,66	9,54	8,92
		0,33*	0,41*	0,27*	0,22*
	Porosidade Aparente(%)	3,63	1,59	0,25	0,03
		0,46*	0,42*	0,35*	0,26*
C	Absorção de água(%)	1,51	0,64	0,10	0,01
		0,20*	0,17*	0,14*	0,11*
	Densidade Aparente (g/cm ³)	2,40	2,46	2,47	2,45
		0,02*	0,01*	0,04*	0,01*
	Retração Linear(%)	8,23	8,74	8,85	8,56
		0,37*	0,27*	0,52*	0,39*
	Porosidade Aparente(%)	4,21	1,38	0,20	0,17
		1,08*	0,43*	0,28*	0,30*
	Absorção de água(%)	1,75	0,55	0,08	0,07
		0,47*	0,18*	0,11*	0,12*
	Densidade Aparente (g/cm ³)	2,42	2,48	2,47	2,46
		0,02*	0,01*	0,01*	0,01*

* Desvios padrões das medidas.

A figura 4.37 mostra as comparações entre as densidades aparentes medidas para as composições A, B e C em função do tempo de sinterização. Pode-se observar que ocorreu um aumento da densidade com o aumento do tempo de sinterização para a composição A, a qual atingiu a máxima densidade com 240 minutos de sinterização. A composição B atingiu a máxima densidade em 120 minutos de sinterização e a composição C atingiu o máximo valor de densidade em 60 minutos, sendo que ambas após atingirem o valor máximo sofreram uma pequena diminuição causada pela super queima, onde são gerados poros esféricos devido ao aprisionamento de gases.

Estes valores evidenciam que a adição de caulim auxiliou o processo de sinterização, diminuindo o tempo de sinterização desta massa cerâmica em até 180 minutos, para a temperatura de sinterização de 1170°C.

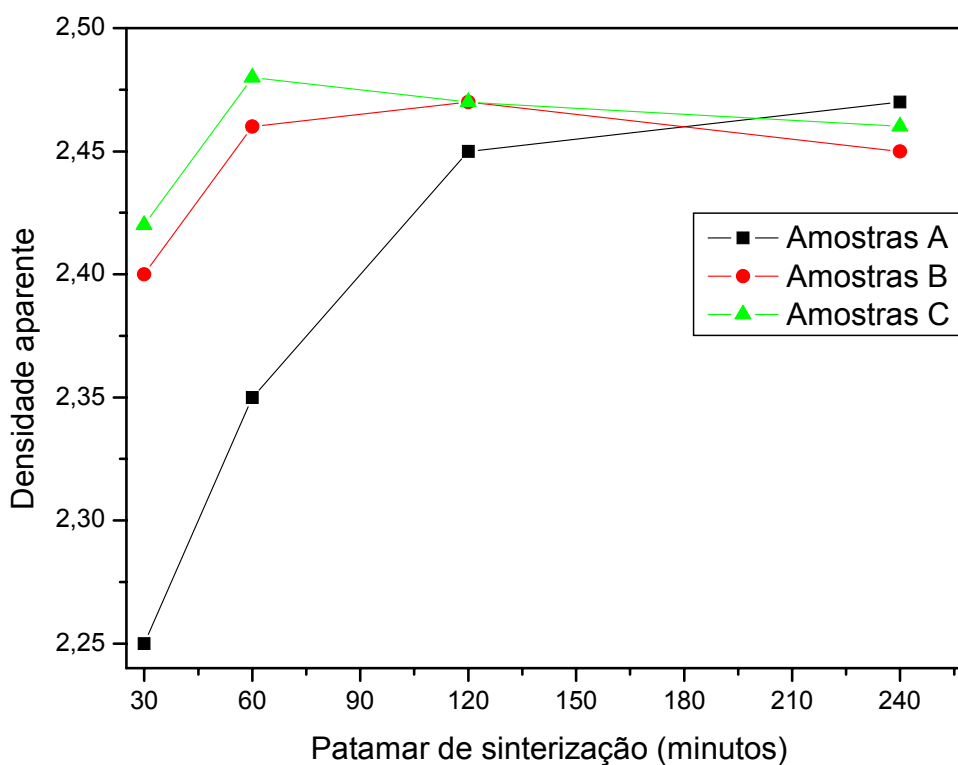


Figura 4.37 Medidas de densidade aparente em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C

A figura 4.38 apresenta os resultados das medidas de porosidade aparente, onde pode ser observado que as composições B e C possuem comportamento quase idêntico em função do tempo de sinterização e uma menor porosidade que a composição A para os tempos de 30, 60 e 120 minutos de sinterização.

Nas composições B e C foi possível atingir valores de porosidade próximos de zero já no tempo de 120 minutos, o que só ocorre em 240 minutos para a composição A.

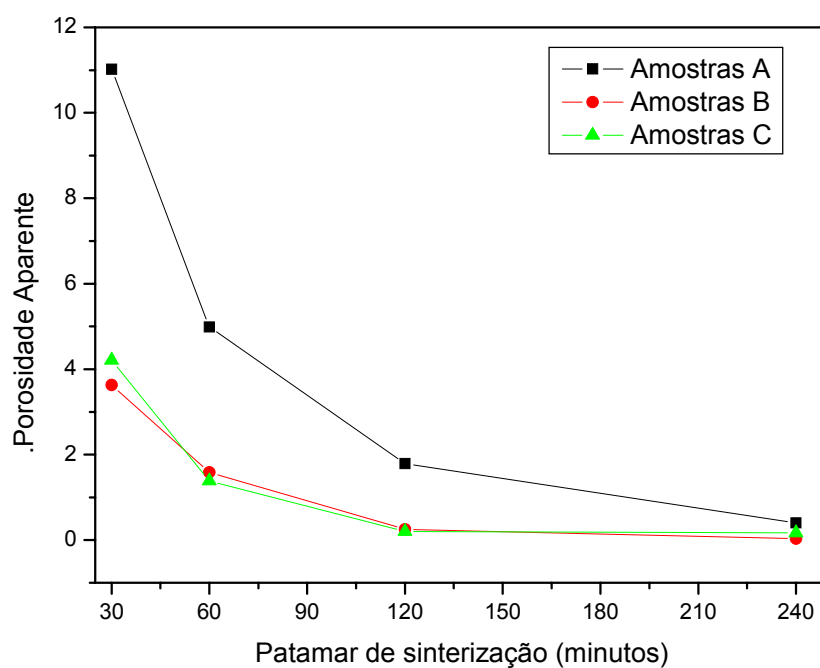


Figura 4.38 Medidas de porosidade aparente em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.

As medidas de absorção de água (figura 4.39) mostram comportamento semelhante ao encontrado para a porosidade aparente.

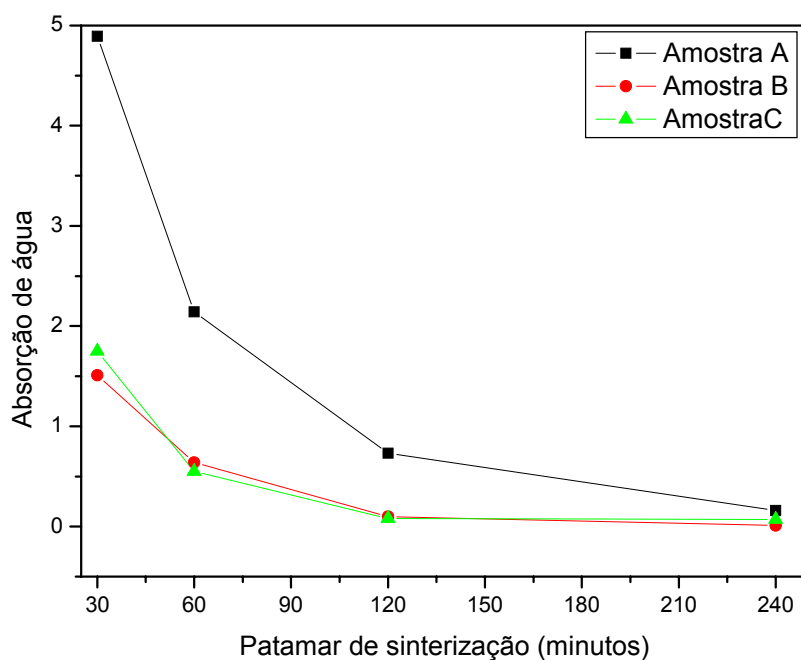


Figura 4.39 Medidas de Absorção de Água em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.

4.2.5 Medidas de módulo de ruptura em flexão em três pontos

Os valores do módulo de ruptura medidos por flexão em três pontos das composições A, B e C, nos tempos de sinterização de 30, 60, 120 e 240 minutos são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores dos módulos de ruptura medidos em flexão em três pontos e seus respectivos desvios padrão. Cada medida é o valor médio de 10 amostras.

<i>Composição</i>	<i>Tempo de sinterização</i>	<i>Valor médio resistência (MPa)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	30 min	32,8	4,04
	60 min	34,4	3,28
	120 min	44,7	5,59
	240 min	43,8	7,14
B	30 min	40,4	6,01
	60 min	43,1	6,13
	120 min	66,5	16,16
	240 min	67,5	7,34
C	30 min	46,1	5,64
	60 min	45,7	5,92
	120 min	57,9	9,96
	240 min	61,3	9,66

A figura 4.40 apresenta a comparação dos valores das medidas de módulo de ruptura em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.

Na composição A houve um aumento de 33,22% no valor médio de resistência do tempo de sinterização de 30 minutos para o tempo de 240 minutos. Na composição B e C houve respectivamente um aumento de 67,14% e 32,92% do tempo de sinterização de 30 minutos para o tempo de 240 minutos.

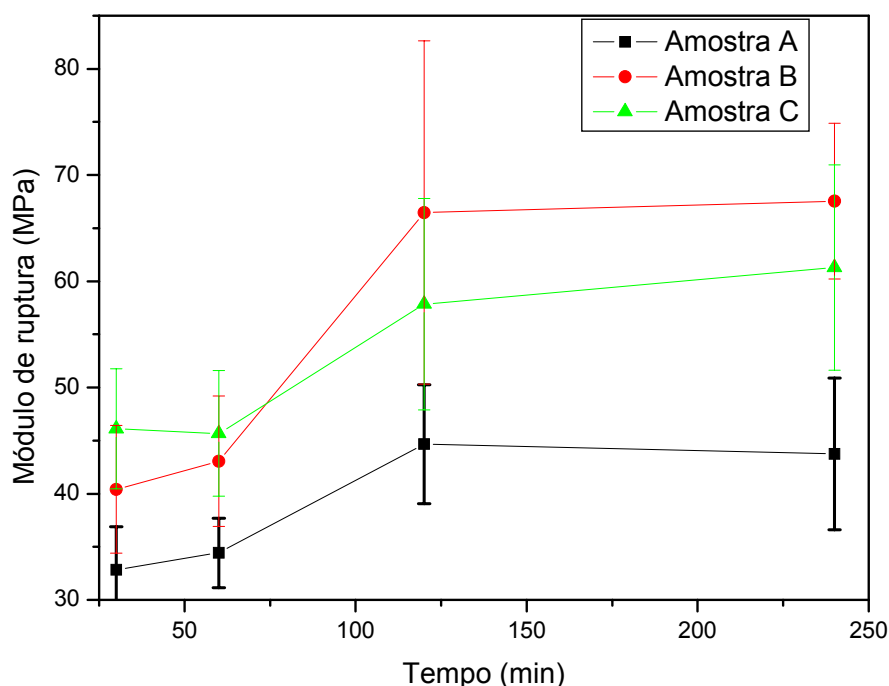


Figura 4.40 Medidas de módulo de ruptura, medidos em flexão em três pontos, em função do tempo de sinterização para as composições A, B e C.

Para ciclos de queima rápidos (30 minutos) observou-se que o aumento da quantidade de caulim proporcionou aumento na resistência, sendo o fator responsável por este comportamento.

Observou-se também que nas composições A, B e C o aumento no tempo de sinterização de 30 para 60 minutos não apresentou aumento significativo no módulo de ruptura. O mesmo ocorreu nos tempos de 120 para 240 minutos. Porém, quando se compara a variação no tempo de 60 para 120 minutos, observou-se um aumento significativo nos valores de módulo de ruptura.

A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) através de diversas reações forma a fase mulita, que segundo alguns autores [7,11,12] promoveu aumento da resistência. Observou-se, porém que não somente a formação de cristais de mulita influencia o comportamento mecânico das amostras analisadas. Outros fatores podem ocorrer simultaneamente ao crescimento dos cristais e ter influência até mais significativa que a própria mulita.

Segundo Kreimer et al, quando a porcelana possui menos de 11% de quartzo residual, um aumento na quantidade de mulita leva a uma aumento na resistência e é mais significativo para menores concentrações de quartzo. Para concentrações de quartzo maiores que 11% um aumento nos cristais de mulita ocasiona uma redução na resistência. Este efeito é mais significativo quanto mais quartzo está presente. Com uma quantidade de mulita constante e menor que 15% em área, um aumento no quartzo aumenta a resistência. Para quantidades maiores de mulita um aumento no quartzo ocasiona uma redução na resistência. [50]

A dissolução do quartzo parece estar relacionada com a quantidade de fase vítrea nas amostras. Com o avanço da dissolução do quartzo a quantidade de fase vítrea aumenta. Quando a quantidade da fase vítrea aumenta, pode-se esperar uma diminuição na resistência das amostras, considerando que a viscosidade e a tensão superficial da fase vítrea permaneçam constantes.

Porém, quando a dissolução do quartzo aumenta, aumenta a quantidade de fase líquida e aumenta também a viscosidade desta fase líquida devido ao aumento de sílica livre no vidro.

Outro fator que deve ser analisado é o tamanho das partículas envolvidas no processo. A temperatura em que o quartzo começa a dissolver e interage com os materiais ao redor é fortemente afetado pelo tamanho das partículas de quartzo, sendo que defeitos são observados comumente em torno de grãos de quartzo com tamanhos $>20\mu\text{m}$. [25]

Partículas menores podem aumentar as reações entre os constituintes da massa e produzir mais fase líquida.

A porosidade pode também influenciar a resistência mecânica das amostras. A composição A difere nos valores percentuais de porosidade em relação às composições B e C que tem praticamente os mesmos valores, conforme figura 4.38.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível chegar as seguintes conclusões:

- Nas composições A, B e C estudadas houve melhoria nas propriedades mecânicas com o aumento no tempo de sinterização nas três composições. No tempo de sinterização de 30 para 60 minutos não houve aumento significativo no módulo de ruptura. O mesmo ocorreu nos tempos de 120 para 240 minutos. Porém, quando se compara a variação no tempo de 60 para 120 minutos, observou-se um aumento significativo nos valores de módulo de ruptura. Houve um aumento no valor médio do módulo de ruptura do tempo de sinterização de 30 minutos para o tempo de 240 minutos para as composições A, B e C de respectivamente 33,22%, 67,14% e 32,92%.

- Comparando as três composições observou-se que as composições B e C tiveram características muito próximas de absorção de água, porosidade, sendo que a B atingiu maior valor médio de módulo de ruptura. A composição A, com menor quantidade de caulim apresentou propriedades mecânicas inferiores comparadas a B e C. Supõe-se que a melhoria nas propriedades mecânicas das composições B e C ocorreram principalmente pela maior dissolução do quartzo que influenciou a fase vítrea formada.

- O aumento do tempo de sinterização levou a um aumento do tamanho de cristais de mulita primária nas três composições estudadas, bem como o engrossamento desses cristais nas composições com maiores quantidades de caulim. Também se observou maior quantidade de mulita secundária com o aumento do tempo de sinterização comparando-se as amostras de uma mesma composição.

- A adição de caulim na massa base proporcionou o aumento da quantidade de cristais de mulita. Porém, observou-se que a fase vítrea formada e principalmente a maior dissolução do quartzo que ocorreu nas composições B e C foram decisivos na determinação das propriedades. A maior porosidade da composição A teve forte influência na determinação de suas propriedades.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação quantitativa das fases presentes nas composições estudadas utilizando o Método Rietveld.
- Realizar estudos através de Microscopia Eletrônica de Transmissão para obter resultados pontuais de cada fase analisada, identificando a composição química do vidro e da mulita formada em cada composição.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte I. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, p. 7-16, 2003.
- 2 MENEGAZZO, A.P.M., LEMOS, F.L.N., PASCHOAL, J.O.A., GOUVÊA, D., CARVALHO, J.C., NÓBREGA, R.S.N. Grês Porcelanato. Parte I: Uma abordagem mercadológica. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p. 7-10, 2000.
- 3 HECK, C. Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Agosto/Dezembro, p. 21-24, 1996.
- 4 OLIVEIRA, A.P.N. Grês porcelanato: Aspectos Mercadológicos e tecnológicos. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 34-41, 1998.
- 5 RINCÓN, J.M., ROMERO, M. A atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. **Cerâmica Industrial**, Julho/Agosto, p. 22-24, 2001.
- 6 CHINELATTO, A.L., SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. **Revista Cerâmica**. São Paulo, v. 50, n. 313, p. 62-68, Janeiro/Março, 2004.
- 7 MOTTA, J.F.M., CABRAL, M., TANNO, L.C. Panorama das matérias-primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos: Desafios ao setor produtivo. **Cerâmica Industrial**, Julho/ Dezembro, p. 30-38, 1998.
- 8 MOTTA, J.F.M., CABRAL, M., TANNO, L.C., ZANARDO, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, Janeiro/Fevereiro, p. 33-40, 2002.

9 BORBA, C.D.G., NETO, C.B.R., OLIVEIRA, A.P.N., ECHUDE, E.C.F., ALARCÓN, O.E. Estudo de matérias-primas fundentes. **Cerâmica Industrial**, Março/Abril, p. 34-39, 1996.

10 SANTOS, P.S. **Ciencia e Tecnología de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1992. 2 ed, v.I, p. 468-471.

11 SANCHEZ, E., ORTZ, M.J., GARCÍA-TEN, J., CANTAVELLA, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p. 15-22, 2001.

12 SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura. Parte II. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 17-26, 2003.

13 RIELLA, H.G., FRANJNDLICH, E.U.C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 33-36, 2002.

14 BARBA, A., BELTRÁN, V., FELIÚ, C., GARELA, J., GINEZ, F., SÁNCHEZ, E. SANZ, V. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica, 1997. p.112-191.

15 RIELLA, H.G., FRANJNDLICH, E.U.C., DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, Maio/Junho, p. 33-36, 2002.

16 CHATEERJEE, A., CHITWADGI, S., KULKARNI, M., KAVIRAJ, A.K. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. **Cerâmica Industrial**, Setembro/Outubro, p. 23-26, 2001.

17 MIYARA, E. Y., MOREIRA, A. G., VALERA, T.S., SAKAI, R., VALENZUELA-DIAZ, F.R., TOFFOLI, S.M. Comportamento Reológico e Resistência Mecânica de Filito de Itapeva, Estado de São Paulo. **Anais** do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 26 a 29 de maio de 2002, São Paulo – SP.

18 GONDIM, A.C.; LOYOLA, L.C. Ponta Grossa and Castro zones in Paraná Talc Distric, Brazil, ore Properties and Mineral Industry. **Boletim Paranaense de Geociências**, Editora UFPR, n. 50, p. 9-14, 2002.

19 RADO, P. **Introducción a la Tecnología de la Cerámica**. Barcelona: Omega, 1988.

20 NORTON, F.H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1973. p. 170-171

21 CHINELATTO, A.L., SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte II – desenvolvimento da microestrutura e sua influência no módulo de ruptura. **Revista Cerâmica**, v. 50, p. 172-184, 2004.

22 IQBAL, Y., LEE, W.E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n.12, p. 3121-3127, 2000.

23 RIBEIRO, M. J., TULYAGAVOV, D. U., FERREIRA, J.M. LABRINCHA, J. A. High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 703-710, 2005.

24 IQBAL, Y., LEE, W.E. Fired porcelain microstructures revisited. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 82, n.12, p. 3584-3590, 1999.

25 LEE, W.E., IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 2583-2586, 2001.

26 SAINZ, M.A., SERRANO, F.J., AMIGO, J.M., BASTIDA, J., CABALLERO, A. XRD microstructural analyses of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 403-412, 2002.

27 FERRARI, C., R., RODRIGUES, J. A. Refratários de Alumina contendo agregado de mullita-zircônia: aspectos microestruturais. **Revista Cerâmica**, v. 46, n. 298, 2000.

28 GOMES, C. F. **Argilas o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. p. 386-387.

29 SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1992. p. 1020-1039.

30 TAKEI, T., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A., OKADA, K., KUMADA, N., KINOMURA, N. SAXS. Analysis of textures formed by phase separation and crystallization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. **Jornal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, p. 265-277, 2001.

31 LEE, W.E. **Ceramic Microstructures**: property control by processing. London: Chapman & Hal, 1994. p. 255-316.

32 MUKHOPADHYAY, T. K., GHOSH, S., GHATAK, S., MAITI, H. S. Effect of pyrophyllite on vitrification and on physical properties of triaxial porcelain. **Ceramics International**, v. 32, n.8, p. 871-876, 2006.

33 BELNOU, F., GOEURIOT, D., GOEURIOT, P., VALDIVIESO, F. Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain 1. Effect on reactivity and mullitisation. **Ceramics International**, v. 30, p. 883-892, 2004.

- 34 BRAGANÇA, S. R., BERGMANN, C. P., HÜBNER, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. **Ceramic International**, v. 26, p. 3761-3768, 2006.
- 35 DANA, K., KUMAR, D. Evolution of microstructure in flyahs-containing porcelain body on heating at different temperatures. **Bull. Matr. Sci.**, v. 27, n. 2, p. 183-188, 2004.
- 36 STUBNA, I., TRNÍK, A., VOZÁR, L. Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles. **Ceramics International**, v. 2006.
- 37 MUKHOPADHYAY, T.K., DAS, M., GHOSH, S., CHAKRABARTI, S., GHATAK, S. Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay. **Ceramics International**, v. 29, p. 587-597, 2003.
- 38 BHATTACHARYYA, S., KUMAR, S., MITRA, N.K. Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain. **Bull. Mater. Sci.**, v. 28, n. 5, p. 445-452, 2005.
- 39 BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P. Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure analysis. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 24, p. 2383-2388, 2004.
- 40 KOBAYASHI, Y., OHIRA, O., SATOH, T., KATO, E., Compositions for Strengthening Porcelain Bodies in Alumina-Feldspar-Kaolim System, **Br. Ceram. Trans.**, v. 93, n. 2, p. 49-52, 1994.
- 41 VOGEL, A.I., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., BARNES, J.D., THOMAS, M.J.K. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. p. 325-340.

42 SKOOG, D.A. WEST, D.M., HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**. Orlando: Saunders College Publishing, 1996. p. 601-624.

43 GOMES, C.F. **Argilas, o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. p. 17-22, 170-221.

44 ALBERS, A.P.F. et al. Método simples para caracterização de argilas minerais por difração de raios-X. **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 30 de maio a 2 de junho de 2001, Florianópolis – SC.

45 ITC (Instituto de Tecnologia Cerâmica). Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. AICE/97.

46 PADILHA, A.F; AMBROSIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Editora Hemus Limitada, 1987 .

47 CARTY, W.M. Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 81, n. 1, p. 3-20, 1998.

48 RODRIGUES, A.M. **Resíduo de Granito e outras Matérias-Primas para a Fabricação de Grês Porcelanato**. 2004. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

49 VILLEGAS-PALÁCIO, S., DINGER, D.R. PSD Effects on firing properties of porcelains I. **American Ceramic Society Bulletin**. V.75, n.7, 1996.

50 KREIMER, D.B., CHISTYAKOVA, T.I. Influence of phase composition of aluminous porcelain on its mechanical strength. **Glass and Ceramics**, v.46, p. 11-12, 1989.