

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PMT 596 – Trabalho de Formatura II



Estudo da Viabilidade da Obtenção de Porcelana
a partir de Formulações Isentas de “Argila”

Aluno: Marcos de Melo Ribeiro Junior

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo, 09 de fevereiro de 2001

À minha mãe, Aurea, pelo exemplo de vida e a meus amigos, pelo
inestimável tesouro de seus conselhos e companhia.

Agradecimentos

Tenho uma dívida de gratidão com todas as pessoas que me foram tão generosas com seu tempo e conhecimentos:

Todo o grupo de cerâmica, pelo suporte e auxílio quando da utilização de equipamentos e interpretação dos fenômenos observados.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan, responsável pelo LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica, pelo uso de equipamentos de moagem, granulometria e difratometria de raios X e à Gabriela, pelo treinamento na utilização do software de identificação dos resultados das análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Tenório e sua equipe, pelas análises DTATG.

À empresa **Porcelanas Teixeira**, pela cessão das matérias-primas e de suas dependências para realização de testes em condições industriais. Pela visão de mercado, necessidades e desafios desse segmento da indústria, por um especialista do setor, o Engenheiro e Empresário Rogério Teixeira.

À empresa de consultoria **Value Partners do Brasil**, por me permitir um mês de dispensa, para que eu pudesse concluir meu trabalho de formatura.

Ao Prof. Dr. Douglas Gouvêa, idealizador desse trabalho, fomentador do desenvolvimento tecnológico da cerâmica no Brasil e promotor de sinergias Universidade-Empresa. Sem ele, este trabalho não existiria.

Se você não conhece a História,
nada conhece.

Você é uma folha que não sabe
que é parte de uma árvore.

SUMÁRIO

1. Resumo.....	1
1. Abstract.....	2
2. Introdução.....	3
2.1 Mercado.....	3
2.2 Definição.....	4
2.3 Perspectiva Histórica.....	5
3. Matérias Primas.....	8
3.1 Argilas.....	10
3.1.1 Caulim.....	10
3.1.2 Argila Plástica.....	11
3.2 Fundentes.....	11
3.3 Cargas.....	12
4. Processamento.....	13
4.1 Queima.....	14
5. Metodologia de Trabalho e Objetivos.....	15
6. Parte Experimental.....	16
6.1 Preparação/Caracterização da Matéria-Prima.....	16
6.2 Preparação/Caracterização das Formulações.....	17
6.3 Preparação dos Corpos de Prova.....	24
6.3.1 Prensagem (Pastilhas).....	24
6.3.2 Colagem.....	27
6.4 Caracterização do Produto Final Obtido.....	31
6.4.1 Análise Visual.....	31
6.4.2 Análise Microestrutural.....	31
6.4.3 Análise do Grau de Densificação.....	35
7. Conclusões.....	36
8. Referências Bibliográficas.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Definições Tradicionais das Cerâmicas Brancas.....	4
Tabela 2: Temperaturas Equivalentes dos Cones Pirométricos Orton Padrão.....	7
Tabela 3: Matérias Primas Primárias Utilizadas.....	8
Tabela 4: Matérias Primas Secundárias Utilizadas.....	8
Tabela 5: Análises Químicas de diferentes águas fornecidas.....	9
Tabela 6: Densidades teóricas das matérias-primas utilizadas.....	17
Tabela 7: Frações mássica e volumétrica de cada matéria-prima.....	17
Tabela 8: Massas de cada matéria-prima adicionadas ao moinho.....	19
Tabela 9: Medidas das pastilhas prensadas.....	26
Tabela 10: Análise visual das pastilha queimadas.....	31
Tabela 11: Medições para as pastilhas queimadas.....	35
Tabela 12: Medições para as temperaturas de queima.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases para o sistema quartzo-argila-feldspato.....	9
Figura 2: Representação esquemática da estrutura da caulinita.....	10
Figura 3: Principais etapas envolvidas no processamento cerâmico.....	13
Figura 4: Moinho de bolas utilizado.....	18
Figura 5: Discos obtidos de pó seco após filtração e estufa.....	19
Figura 6: Pó obtido por desaglomeração via almofariz e pistilo.....	19
Figura 7: Gráfico resultante da análise DTA.....	21
Figura 8: Distribuição granulométrica da formulação.....	23
Figura 9: Efeito da quantidade e tamanho das partículas na eficiência de empacotamento:.....	24
Figura 10: Prensa utilizada para confecção das pastilhas.....	25

Figura 11: Balança utilizada para medir a massa das pastilhas.....	25
Figura 12: Duas formas de empacotamento para uma mesma distribuição	
granulométrica.....	26
Figura 13 (exterior): Forno elétrico Linn.....	27
Figura 14 (interior): Forno elétrico Linn.....	27
Figura 15: Esquema evidenciando a influência da dispersão das partículas e	
granulometria na reologia e empacotamento de partículas.....	28
Figura 16: Modelo de Newton para definir viscosidade.....	29
Figura 17: Gabarito para vazamento do gesso e confecção do molde.....	29
Figura 18: Esquema do tubo gerador de raios X.....	32
Figura 19: Difratograma da amostra queimada a 1000 °C.....	32
Figura 20: Difratograma da amostra queimada a 1100 °C.....	33
Figura 21: Difratograma da amostra queimada a 1200 °C.....	33
Figura 22: Difratograma da amostra queimada a 1300 °C.....	34

1. Resumo

A porcelana representa a base da disciplina de cerâmica e é um dos materiais cerâmicos de maior complexidade. Composta primariamente de argila, quartzo e feldspato, as porcelanas são submetidas a tratamentos térmicos objetivando a formação intencional de uma mistura de fases vítreas e cristalinas. No presente texto, serão focalizados aspectos relevantes no que tange às componentes principais do héruculo processo de fabricação em escala industrial dos produtos de porcelana.

A missão desse estudo é produzir porcelana fina, de elevada alvura e translucidez, e que seja suficientemente plástica para permitir colagem com facilidade. Tais características são um diferencial no mercado interno e permite a expansão para mercados internacionais, onde hoje a referência é a porcelana de Limoges, França.

Considerações serão efetuadas acerca da matéria prima envolvida; seu processamento; o tratamento térmico despendido e o comportamento mecânico^[1].

Especificamente nesse trabalho, a ênfase será dispensada à etapa de escolha e preparação da matéria prima, pois constitui o primeiro parâmetro a ser considerado, dele dependendo todos os outros e, a despeito de sua vital importância, é uma das áreas menos consolidadas, dadas as dificuldades de adequadas caracterizações químicas, granulométricas e reológica das matérias-primas envolvidas.

Há condições para uma seleção das matérias primas mais adequadas ao caso ora estudado. O Brasil, por seu histórico geológico é um país rico em bacias sedimentares e o setor minerador-extrativo de areias, argilas e caulins é expressivamente promissor e em grande parte desconhecido^[3].

1. Abstract

Porcelain means the core of the study of ceramics and porcelain is among the complexer ceramic materials know. Made from a mix of clay, quartz and feldspar, porcelain are processed by thermal ways, which form a microstructure consisting of quartz particles and tiny mullite crystals immersed in a viscous silicate glass. In this text, will be focused key events involved in the industrial production of porcelain products.

The mission of this study is to produce porcelain with slim walls, highly whiteness and translucent, and plastic enough to slip cast easily. These characteristics are a big advantage at internal markets and is a path to international expansion, a market that considers the Limoges' porcelain as benchmark.

Considerations will be taken about the starting minerals, their processing and the mechanical behavior.

In this work, the focus will be at the step of choice and initial processing of the starting minerals, because it's the first parameter to be evaluated, and it will influence all the other one. This first step is one of the less well resolved one, because there are difficulties to properly characterization of the minerals involved.

The belief is that a better selection can be found. Brazil, due to geologic history, is very rich in sedimentary areas and they are still mainly unknown.

2. Introdução

2.1 – Mercado

A cerâmica branca desempenhou o papel de um dos pilares sobre os quais se erigiu a *American Ceramic Society*, no ano de 1.898. As porcelanas compreendem alguns dos mais complexos sistemas cerâmicos em praticamente todos os aspectos do processo de fabricação: quer seja nas características da matéria prima, do processamento da mesma, ou na conformação, há limitações e aspectos imponderáveis cinéticos na formação das fases e microestruturas resultantes^[1].

A medida da temperatura em que se passa a queima da porcelana precisou do desenvolvimento de técnicas próprias de monitoramento: utilização de cones pirométricos. Isso se justifica porque os termopares não são capazes de informar acuradamente o trabalho térmico associado ao processo de queima. O motivo da limitação dos termopares é a cinética do processo: como as reações ocorrem fora do equilíbrio, a história térmica pregressa (como taxas de aquecimento e resfriamento) conta e muito para explicar as reações envolvidas durante a sinterização^[1].

Na perspectiva econômica, a indústria de cerâmica branca movimentou aproximadamente 7% do mercado de cerâmica mundial (em termos monetários)^[1]. As vendas foram de U\$\$ 4,55 bilhões em 1.984^[1], passando para U\$\$ 6,1 bilhões em 1.994^[1,6] e superando U\$\$ 8,5 bilhões no ano de 1.996. no ano de 1.996^[1,7], e podemos dividir a produção industrial em :

- Pisos e telhas: 31%;
- Trabalhos artesanais: 14%;
- Cerâmica da china e ‘dinnerware’: 13%;
- Cerâmicas sanitárias: 12%;
- Jogos de cozinha – ‘foodserviceware’: 11%;
- Outros: 19%.

2.2 Definição

Pode-se definir a cerâmica branca como sendo:

"uma peça cerâmica, vitrificada ou não, que, após ser submetida ao processo de queima, se apresenta comumente branca e de textura fina, sendo que tais peças poderão ser subclassificadas nos grandes grupos: piso; telha; chinesa; porcelana e peça para louça [1]."

Forma-se uma cerâmica branca a partir de matérias primas naturais – diferentemente do comum para cerâmica avançada, onde se empregam materiais sinteticamente produzidos – sendo que o principal componente são argilas^[5]. Essas denominações – porcelana, argila chinesa e de louça - foram atribuídas historicamente de acordo com suas composições de temperaturas de queima, como pode ser observado na tabela a seguir:

Tabela 1: Definições Tradicionais das Cerâmicas Brancas^[1]

Nome	Definição ASTM	Temp. de queima(*)
Porcelana	Uma cerâmica vítreia branca, vitrificada ou não, obtida pelo método 'de porcelana', e utilizado para propósitos geralmente técnicos, sendo designados como elétrica; química; mecânica; estrutural ou térmica.	Nefelita Sienita: 2-6 Cer. Sanitária: 8-12 Cer. Elétrica: 8-12 Cer. Dura: 10-13
Argila Chinesa	Uma cerâmica vítreia branca, vitrificada ou não, obtida pelo método 'da china', e utilizado para propósitos geralmente não técnicos, como utilidades domésticas e de mesa, cerâmica sanitária e artesanal.	Hotel: 10-13
Para louça de pó de pedra	Uma cerâmica branca vítreia ou semivítreia de fina textura, feita primariamente de argila não refratária.	6-10

(*) – Temperatura medida em número do cone pirométrico.

O nome "porcelana" tem sua possível etimologia na palavra "porcellana", presumivelmente uma alusão aos primeiros produtos manufaturados da concha de madrepérola. No século XX, produtos de porcelana têm sido utilizados em mais e mais campos de aplicações, que vão desde isoladores elétricos a jogos de jantar. Dessa

maneira, a conotação moderna da porcelana é a de um material de constituição fina, resistente, impérvio e relacionado mais à sua estrutura e tipo de produto do que uma composição química característica.

2.3 Perspectiva Histórica:

A elevada plasticidade intrínseca das argilas, bem como dos sistemas formados nela baseados, e a resultante facilidade de formar objetos a partir desses sistemas, impulsionou o desenvolvimento das perícias de artesanato com a cerâmica desde a antiga civilização chinesa. As cerâmicas brancas eram conformadas num processo totalmente manual antes da época do desenvolvimento das modernas técnicas de conformação ocorrido no início do séc. XX. Os primeiros misturadores de mão foram desenvolvidos por volta de 1.925, enquanto que misturadores automatizados não faziam parte do maquinário das indústrias produtoras de jogos de jantar antes de 1.940. Atualmente, o método mais comum de se obter a homogeneização da mistura das matérias primas é o de misturadores giratórios^[1].

A indústria de pisos é de longe aquela dotada de maior índice de mecanização, seguindo desenvolvimentos originários da Itália, que garante uma produção quase totalmente automatizada. Excetuando-se as etapas de inspeção finais e o pessoal da manutenção, não há interferência humana no processo, uma vez iniciado. Atualmente, a automação segue a passos largos no segmento de utensílios doméstico e de peças cerâmicas para cozinha, principalmente nas etapas de conformação por prensagem a seco e conformação sob pressão. Mas é provável que a produção de peças onde há elevada complexidade ou riqueza de detalhes e reentrâncias, como na produção de peças sanitárias, isolantes e jogos de jantar, continue sendo menor o nível de automação do processo, se comparado à produção de pisos, geometricamente simples^[1].

Correspondente ao progressivo processo de automação é o incremento no controle de qualidade e diminuição da perda de peças. Antes do auxílio de máquinas, uma taxa de perdas na indústria de jogos de jantar de torno de 60% era comum. Mas hoje, em se lançando modernas facilidades de operação, as perdas se situam na faixa de 15 a 20%, ou seja, o número de peças rejeitadas caiu para menos de um terço, com o consequente e muito satisfatório aumento de produtividade apenas devido à diminuição de quebras ou presença de defeitos que comprometam irreparavelmente a peça. Esse aumento foi obtido também devido a um maior entendimento das forças e interações que governam a plasticidade e reologia presente nas massas que formarão a porcelana.

Na era anterior à da revolução desencadeada pela automação, trabalhava-se com materiais relativamente maleáveis, com plasticidade suficiente para resistir aos esforços de conformação manual. Ao se introduzir técnicas automatizadas de conformação, tornou-se necessário criar corpos mais resistentes e com plasticidade melhor controlada. Esse controle foi possível com a adição de dispersantes e maior compactação das partículas. Os dispersantes mais utilizados são^[1]:

- Carbonato de Potássio – K_2CO_3 (descoberto em 1.844);
- Carbonato de Sódio – Na_2CO_3 ;
- Silicato de Sódio – Na_2SiO_3 .

Os dispersantes atuam como agentes da diminuição da viscosidade da suspensão, aperfeiçoando o processo colagem de conformação.

Na etapa de queima, a produção comercial de porcelana inicialmente era efetuada em fornos tipo “colméia”. Carvão era a principal fonte de calor. Os fornos eram abastecidos ocasionalmente, sendo necessário que a quantidade de peças à verde para ser queimada fosse suficiente para preencher o volume do forno. Os tempos de queima eram de vários dias. À medida que a capacidade industrial ia evoluindo, passou-se a utilizar fornos circulares projetados para aproveitar a estrutura

anterior dos fornos tipo colmeia. As mais avançadas instalações disponíveis agora são os fornos rotatórios, capazes de produzir grandes quantidades de material de porcelana de elevada qualidade em ciclos de queima tão curtos como uma hora.

A maioria das reações químicas que ocorrem nas porcelanas durante sua queima é governada pela cinética, pois não se alcança o equilíbrio termodinâmico. Assim, a medida da temperatura somente não é suficiente para prever o real o trabalho térmico efetuado na peça e seu grau de queima. Logo, indicadores como os cones pirométricos, foram desenvolvidos e dispostos para acompanhar o ciclo térmico ao qual a carga do forno é submetida.

A composição dos chamados ‘Cones Pirométricos Orton’ é uma mescla de caulim, feldspato, quartzo e outras matérias primas. A temperatura de queima de uma determinada fase ou peça pode ser referida no meio industrial pelo seu correspondente ‘cone correspondente’. Eis a tabela dos ‘Cones Pirométricos Orton’ padrão, para uma taxa de aquecimento de 150°C/h nas últimas centenas de graus:

Tabela 2: Temperaturas Equivalentes dos Cones Pirométricos Orton Padrão^[1]

Cone	Temp (°C)						
022	589	07	984	8	1263	26	1605
021	611	06	999	9	1280	27	1627
020	634	05 ½	1023	10	1305	28	1633
019	685	05	1046	11	1315	29	1645
018	725	04	1060	12	1326	30	1654
017	752	03	1101	13	1346	31	1679
016	784	02	1120	14	1366	32	1717
015	807	01	1137	15	1431	32 ½	1730
014	831	1	1154	16	1473	33	1741
013	859	2	1162	17	1485	34	1759
012	864	3	1168	18	1506	35	1784
011	884	4	1186	19	1528	36	1796
010	894	5	1196	20	1549		
09	923	6	1222	21	1569		
08	955	7	1240	23	1590		

Nota: Se as taxas de aquecimento forem inferiores a 150 °C/h, a temperatura do cone diminui, assim como ela irá aumentar para taxas superiores.

3. Matérias Primas:

Devido à composição tri-partite de argila, feldspato e quartzo, as porcelanas são ditas cerâmicas brancas triaxiais. Alumina pode substituir o quartzo (também é formadora de rede, o esqueleto que diminui deformações piroplásticas, mas é mais cara) para incrementar a resistência mecânica da peça queimada^[18]. Nefelita-sienita, matéria-prima alternativa já disponível no Brasil, pode substituir o feldspato. Eis as principais matérias primas, composições nominais e principais impurezas^[3].

Tabela 3: Matérias Primas Primárias Utilizadas

Matéria Prima	Composição Nominal	Impurezas mais Comuns
Argila Bola (plástica)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Quartzo; TiO_2 ; Fe_2O_3
Caulim (arg. da china)	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Montmorilonita; Quartzo
Feldspato Sódico	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	K_2O ; CaO ; MgO ; Quartzo
Feldspato Potássico	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O ; CaO ; MgO ; Quartzo
Nefelita Sienita	$K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$	CaO ; MgO ; Quartzo
Alumina	Al_2O_3	Na_2O
Quartzo	SiO_2	TiO_2 ; Fe_2O_3

Há matérias primas menos utilizadas, matérias primas secundárias:

Tabela 4: Matérias Primas Secundárias Utilizadas

Matéria Prima	Composição Nominal	Impurezas mais Comuns
Bentonita;	$(M^{2+}) (M^{3+})_4 (Si,Al)_8 O_{20}(OH)_4 \cdot n$	_____
Fritas de Vidro	De Acordo com o Fabricante	_____
Petalita (Feldspato)	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	Na_2O ; K_2O
Pó de Osso	$Ca_3(PO_4)_2$	Desconhecidas
Talco	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Crisotila; CaO
Calcita	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Zircônia	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	_____

Outra matéria prima de grande importância, embora menos monitorada quimicamente, é a água que se utiliza no processo. É comum utilizá-la potável ou da própria rede de abastecimento (da ‘tomeira’). Essas fontes contêm uma vasta presença de cátions, incluindo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ . Segue uma análise de teores de

cátions presentes na água fornecida em algumas regiões dos EUA^[1]. Tudo leva a crer que o mesmo ocorre para a água fornecida no Brasil.

Tabela 5: Análises Químicas de diferentes águas fornecidas

Local	Concentração do Cátion (ppm)				
	Ca	Mg	Na	K	Si
Água Destilada	< LD	< LD	< LD	LD	< LD
Alfred, NY	52,3	20,2	28	4	5
Buffalo, NY	28,7	9,1	12	6	LD
Syracuse, NY	40,2	9,4	14	LD	< LD
Victor, NY	41,5	12	21	< LD	1,5
Columbus, OH	7,5	1,6	LD	4	LD
East Liverpool, OH	28,2	7,3	21	2	1,9
York, PA	21,3	6,2	9	7	2,5
Limite de Detecção (LD)	0,1	0,1	1	1	0,5

Mesmo o teor desses íons varia em função das variações sazonais de pluviosidade. Essa variação implica substancial variação na reologia das suspensões.

Este é o diagrama de fases que mostra as composições químicas dos diversos tipos de porcelanas industriais como parte do sistema quartzo-argila-feldspato^[9]:

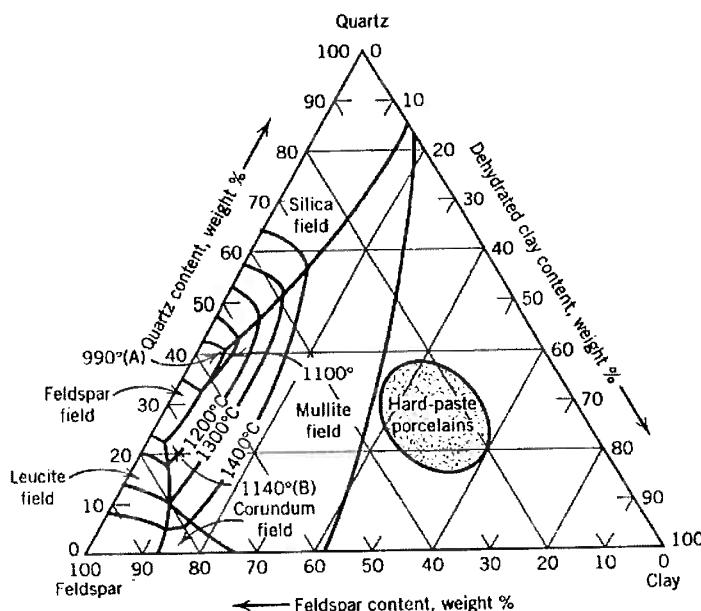


Figura 1: Diagrama de fases para o sistema quartzo-argila-feldspato

3.1 Argilas

São as matérias primas responsáveis pela plasticidade e resistência a verde da porcelana. Também contribuem para a definição da cor da peça queimada^[3]. Outras características são descritas a seguir.

3.1.1 Caulim

O caulim apresenta estrutura cristalina da forma 1:1 (um tetraedro para um octaedro), onde as camadas de tetraedros são compostas pelo $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, enquanto os octaedros são formados pelo $\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ (Figura 2). Essas camadas incorporam água, e modificam bastante a reologia e plasticidade da porcelana^[1,4].

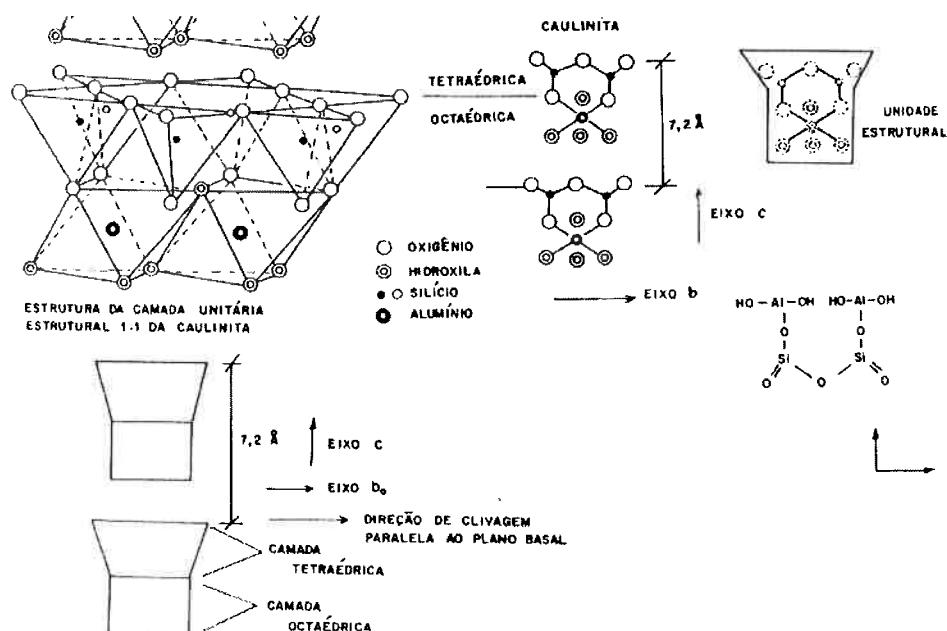
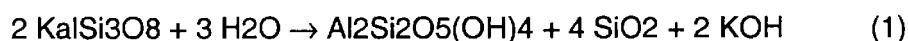


Figura 2: Representação esquemática da estrutura da caulinita

Como exemplo de formação da caulinita, podemos escrever uma reação típica entre um feldspato potássico (microclínio ou ortoclásio) e água:



Pode-se encontrar diversos graus de cristalinidade para a estrutura da caulinita. Estudos sugerem que o grau de cristalinidade é inversamente proporcional à

plasticidade do sistema. Por hora, a indústria cerâmica não leva esse parâmetro em consideração quando da seleção das matérias-primas empregadas^[1].

3.1.2 Argila plástica

Entre elas estão as argilas do tipo “argila bola ou argila gorda”, que é mineralogicamente muito próxima ao caulim. Ambas são de natureza caulinítica, e contêm quartzo como impureza maior e ferro (na forma de hematita) e titânio (na forma de anatásio) como impurezas menores. O quartzo pode ser retirado por via úmida do caulim, mas geralmente não é removido das argilas bola.

Costuma-se referir às argilas bola como argilas plásticas pois possuem tamanhos de partícula mais finos, o que produz maior plasticidade. O nome argila bola tem sua explicação no seu processo de mineração: largos cubos ou bolas são cortados dos depósitos do minério. Ambas as argilas apresentam similares áreas superficiais específicas, mas as argilas bola podem possuir um teor de quartzo de até 35% a seco. Como estão geralmente associadas à matéria orgânica, costumam apresentar cor bastante escura, mas após tratamento térmico as impurezas orgânicas podem ser totalmente retiradas, é por isso que a porcelana queimada é alva^[8].

As áreas superficiais específicas dessas argilas são elevadas, variando de 18 a 30 m²/g. O diâmetro médio está por volta de 0,3 a 0,5 µm. Essas características, somadas à morfologia em lamelas, é que são consideradas as responsáveis pela plasticidade intrínseca dos sistemas argila-água^[1].

3.2 Fundentes

Historicamente, os fundentes mais comuns são os feldspatos potássicos – microclínio e ortoclásio. Raramente eles são encontrados puros, estão costumeiramente associados a albita (feldspato sódico) e anortita (feldspato cálcico).

Agora, a nefelita sienita vem substituindo o feldspato em muitas formulações comerciais, pois reduzem a temperatura de queima e aumentam o nível de álcalis na fase vítreia. Ela possui uma razão álcali/sílica (4:9) maior que a dos feldspatos (1:6).

3.3 Cargas

Elas têm por finalidade prover resistência à trinca durante a secagem e formam um esqueleto durante a queima com a intenção de diminuir as deformações piroplásticas. Entre as matérias primas mais comuns pertencentes a esse grupo se encontram o quartzo. Ele é essencial para se obter a evolução microestrutural da dissolução da sílica em vidro feldspático. A granulometria é muito importante, sendo geralmente da faixa de 325# (63 µm).

Quando se desejam melhores propriedades mecânicas, pode-se adicionar um pouco de alumina calcinada em lugar do quartzo. O maior obstáculo a essa substituição é o custo mais elevado da alumina em relação ao quartzo^[4].

Os fundentes e as cargas são denominados “não-plásticos” porque, por si mesmos, não possuem plasticidade intrínseca. Eles possuem tamanhos de partículas maiores que as argilas, e reduzem significativamente a viscosidade da suspensão. Com a adição dos fundentes, as maiores plasticidades podem ser obtidas com quantidades menores de água. Além disso, o maior tamanho de partículas contribui para uma maior densificação do corpo à verde, resultando em maior resistência e menor redução volumétrica^[1].

4. Processamento

Dependendo da indústria, o processamento da porcelana pode ocorrer pela rota de conformação a seco ou a úmido. Na maioria dos processos, a via a seco é suficiente, particularmente para utensílios de cozinha domésticos e parte do de pisos. Já para isoladores elétricos e peças de porcelana para uso comercial (cafeterias, restaurantes, hotelaria), é requerido o processamento a úmido, para se garantir a homogeneidade necessária da mistura para resistir aos esforços exigidos^[1,4].

Indústrias que se usam dos métodos de colagem e prensagem a seco do granulado ou atomizado ('spray-dried') devem necessariamente utilizar a via úmida, como é o caso do presente trabalho.

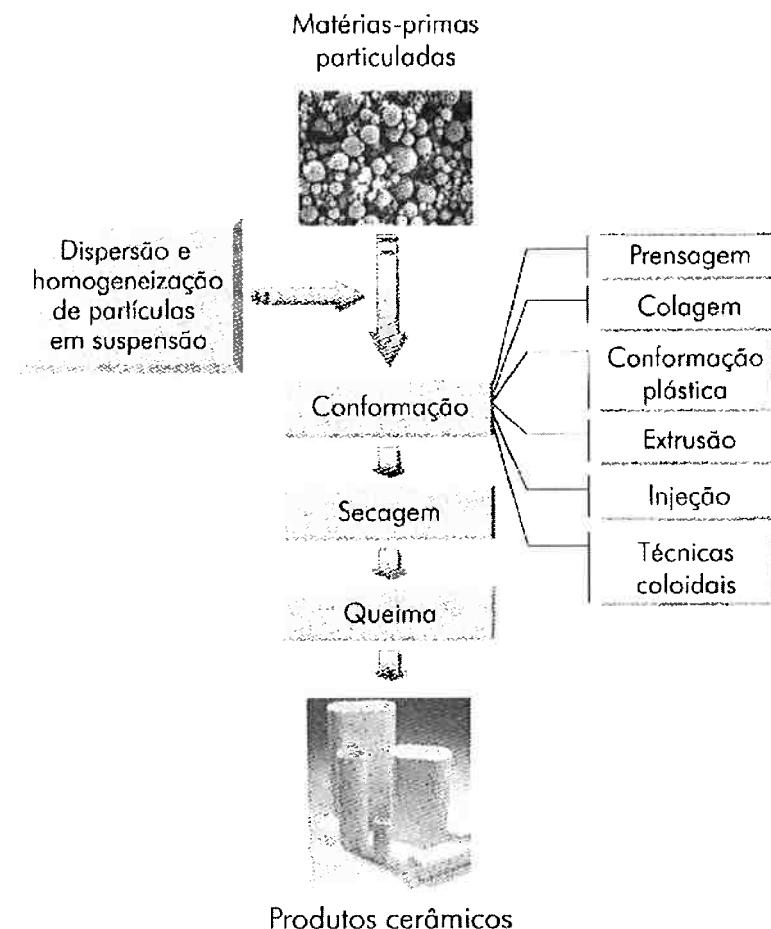
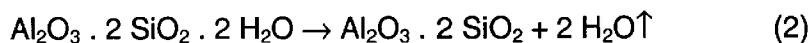


Figura 3: Principais etapas envolvidas no processamento cerâmico^[10]

4.1. Queima

A temperatura, tempo e atmosfera dos fornos influem nas reações químicas e físicas e na formação da microestrutura. Logo, influem nas propriedades da peça queimada. A seqüência de reações depende da formulação da massa. Desconsiderando espécies não quimicamente ligadas, como umidade e orgânicos, os passos básicos são os seguintes^[1]:

- Desidroxilação da caulinita: Nesse processo, são removidos os grupos hidroxila, formando então o meta-caulim. A reação ocorre a temperaturas de aproximadamente 550°C (vide **Figura 8**, pág 21).



- A inversão α para β do quartzo. Ocorre a 573°C. É de pouca importância durante o ciclo de aquecimento.
- Sanidina, um feldspato de alta temperatura, se forma em temperaturas entre 700 e 1000°C. A faixa de temperatura depende da razão sódio:potássio.
- Meta-caulim se transforma em uma estrutura semelhante a um espinélio e sílica livre amorfa em temperaturas entre 950 e 1000°C.
- A sílica amorfa liberada durante a decomposição caulim pode sofrer fusão eutética a 990°C se cristalizar diretamente a cristobalita a 1050°C, mas a pequena ocorrência da última nas porcelanas leva a crer na primeira hipótese.
- Fusão eutética do feldspato com a sílica ocorre a aproximadamente 990°C.
- Evolução da mulita primária e secundária a aproximadamente 1075 °C.
- Ao se aproximar de 1200°C, a massa fundida torna-se saturada. Cessa a dissolução do quartzo e se inicia a transformação quartzo → cristobalita.
- Acima de 1200°C, mulita cresce prismaticamente nos resquícios de feldspato.
- Resfriamento: deformação e relaxação evitam tensões residuais enquanto acima da temperatura de Tg. Abaixo dela, surgem devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica do vidro e das fases cristalinas presentes.
- Resfriamento abaixo da temperatura de inversão do quartzo - 573°C - diminuição volumétrica do quartzo de 2%, pode ocasionar deformações suficientes para se causar trincas na matriz vítreia e nos grãos de quartzo.

- Inversão $\beta \rightarrow \alpha$ da cristobalita, para faixas de temperaturas compreendidas entre 250 e 225°C. Produz uma variação volumétrica maior – 5%. Porém a barreira de energia de ativação é maior, essa transformação é menos severa que a anterior.

5. Metodologia de Trabalho e Objetivos

O objetivo desse trabalho é teste a viabilidade de se produzir porcelana a partir de formulações isentas de argila (apenas caulim matéria-prima de natureza plástica).

O motivo dessa exclusão é a menor rigorosidade e reproduzibilidade no controle e caracterização dessa argila, proveniente da mina de São Simão, que está se esgotando. A qualidade fica comprometida por sujeira e teores de ferro e titânio encontrados. A consequência é a coloração cinza e menor translucidez na porcelana.

Para o desenvolvimento desse trabalho, a Empresa Porcelanas Teixeira cedeu as matérias primas e permitiu a realização de queimas em condições industriais.

Nesse trabalho, todas as etapas, da preparação e caracterização da matéria-prima à confecção da peça acabada, entremeada por análises para controle do processo e avaliação e discussão dos resultados obtidos, foram abrangidas.

As análises efetuadas compreenderam a análise de composição química das matérias primas; granulometria da mistura após moagem, viscosidade da barbotina, análises visual, de difração de raios-X e medidas de densidade das peças sinterizadas.

A comunhão dessas técnicas visa compreender os fenômenos envolvidos e inferir quais procedimentos geram os resultados desejados.

Dessa maneira, verificando as propriedades finais obtidas, submetendo os resultados a especialista da indústria – o Sr. Rogério Teixeira – e confrontando a porcelana obtida com a produzida em Limoges, conclusões podem ser formuladas a respeito da viabilidade da iniciativa.

6. Parte Experimental

6.1 Preparação/Caracterização da Matéria-Prima

Objetivos: Obtenção de material particulado e devidamente caracterizado física e quimicamente de maneira a estar apto a prosseguir na próxima etapa – formulação.

Aspecto Visual

Caulim:

O caulim apresentava-se finamente particulado, de coloração branca. Não foi necessário proceder nenhuma ação em relação ao caulim nessa etapa.

Quartzo:

O quartzo apresentava-se particulado com granulometria próxima a de areia fina de praia e de coloração creme. Não foi necessário proceder nenhuma ação em relação ao quartzo nessa etapa.

Feldspato:

O feldspato apresentava-se particulado de maneira grosseira, contando com aspecto de cascalho – partículas de até 2 cm de diâmetro. Sua coloração era rosada.

Após alguns experimentos preliminares, verificou-se que se fazia necessário proceder a uma seleção granulométrica preliminar dessa matéria-prima.

O feldspato foi peneirado até a abertura de 115 mesh. O rendimento médio obtido foi de 1/3 passante: 2/3 retido.

Aspecto Químico

Foi realizada análise química das matérias primas, pelo método quantitativo, com o objetivo de avaliar os teores de ferro e titânio, contaminantes que tornam a porcelana cinza, e por isso, são indesejados.

Como, para as três matérias-primas os teores presentes de ferro e titânio eram inferiores a 0,5%, nenhuma medida corretiva precisou ser lançada. Foram realizados experimentos de cálculo de densidade utilizando o “Princípio de Arquimedes”, utilizando-se balança, água deionizada, espátulas, proveta graduada e funil de vidro.

O tratamento dos dados segue abaixo, para uma média de três medidas para cada matéria-prima: o nível de impurezas presente.

Aspecto Físico

Para se poder prosseguir com a formulação da massa, em termos de frações mássica e volumétrica, é necessário conhecer as densidades (Tabela 6).

Tabela 6: Densidades teóricas das matérias-primas utilizadas

Matéria Prima	Massa m (g) ± 0.01 g	Volume água deslocada V (cm ³) ± 0.05 cm ³	Densidade ρ (g/cm ³)
Quartzo	6,72	2.50	2.68
Caulim	5.96	2.40	2.48
Feldspato	5.52	2.10	2.63

6.2 Preparação/Caracterização das Formulações

Objetivos: Obter a formulação base a partir da qual peças serão posteriormente conformadas e sinterizadas. Essa formulação deve ser homogênea.

A primeira etapa consiste em determinar a formulação da massa. Para esse trabalho, partiu-se de uma composição predefinida e procedeu-se a substituição total da argila por caulim. A proporção triaxial resultante está expressa na (Tabela 7).

Tabela 7: Frações mássica e volumétrica de cada matéria-prima

Matéria Prima	Fração Mássica X _M (%)	Densidade ρ (g/cm ³)	Fração Volumétrica X _V (%)
Quartzo	17,6	2.68	16.88
Caulim	43,1	2.48	44.75
Feldspato	39,2	2.63	38.37

Onde:
$$X_V = \frac{\frac{X_m}{\rho}}{\sum \frac{X_m}{\rho}}$$
 (4)

Para a etapa de moagem, deve-se escolher o jarro e condições de moagem a ser adotados.

O jarro adotado foi cedido pelo Prof. Dr. Henrique Khan, do LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica – do Departamento de Engenharia de Minas (PMI), e as bolas de alumina foram cedidas pelo LTM – Laboratório de Tratamento de Minérios – desse mesmo prédio. A escolha por esse jarro (**Figura 4**), de dimensões maiores que as dos jarros existentes em nossos laboratórios foi motivada pela possibilidade de se processar toda a massa de material em uma única corrida, garantindo que todo o material se encontra nas mesmas condições de homogeneidade e granulometria.

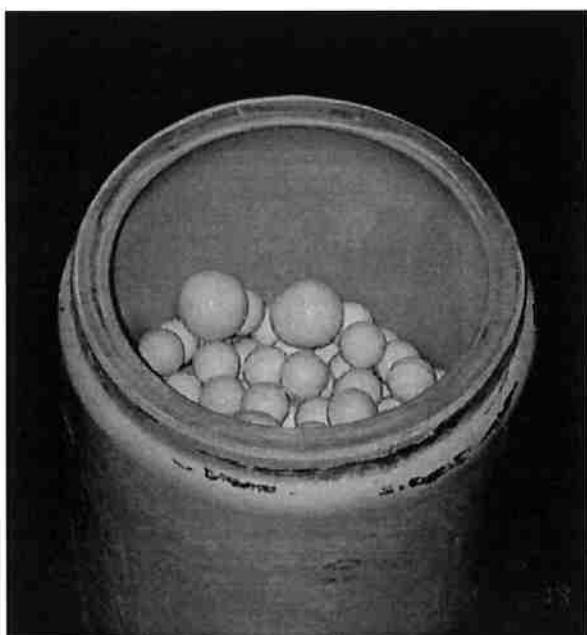


Figura 4: Moinho de bolas utilizado.

O tempo de moagem foi de 18 horas, e as condições de preenchimento do jarro foram: 50% da altura do jarro ocupado por elementos de moagem, de três tamanhos diferentes. O volume útil do jarro seria o volume de água capaz de preencher os espaços vazios entre os elementos de moagem, mais 1 L de margem de segurança. Dessa forma, o volume útil foi estipulado em 3 litros. Destinou-se $\frac{3}{4}$ (2,25 L) para preenchimento com água deionizada (para evitar presença de íons metálicos que pudessem alterar a reologia da dispersão) e o $\frac{1}{4}$ (0,75 L) restante do volume para

preenchimento do material sólido, respeitando as frações volumétricas definidas pela

Tabela 7, que determinaram as massas relacionadas na **Tabela 8**:

Tabela 8: Massas de cada matéria-prima adicionadas ao moinho

Matéria Prima	Fração Volumétrica X_V (%)	Volume Total (mL)	Massa (g)
Quartzo	16.88	126,60	339,93
Caulim	44.75	335,63	832,35
Feldspato	38.37	287,78	756,85

Após a moagem, a barbotina foi filtrada a vácuo para retirada de água e seca em estufa a 70°C com ventilação por 18 horas a fim de se obter um pó livre de umidade (**Figura 5**). Esse pó era de elevada alvura, mesmo antes da queima (**Figura 6**).

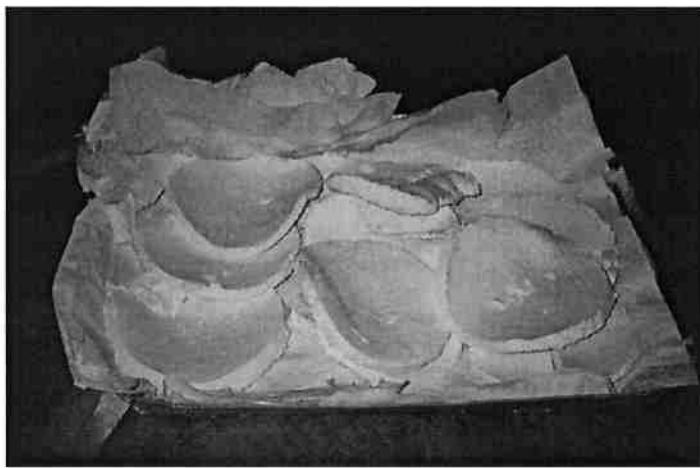


Figura 5: Discos obtidos de pó seco após filtração e estufa

Esses discos foram pulverizados com almofariz e pistilo de porcelana.



Figura 6: Pó obtido por desaglomeração via almofariz e pistilo

Esse pó foi submetido a duas análises: Análise Térmica e Granulometria. Os resultados e discussões seguem abaixo.

Análise térmica.

Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA) – Princípios de funcionamento:

Uma pequena massa do material, nesse caso 0,2 g do pó seco, é depositada em uma pequena e muito sensível balança de haste, que está posicionada dentro de um calorímetro em um forno fechado, onde se é possível controlar a temperatura e atmosfera. Nesse sistema isolado, controlado por sensores e computador, aplica-se uma taxa constante de aquecimento/resfriamento, e vão se registrando a energia instantânea que deve ser fornecida ao sistema para que ele continue seguindo a taxa constante de variação de temperatura. Dessa forma, é possível registrar as temperaturas de início e fim de cada reação, bem como se esta é exo ou endotérmica (libera ou absorve calor).

Ao mesmo tempo, variações de massa podem ser medidas na sensível balança na qual está depositada a amostra. Em função da atmosfera e reações ocorridas na amostra, pode-se obter um acréscimo de massa (como no caso de oxidação), decréscimo de massa (como no caso de reações de calcinação ou degradação), ou ainda uma mistura de ambas as situações.

Praticamente qualquer amostra pode ser caracterizada por meio dessa técnica, desde que os parâmetros envolvidos sejam criteriosamente adotados.

Para o ensaio de minha amostra, os parâmetros adotados foram os seguintes:

- ↳ Taxa de aquecimento: 10°C/minuto;
- ↳ Temperatura máxima: 1500°C/minuto;
- ↳ Taxa de resfriamento: 10°C/minuto;
- ↳ Atmosfera utilizada: Nitrogênio (inerte).

O resultado da análise DTA pode ser acompanhado na **Figura 7**:

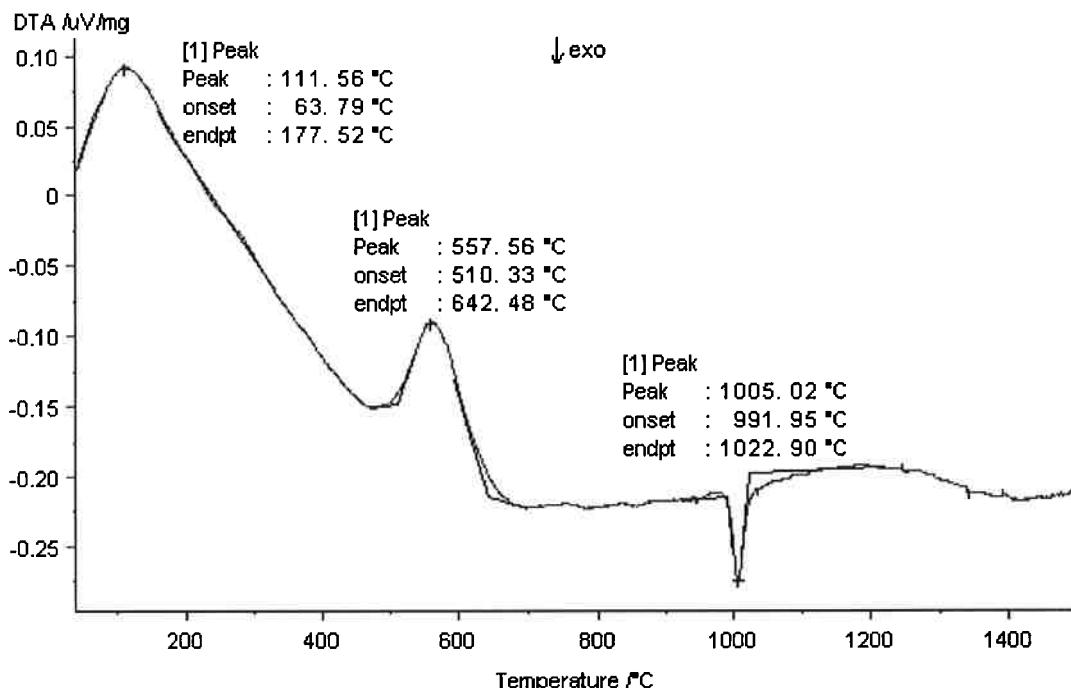


Figura 7: Gráfico resultante da análise DTA

A análise da permite identificar três reações relevantes ocorrendo: A primeira trata da perda de umidade, tendo seu pico de ocorrência a 111°C. Trata-se de uma perda de água não quimicamente ligada e não altera a estrutura do material sob estudo. A reação é fortemente endotérmica.

O segundo pico, presente a 557°C, também endotérmico, se refere à transformação do caulim em meta-caulim (vide pág 14). Verifica-se a temperatura exposta na parte teórica, que era expressa como pouco superior a 550°C.

O terceiro pico, presente a 1005°C, se refere à decomposição do feldspato. É uma reação exotérmica.

Por essas razões, decidiu-se por ensaiar os corpos de prova a temperaturas de 1000°C, a mínima temperatura na qual se garante pelo menos presença parcial de todas as reações identificadas, até 1300°C, pois não se justificam proceder a ensaios a temperaturas mais elevadas, inconvenientes para a indústria pelo elevado custo energético e desnecessário pela ausência de reações que os justifiquem.

Outra consideração resultante é a suposição de que a temperatura na qual se realiza o “chacote”, primeira queima das peças na Porcelanas Teixeira, de aproximadamente 800°C, talvez não seja suficiente para garantir estabilidade dimensional e resistência mecânica às mesmas.

A análise TGA, não resultou nenhuma alteração significativa de massa, a não ser uma perda de massa iniciando-se em 410°C e terminando em 700°C, responsável por perda total de aproximadamente 5,4% da massa inicial. Porém, não consegui associar nenhuma razão específica para essa perda de massa .

Granulometria

Espalhamento laser de baixo ângulo – Princípios de funcionamento

Uma mistura gasosa hélio-neônio, sob vácuo e aplicação de diferenças de potencial, gera um feixe de luz coerente, visível, de comprimento de onda característico do vermelho. Esse feixe laser é direcionado para a janela de uma câmara onde circula o material que se deseja analisar, disperso em uma suspensão adequada. Para que se obtenha melhores resultados, deve-se garantir que o feixe esteja devidamente colimado e monocromático, além de possuir diâmetro controlado (no caso dessa janela em específico, de 18 mm).

Quando o feixe incide na câmara, interage com as partículas nela dispersas. Ao interagir, ocorre o espalhamento do feixe. Sabendo que o espalhamento é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, pode-se inferir o tamanho e distribuição granulométrica da dispersão analisada.

Porém, precauções devem ser tomadas para garantir que a dispersão não se apresente aglomerada, pois isso obviamente iria alterar o espalhamento do feixe, levando a medidas incorretas. Para evitar tal evento são empregados recursos como ultra-som, agitação e utilização de dispersantes.

Parte do feixe é espalhada pelas partículas, enquanto outra segue seu percurso sem alterações. Cada uma dessas frações incide sobre um conjunto de lentes, que desviam o feixe que não sofreu espalhamento para uma fenda (removendo –o do sistema óptico). A outra fração é desviada para um detector, composto de 31 anéis concêntricos, capazes de detectar certos ângulos sólidos de espalhamento. A energia luminosa que atinge cada anel é traduzida em sinais elétricos de intensidade tal que pode ser interpretado pelo computador como certa porcentagem de material

situada dentro de certa faixa granulométrica. Devido a essas questões de espalhamento de luz e lentes que desviam a luz espalhada para o detector, é importante escolher corretamente o conjunto de lentes a ser utilizado.

Essa técnica pode ser aplicada sempre que houver uma solução capaz de dispersar a amostra sem interferir opticamente com ela, ou seja, seus índices de refração devem ser suficientemente diferentes para permitir leituras adequadas.

Para o pó obtido, encontrou-se uma granulometria fina (**Figura 8**), ainda mais que a de Limoges, com diâmetro médio de partícula de 8,91 μm . Essa granulometria pode contribuir para maiores viscosidades da barbotina, maior contração volumétrica durante a sinterização e menor resistência a verde. Desse modo, sugere-se que essas propriedades podem ser melhoradas em relação às alcançadas no presente trabalho simplesmente reduzindo o tempo de moagem, talvez para 12 horas, o que deslocaria a curva como um todo para a direita, e ainda reduziria custos de fabricação.

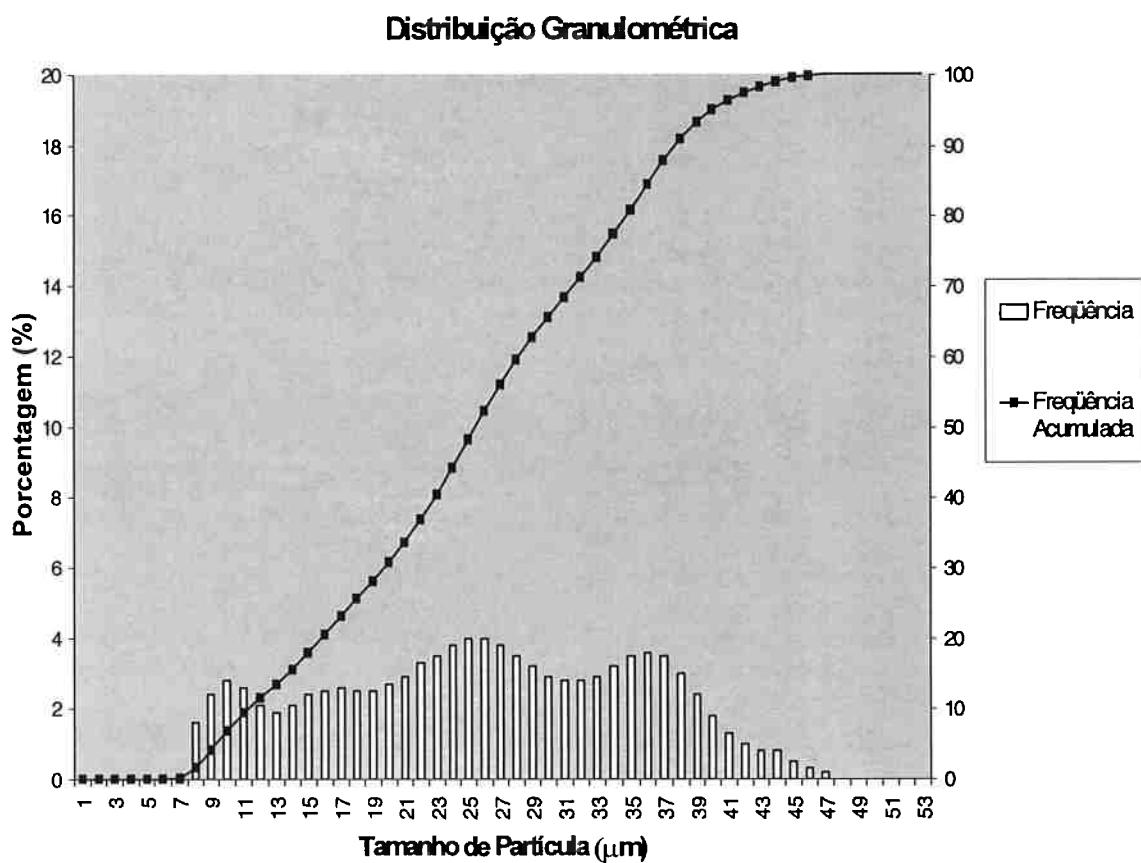


Figura 8: Distribuição granulométrica da formulação

A distribuição numa faixa mais ampla de granulometrias permite eficiente empacotamento, por permitir que as partículas menores ocupem os espaços existentes entre as maiores, conforme observado no esquema da **Figura 9^[10]**.

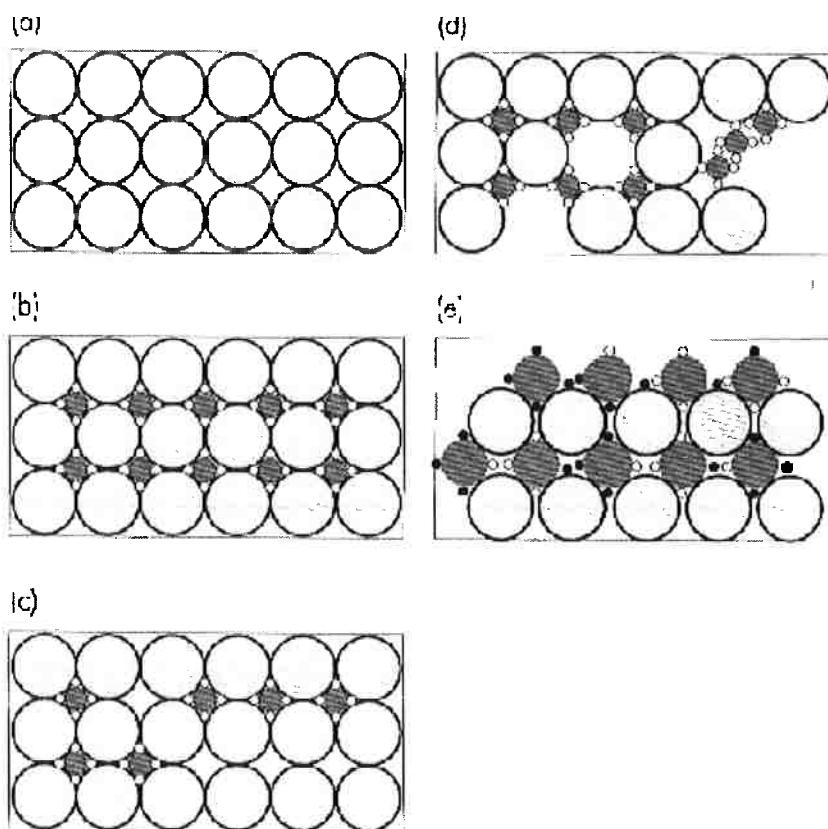


Figura 9: Efeito da quantidade e tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade teórica de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) falta de partículas grandes; (e) inadequada distribuição de partículas.

6.3 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram todos obtidos a partir do mesmo pó, para possibilitar comparações.

Adotaram-se as duas técnicas de conformação mais relevantes a este tipo de produto. Colagem é adotada na empresa parceira do trabalho, a **Porcelanas Teixeira**, enquanto prensagem é uma alternativa para a fabricação de determinados tipos de peças, e o Sr. Rogério se mostrou interessado em conhecer nuances da técnica

6.3.1 Prensagem (Pastilhas)

Objetivos: Obter corpos de prova padronizados, e com resistência a verde suficiente para serem manipulados, destinados à etapa de queima a diferentes temperaturas e posterior caracterização e comparação entre si.

As pastilhas foram obtidas em uma prensa cujo molde era cilíndrico de 4,0 cm de diâmetro (**Figura 10**).



Figura 10: Prensa utilizada para confecção das pastilhas.

Os parâmetros utilizados foram:

- ☒ Massa padronizada de material por pastilha: 12,0 g (Figura 11);
- ☒ Carga aplicada: 1 ton/cm² – ou seja, 12,57 ton.
- ⌚ Tempo de manutenção de carga máxima: 30 segundos.



Figura 11: Balança utilizada para medir a massa das pastilhas.

Após prensagem e inspeção visual, foram aceitas, inicialmente, 20 pastilhas.

Essas pastilhas foram submetidas a medições de massa e volume, com auxílio de balança e piquímetro, a fim de se determinar suas densidades a verde. Os resultados se encontram na **Tabela 9**:

Tabela 9: Medidas das pastilhas prensadas

Pastilha	Volume (cm ³) ± 0,1 cm ³	Massa (g) ± 0,01 g	Densidade Aparente ρ (g/cm ³)	Aceito? (Sim/Não)
1	6,41	12,06	1,88	Sim
2	6,66	12,02	1,82	Sim
3	6,48	12,01	1,85	Sim
4	6,60	12,12	1,87	Sim
5	6,41	11,90	1,86	Sim
6	6,34	11,99	1,89	Sim
7	6,53	11,98	1,84	Sim
8	6,48	12,04	1,86	Sim
9	6,48	11,83	1,83	Sim
10	6,29	11,93	1,90	Não
11	6,53	11,96	1,83	Sim
12	6,72	12,08	1,80	Não
13	6,66	11,98	1,80	Não
14	6,72	11,96	1,78	Não
15	6,29	11,99	1,91	Não
16	6,91	11,97	1,73	Não
17	6,41	11,98	1,87	Sim
18	6,41	12,02	1,88	Sim
19	6,41	12,00	1,87	Sim
20	6,35	11,84	1,87	Sim

Densidade aparente média = 1,85 g/cm³ e desvio padrão = 0,04 g/cm³

A obtenção de elevadas densidades a verde (72% da densidade teórica) é resultado de um eficiente empacotamento, como pode ser visualizado na **Figura 12**^[10]:

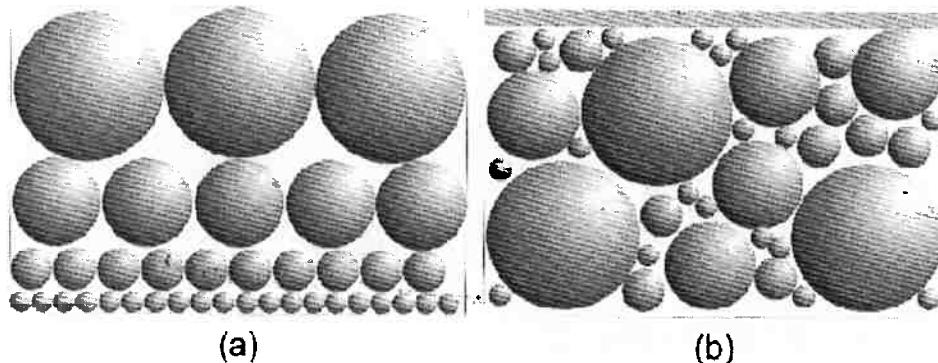
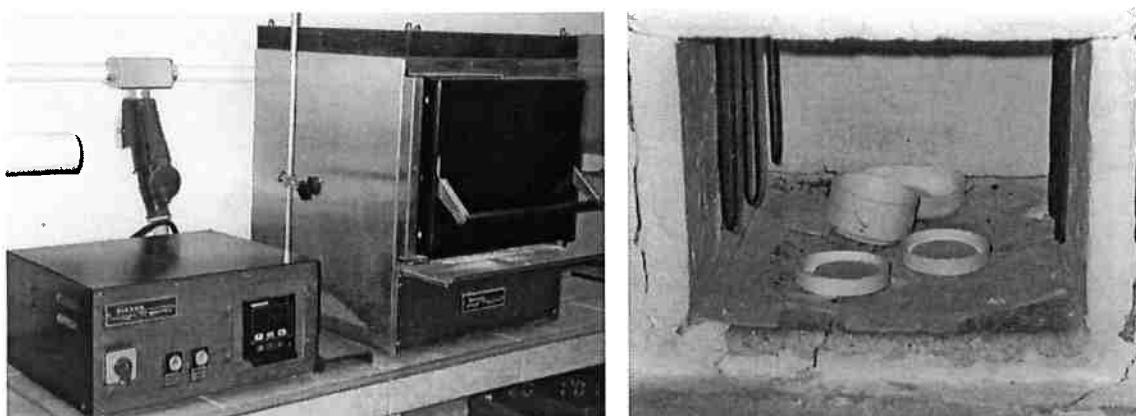


Figura 12: Duas formas de empacotamento para uma mesma distribuição granulométrica: (a) camadas monodispersas; (b) empacotamento aleatório. A faixa cinza em (b) representa a redução no espaço ocupado pelas partículas, melhor empacotadas.

Todas as pastilhas (seis) que não se encontravam dentro do desvio padrão foram rejeitadas para fins de queima e etapas posteriores, mas foram reservadas para outros eventuais propósitos.

As outras 14 pastilhas foram submetidas a queima no forno elétrico (Figuras 13 e 14).



Figuras 13 (exterior) e 14 (interior): Forno elétrico.

As condições de queima foram as seguintes:

- ▲ Taxas de aquecimento e resfriamento: 4°C/minuto;
- ⌚ Tempo de permanência na temperatura do patamar: 4 horas;
- Temperaturas de patamar:
 - T_A : 1000°C para as peças 1, 2, 3 e 4;
 - T_B : 1100°C para as peças 5, 6, 7 e 8;
 - T_C : 1200°C para as peças 9, 11 e 17;
 - T_D : 1300°C para as peças 18, 19 e 20.

6.3.2 Colagem

Para a colagem das peças, procedeu-se a preparação da barbotina e de um molde de gesso. O conceito é preencher um molde de gesso com uma dispersão de partículas cerâmicas (ou barbotina) , seguido de secagem e retirada do molde e obtenção da peça final.

Fundamental para se obter uma boa peça é preparar uma barbotina que reúna qualidades especiais^[11,12]:

- Baixa viscosidade, permitindo o preenchimento completo do molde;
- Rápida perda de água para o molde, para que as paredes da peça se formem e ela possa ser desmoldada rapidamente, promovendo alta produtividade.

As características da barbotina dependem de vários fatores: granulometria, fração de sólidos, geometria das partículas que compõem a barbotina, à suspensão, propriedades eletrostáticas. A **Figura 15** mostra a interação existente entre essas diversas variáveis^[10].

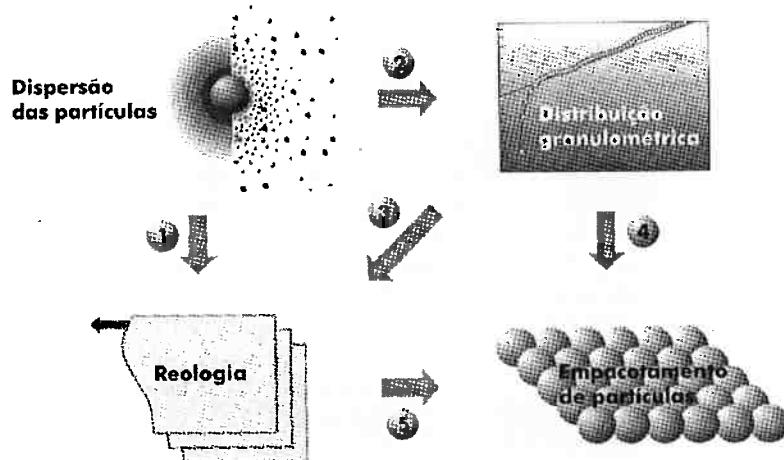


Figura 15: Esquema evidenciando a influência da dispersão das partículas e granulometria na reologia e empacotamento de partículas

Idealmente, estas são as características da peça obtida por colagem^[11]:

- Facilidade de remoção do molde;
- Elevada resistência a verde;
- Elevada produtividade;
- Elevada densidade a verde;
- Acabamento superficial liso;
- Minimização da contração após queima.

Muitas vezes se utilizam defloculantes para diminuir a viscosidade das suspensões, enquanto permitem aumentar a fração de sólidos, pois isso contribui para a obtenção das características acima mencionadas.

A viscosidade representa a dificuldade de um fluido deslizar por cisalhamento se suas lamelas, de acordo com o seguinte modelo (**Figura 16**):

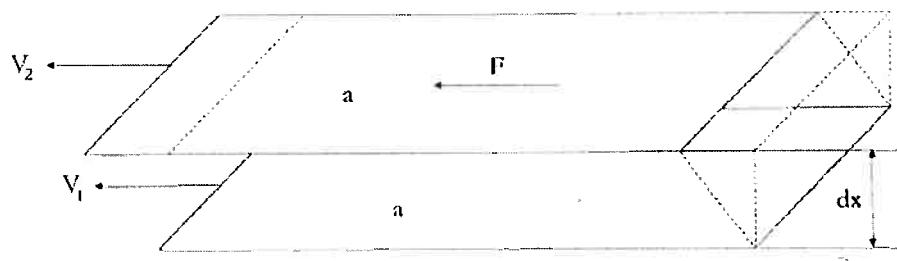


Figura 16: Modelo de Newton para definir viscosidade: Movimento de uma placa de fluido deslizando sobre outra, com velocidade relativa $V_2 - V_1$, separadas de uma distância infinitesimal dx . Para tal, é necessário aplicação de uma Força externa F .

No presente estudo, preparou-se uma barbotina nas seguintes condições: proporções do Material Sólido: Água deionizada: Defloculante = 2,325:1:0,004

Adicionaram-se 465 g de sólidos a 200 g de água deionizada, vindos da coluna de água e 8 g de defloculante silicato de sódio (diluído na razão de 1:10).

Foi levantada a curva de defloculação da barbotina, através do viscosímetro Brookfield do nosso laboratório, utilizando spindle de disco n° 3 e rotação de 30 RPM.

A barbotina foi homogeneizada pelo misturador. A presença de bolhas de ar no interior da barbotina foi expurgada graças à utilização de uma estufa a 70°C, onde foi feito vácuo de até 0,2 atm.

Pronta a barbotina procedeu-se a confecção do molde, de gesso calcinado, de acordo com o gabarito exposto da **Figura 17**:

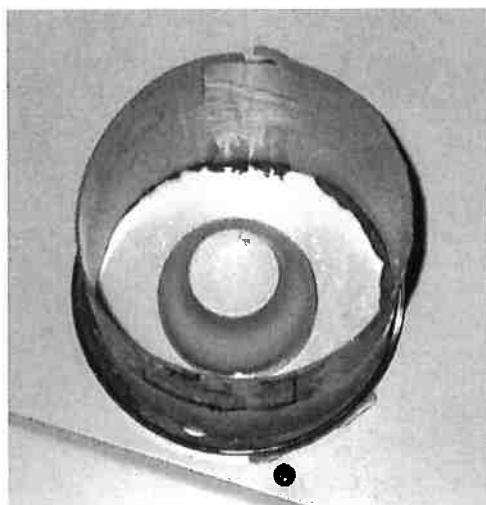


Figura 17: Gabarito para vazamento do gesso e confecção do molde.

As peças se mostraram de fácil e rápida colagem, e mesmo para paredes delgadas permitiram desmolde e manuseio, com cuidado, mas sem se fraturar.

As condições de queima adotadas foram as mesmas de para as pastilhas a 1300 °C.

6.4 Caracterização do Produto Final Obtido

Objetivos: Avaliar as propriedades obtidas pela porcelana, quanto à qualidade estética, microestrutura e resistência mecânica.

6.4.1 Análise Visual

As peças foram analisadas segundo os critérios:

- **Consolidação:** se a peça apresentava resistência ao desprendimento de partículas ocasionado pela passagem do dedo sobre a amostra;
- **Cor & Translucidez:** se a peça mantinha-se branca ou apresentava migração para outra tonalidade & se permitia a passagem de luz através de sua espessura;
- **Rugosidade superficial:** se a superfície apresentava imperfeições como bolhas, saliências;
- **Ilhas:** se houve aglomeração de material vítreo em algum ponto da amostra.

Tabela 10: Análise visual das pastilha queimadas

Temperatura	Consolidação	Cor & Translucidez	Rugosidade Superficial	Ilhas
$T_A = 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$	Não	Branca & não	Não	Não
$T_B = 1100 \text{ } ^\circ\text{C}$	Sim	Branca & não	Não	Não
$T_c = 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$	Sim	Levemente amarela & pouca	Não	Não
$T_D = 1300 \text{ } ^\circ\text{C}$	Sim	Levemente amarela (> que T_c) & Sim	Leves saliências	Não

6.4.2 Análise Microestrutural

Técnica: Difração de Raios-X – Princípios de funcionamento

Se um feixe de raios-X com uma dada freqüência incidir sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a mesma freqüência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitem raios-X em todas as direções, com a mesma freqüência do raio-X incidente. Isso é espalhamento de raios-X. Agora, se o mesmo feixe incidir sobre um arranjo regularmente espaçado de um reticulado cristalino de uma determinada fase, e a radiação incidente possuir comprimento de onda da mesma ordem de grandeza desse espaçamento, ocorrerá o fenômeno de interferência, construtiva em certas direções (reflexão) e destrutiva em outras^[13].

O feixe de raios X é gerado quando um alvo metálico, encerrado em uma cápsula evacuada, é bombardeado por elétrons acelerados. (Figura 21).

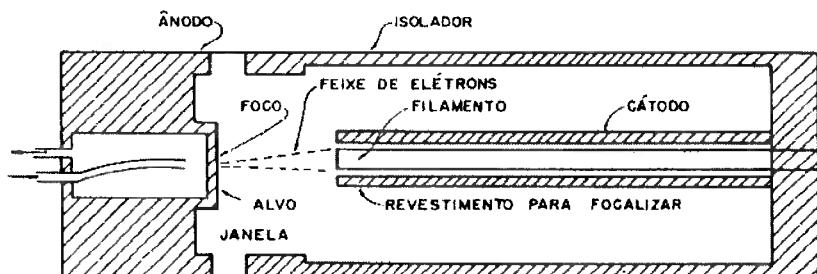


Figura 18: Esquema do tubo gerador de raios X^[11]

Essa emissão apresenta um espectro contínuo e um espectro característico, de maior intensidade e único para cada elemento químico. Esse segundo espectro vai ser colimado, incidido sobre a amostra que está sendo analisada, que gira de um determinado ângulo θ inicial até θ final. Acompanhando esse movimento, o detector irá girar de ângulos de 2θ para cada θ que a amostra girar. O detector irá acusar para quais ângulos ocorre maior intensidade de raios-X difratados, determinando assim as distâncias entre os átomos no reticulado cristalino. Comparando-se esses ângulos e respectivas intensidade com os de um banco de dados contendo dados sobre os reticulados cristalinos conhecidos, é possível determinar as fases microestruturais presentes^[13].

Foram efetuadas análises de difração de raios X para uma pastilha de cada temperatura (Figura 19), e os resultados obtidos se encontram a seguir:

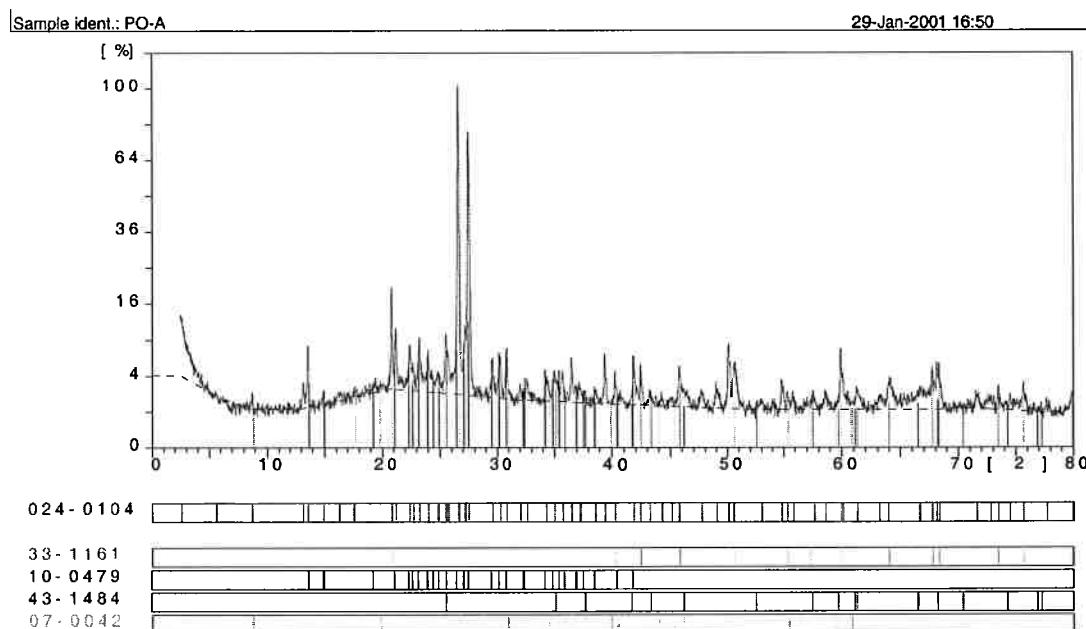


Figura 19: Difratograma da amostra queimada a 1000 °C

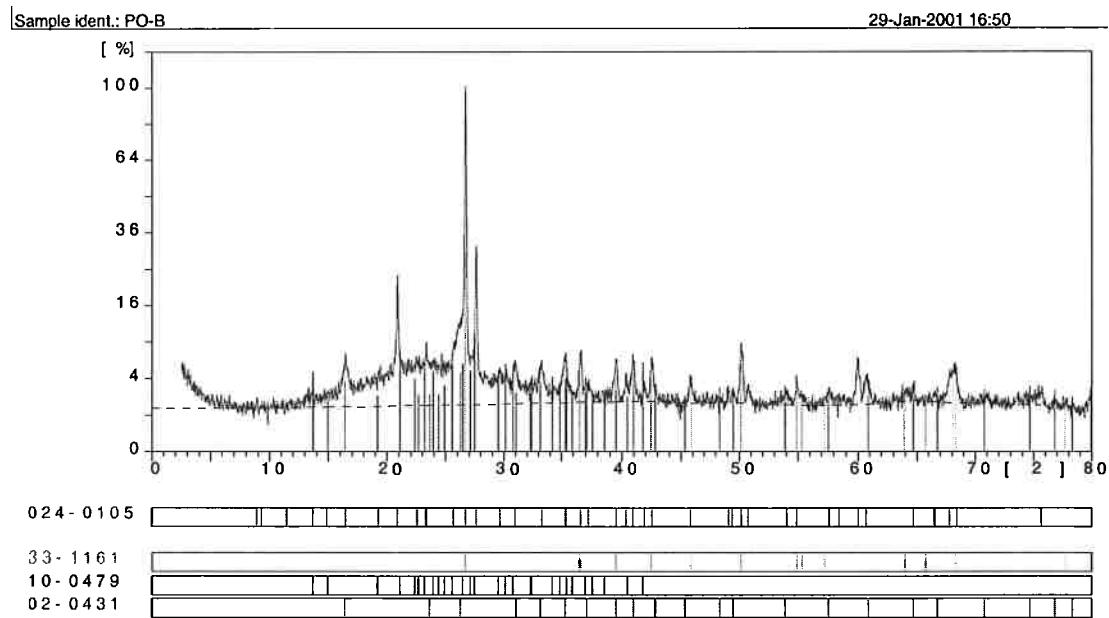


Figura 20: Difratograma da amostra queimada a 1100 °C

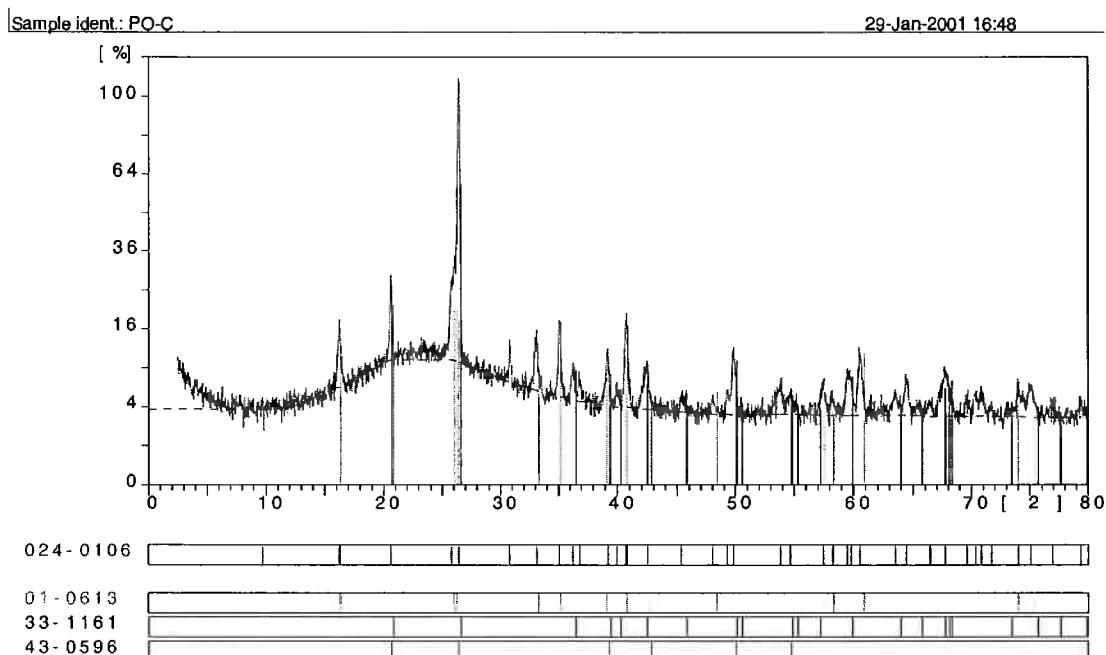


Figura 21: Difratograma da amostra queimada a 1200 °C

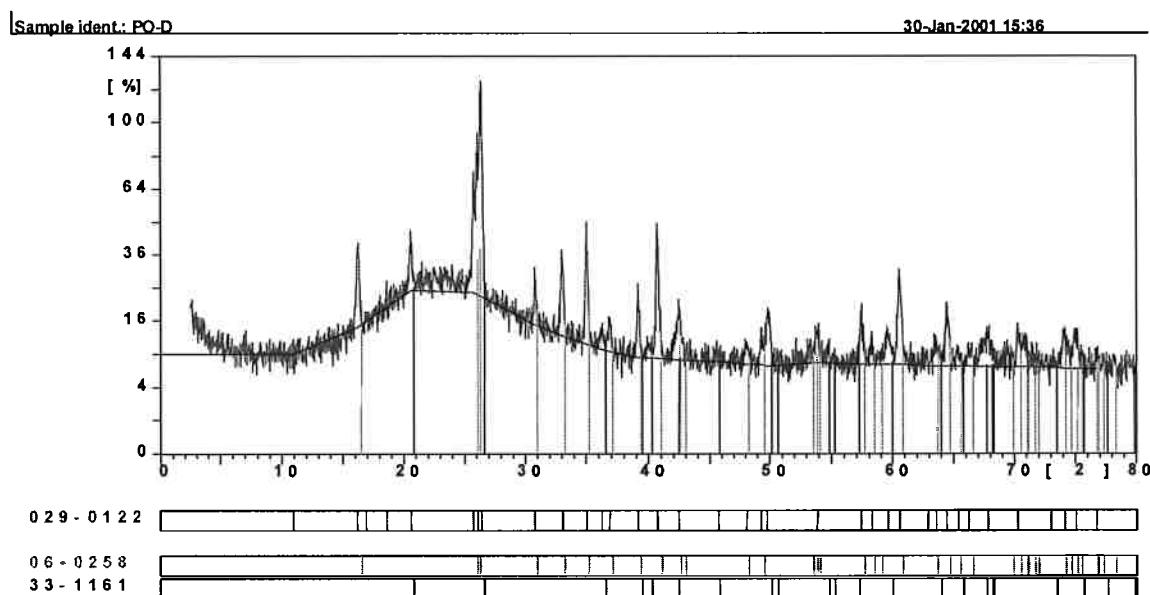


Figura 22: Difratograma da amostra queimada a 1300 °C

A análise dos difratogramas permite concluir a evolução de fases, aonde vai se extinguindo o feldspato (pico dos 13,5 °) enquanto a fase mulita (pico dos 16,5 °) surge e cresce em fração volumétrica. Concluímos também a formação e crescimento da fase vítreia da porcelana, que surge timidamente a 1100 °C, crescendo em intensidade para 1200 °C e 1300 °C (linha preta que cresce com formato de “colina” para ângulos de 10 a 35 °).

Essa análise sugere que a temperatura de 1300 °C é a mais indicada pela formação das fases componentes da microestrutura e extensão de formação de fase vítreia, essencial às propriedades (translucidez, densificação) do corpo de porcelana.

6.4.3 Análise do Grau de Densificação

As 14 pastilhas submetidas à queima (vide página 27) foram novamente submetidas a medições de massa e volume, a fim de se determinar a densidade alcançada após sinterização (**Tabela 11**).

Tabela 11: Medidas para as pastilhas queimadas

Pastilha	Volume (cm ³) ± 0,1 cm ³	Massa (g) ± 0,01 g	Densidade Aparente ρ (g/cm ³)	Retração/Expansão Volumétrica (%)
1	6,29	11,31	1,80	1,9
2	6,41	11,27	1,76	3,8
3	6,35	11,16	1,77	2,0
4	6,47	11,37	1,76	2,0
5	5,33	11,15	2,09	16,8
6	5,42	11,24	2,07	14,5
7	5,39	11,22	2,08	17,4
8	5,29	11,21	2,12	18,3
9	4,64	11,04	2,38	28,4
11	4,67	11,18	2,39	28,5
17	4,63	11,20	2,42	27,8
18	4,68	11,24	2,40	27,0
19	4,69	11,22	2,39	26,8
20	4,76	11,17	2,37	25,1

E a tabela 12 mostra os resultados consolidados por faixa de temperatura:

Tabela 12: Medidas para as temperaturas de queima

Temperatura (°C)	Volume (cm ³) ± 0,1 cm ³	Massa (g) ± 0,01 g	Densidade Aparente ρ (g/cm ³)	Retração/Expansão Volumétrica (%)
1000	6,38	11,28	1,77	2,42
1100	5,36	11,20	2,09	16,8
1200	4,65	11,14	2,40	28,2
1300	4,71	11,21	2,39	26,3

Convém ressaltar que, devido à presença de rugosidades superficiais nas peças tratadas a 1300 °C, o volume, e em consequência, a densidade e retração volumétricas podem ter sofrido alguma variação. Provavelmente a densificação para essa temperatura é um pouco (talvez 2 a 3%) superior que a obtida a 1200 °C, conduzindo a densidades médias de 2,45 g/cm³, o que representa 95% da densidade teórica, que é de 2,57 g/cm³.

Essas peças apresentavam excelente resistência mecânica, especialmente as de temperaturas de queima de 1200 °C e 1300 °C.

7 Conclusões

Conclusões importantes podem ser obtidas a partir desse trabalho:

- A adoção de técnicas de preparação de matéria-prima (como, no caso, peneiramento do feldspato) implica considerável ganho em etapas subseqüentes do processo, como redução do tempo de moagem, reduzindo gasto com elementos de moagem, revestimentos do moinho e energéticos, além de incrementar produtividade.
- A moagem reduz a granulometria e homogeneiza eficientemente a mistura, sem necessidade de adição de defloculantes nessa etapa do processo.
- Produto obtido pode ser filtrado a vácuo para eliminação de água, sem comprometer qualquer etapa posterior por alteração de formulação.
- Pó seco e aglomerado resultante da secagem pode ser facilmente desagregado, sem necessidade de novo ciclo de moagem, mantendo-se homogêneo e de defloculado.
- As peças podem ser prensadas com facilidade, produzindo corpos de suficiente resistência a verde para serem trabalhados, sem requerer necessidade de adição de ligantes.
- A massa plástica resultante apresenta excelente plasticidade e trabalhabilidade manual, enquanto úmida.
- As peças também podem ser coladas com facilidade, sendo rápida a absorção de água e possível obter corpos com paredes delgadas e de fácil desmolde. Porém, adição de ligantes, como foi muito bem lembrado pelo Sr. Rogério Teixeira, é conveniente para se obter peças “a favor da segurança” no quesito resistência a

verde, para evitar que mãos menos hábeis ou eventuais distrações ocasionem elevado refugo por perda de peças ao manuseá-las incorretamente.

- As peças obtidas apresentavam elevada alvura e translucidez, conforme pôde ser comprovado nos ensaios de queima realizados no forno elétrico (que conferiu cor levemente amarelada à peça, algo perfeitamente normal nessas condições de atmosfera), mas sem traços de tons acinzentados. A queima em condições industriais, realizada nos próprios fornos da **Porcelanas Teixeira** comprovou a alvura da peça.

Alguns tópicos merecem investigação posterior, entre eles, podemos citar:

- Avaliação econômica da alteração de formulação e processos.
- Adaptabilidade da mão de obra envolvida aos novos parâmetros e procedimentos exigidos.
- Análise de potencial de mercado para a nova linha de produtos (tamanho do mercado, preços, margens envolvidas, estratégias de marketing e distribuição).
- Avaliação dos possíveis ligantes capazes de conferir maior resistência a verde às peças pós colagem (essa avaliação foi preliminarmente estudada com a utilização do ligante nacional CMC – carboximetilcelulose, mas não se obteve ainda resultados finais; outros ligantes, como o Duramax, importado, já apresenta semelhantes no mercado nacional, o que deve contribuir para torná-los economicamente mais interessantes).

A resposta final à questão que motivou este trabalho pode ser respondida, sem ressalvas: É viável a substituição total de “argila” (São Simão) por caulim, embora há certamente espaço para se induzir outras medidas capazes de atuar sinergicamente a essa modificação na formulação, colaborando para acentuar os benefícios trazidos e reduzindo eventuais dificuldades que certamente surgirão.

8. Referências Bibliográficas

1. CARTY, WILLIAM M. e SENAPATI, UDAYAN - “Porcelain – Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior.” Journal of American Ceramic Society, 81 [1] p. 3-20, Jan, 1998.
2. MUSIKANT, SOLOMON – “What Every Engineer Should Know About Ceramics.” Marcel Dekker, INC. New York, NY, EUA, 1991.
3. SANTOS, PÉRSIO DE SOUZA – “Tecnologia de Argilas” vol. 2 – Aplicações. Editora da Universidade de São Paulo, EDUSP. São Paulo, SP, Brasil. 1975.
4. SINGER, F. e SINGER, S. S. – “Ceramica Industrial” vol 1 tomo 9. Ediciones Urmo. Bilbao, Espanha. 1971.
5. WOOD, RUSSEL K., American Standart Inc – “Ceramic Whiteware” ENGINEERED Material Handbook. Refractories. EUA, v.4, p.930-6, 1991.
6. “Giants in Whitewares.” Ceramic Industry, 145 [3] pp. 43-45; 1995.
7. “Giants: A 10-year Summary” Ceramic Industry, 145 [3] pp. 55-57; 1995.
8. “Annual Minerals Review” – American Ceramic Society Bulletin, 76 [6] p. 65-144, 1997.

9. CHIANG, Y; DUNBAR, P. B. III e KINGERY, W. D . – “Physical Ceramics”; pp. 342-345, John Wiley & Sons, Inc, New York, EUA, 1997.
10. OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G. e PANDOLFELLI, V. C. – “Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico”; Fazendo Arte Editorial; São Paulo; 2000.
11. SANTOS, PÉRSIO DE SOUZA – “Tecnologia de Argilas” vol. 1 – Fundamentos. Editora da Universidade de São Paulo, EDUSP. São Paulo, SP, Brasil. 1975.
12. VAN VLACK, L. H; – “Propriedades dos Materiais Cerâmicos”; Ed. Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, 1973.
13. PADILHA, A.F. e AMBROZIO, F. F; – “Técnicas de Análise Microestrutural”; pp. 45-75; Hemus; São Paulo;