

**LUCAS GONÇALVES RAMOS**

**Ensaios preliminares visando avaliar o potencial de uso de massa  
cerâmica**

São Paulo  
2019

**LUCAS GONÇALVES RAMOS**

**Ensaios preliminares visando avaliar o potencial de uso de massa cerâmica**

Trabalho de Formatura em Engenharia de Materiais do curso de graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador:  
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo  
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catalogação-na-publicação

Ramos, Lucas Gonçalves

Ensaios preliminares visando avaliar o potencial de uso de massa cerâmica / L. G. Ramos, F. R. V. Diaz -- São Paulo, 2019.

44 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Volte e preencha o campo Assunto! Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. III.Diaz, Francisco Rolando Valenzuela



## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar o potencial de uso de uma massa cerâmica contendo bentonita e metacaulim (caulim calcinado) em sua formulação. Espera-se que a presença do metacaulim na composição promova menor retração volumétrica durante o processo de secagem e sinterização, além de diminuir a temperatura necessária de queima, reduzindo os custos energéticos e percentual de perdas devido a retração dimensional.

As composições estudadas foram: 100-0%, 10-90%, 20-80%, 30-70% (bentonita e metacaulim, respectivamente). Foram conformados 12 corpos de prova esféricos para cada composição, que foram submetidos a secagem por 24 horas de exposição ao ar, secagem a 110°C por 24 horas e queima a 950°C por 6 horas. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de perda de massa, retração volumétrica, porosidade aparente, ensaio de compressão e MEV.

Contatou-se aumento da força máxima e limite de resistência nas composições com menor percentual de metacaulim na formulação, e que para uma proporção com maior equilíbrio entre bentonita e metacaulim o processo de densificação é otimizado, reduzindo os percentuais de porosidade.

**Palavras-chave:** cerâmica branca, bentonita, metacaulim, sinterização.

## ABSTRACT

This work aims to analyze the potential use of a ceramic mass containing bentonite and metakaolin (calcined kaolin) in its formulation. The presence of metakaolin in the composition is expected to promote lower volumetric shrinkage during the drying and sintering process, as well as lowering the required firing temperature, reducing energy costs and percentage losses due to dimensional shrinkage.

The compositions studied were: 100-0%, 10-90%, 20-80%, 30-70% (bentonite and metakaolin, respectively). Twelve spherical specimens were formed for each composition, which were subjected to drying for 24 hours of air exposure, drying at 110 ° C for 24 hours and burning at 950 ° C for 6 hours. The specimens were submitted to mass loss, volumetric shrinkage, apparent porosity, compression and SEM tests.

Increased maximum strength and strength limit were found in compositions with lower percentage of metakaolin in the formulation, and for a ratio with greater balance between bentonite and metakaolin the densification process is optimized, reducing porosity percentages.

**Keywords:** White ceramics, bentonite, metakaolin, sintering.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, amigos, professores, profissionais e colegas do ramo da engenharia de materiais e metalurgia que me apoiaram e incentivaram até o último momento.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeira e primordialmente, aos meus pais, meu irmão, avós, tios e tias, primos e primas, por todo o apoio, carinho, incentivo e suporte que foram essenciais para minha caminhada até aqui.

Agradeço também ao meu professor orientador, Francisco Rolando Valenzuela Diaz, e à Escola Politécnica da USP pela oportunidade de aprender, crescer e ensinar em conjunto com outras pessoas maravilhosas que fazem valer o despertador de antes do sol nascer.

Meu muito obrigado aos meus amigos, de coração e de segunda casa, que foi o Centro Moraes Rêgo durante estes anos de minha estadia na Poli, onde aprendi a respeitar, cuidar, crescer, desenvolver e zelar por um bem comum.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático da microestrutura das argilas .....	4
Figura 2 - Desenho Esquemático da microestrutura das argilas.....	5
Figura 3 - Microestrutura da argila no processo de secagem.....	6
Figura 4 - Amostras da Mistura A (110° e 950°).....	14
Figura 5 - Amostras da Mistura B (110° e 950°).....	15
Figura 6 - Amostras da Mistura C (110° e 950°) .....	15
Figura 7 - Amostras da Mistura D (110° e 950°) .....	16
Figura 8 - Correlação entre % Metacaulim e Força Máxima (output do R) .....	21
Figura 9 - Regressão Linear % Metacaulim e Força Máxima (output do R) .....	22
Figura 10 - Correlação entre % Metacaulim e Limite de Resistência (output do R) ..	22
Figura 11 - Regressão Linear entre % Metacaulim e Limite de Resistência (output do R) .....	23
Figura 12 - Micrografia da mistura B (1 mm) .....	24
Figura 13 - Micrografia da mistura B (50 nm) .....	25
Figura 14 - Micrografia da mistura B (30 nm) .....	25
Figura 15 - Micrografia da mistura C (1 mm).....	26
Figura 16 - Micrografia da mistura C (50 nm).....	27
Figura 17 - Micrografia da mistura C (30 nm).....	27
Figura 18 - Micrografia da mistura D (1 mm).....	28
Figura 19 - Micrografia da mistura D (50 nm).....	28
Figura 20 - Micrografia da mistura D (30 nm).....	29
Figura 21 - Script do R para a variável Força Máxima .....	32
Figura 22 - Script do R para a variável Limite de Resistência .....	32
Figura 23 - Script do R para a variável Retração Volumétrica.....	33

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Composição das misturas utilizadas no trabalho .....	12
Tabela 2 - Perda de Massa .....	17
Tabela 3 - Retração Volumétrica.....	18
Tabela 4 - Porosidade .....	19
Tabela 5 - Limite de Resistência .....	20

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Propriedades dos materiais cerâmicos .....	2
2.1.1. A Natureza dos materiais cerâmicos .....	2
2.1.2. Materiais cerâmicos cristalinos.....	3
2.1.3. Estrutura dos Silicatos .....	3
2.2. Produtos cerâmicos: tratamentos térmicos .....	5
2.2.1. Secagem .....	5
2.2.2. Distribuição do líquido .....	6
2.2.3. Movimentação dos líquidos .....	7
2.2.4. Alterações dimensionais.....	7
2.2.5. Queima (Sinterização) .....	8
2.2.6. Propriedades após queima.....	9
2.3. Caulins e Argilas para cerâmica branca.....	10
2.3.1. Caulim .....	10
2.3.2. Argilas Plásticas ( <i>ball-clays</i> ).....	10
2.3.3. “Filitos Cerâmicos” e “Materiais Fundentes” .....	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	12
3.1. Preparação das Amostras .....	12
3.2. Ensaios de Caracterização.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	17
4.1. Perda de Massa.....	17
4.2. Retração Volumétrica .....	18
4.3. Porosidade.....	19
4.4. Ensaio de Compressão.....	20

4.4.1	Força Máxima .....	21
4.4.2	Limite de Resistência.....	22
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	24
5.	CONCLUSÕES.....	30
	REFERÊNCIAS .....	31
	APÊNDICES .....	32

## 1. INTRODUÇÃO

A cerâmica é um campo da ciência dos materiais que compreende, segundo definição da *American Ceramic Society*, todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuados os metais e suas ligas, que ficam utilizáveis geralmente pelo tratamento em temperaturas elevadas. A tecnologia cerâmica está naturalmente relacionada com praticamente todos os campos da engenharia.

São denominadas “cerâmicas brancas” produtos obtidos através de argilas quase isentas de óxido de ferro, apresentando cor branca, rósea ou creme claro. Esses produtos são amplamente utilizados mundialmente, majoritariamente como material sanitário e louça doméstica (PÉRSIO SANTOS, 1975).

O processo de sinterização das cerâmicas, o qual confere as propriedades mecânicas finais dos produtos, exige altos custos energéticos, dado que as peças são queimadas em faixas de temperatura entre 1100°C e 1300°C. Além disso, o percentual de perdas é significante durante a queima, a massa cerâmica sofre retração devido a perda de água causar muitas vezes trincas e defeitos nas peças.

Espera-se que a composição de massa cerâmica estudada neste trabalho reduza a temperatura necessária para sinterização de cerâmicas brancas, reduzindo o custo energético, assim como reduzir a retração sofrida pelas peças durante o processo, diminuindo assim os percentuais de perda.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Propriedades dos materiais cerâmicos

#### 2.1.1. A Natureza dos materiais cerâmicos

A engenharia emprega materiais cerâmicos em diversos campos de produção e projeto. Exemplos mais comuns de materiais cerâmicos incluem vidros, materiais dielétricos, magnéticos, abrasivos, refratários e cerâmicas brancas.

Para examinar os componentes desses materiais deve-se lembrar que os elementos da tabela periódica são divididos em duas categorias: metálicos e não-metálicos. Os átomos metálicos caracterizam-se por perder com facilidade seus elétrons de valência, tornando-se íon positivos. Os átomos não metálicos, pelo contrário, retêm seus elétrons da última camada mais firmemente em relação aos metálicos, aceitando e compartilhando elétrons adicionais.

Em suma, pode-se definir os materiais como materiais cerâmicos substâncias usualmente formadas por *compostos de elementos metálicos e não-metálicos*. (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

Apesar de não existir uma ligação rigorosa entre metais e as cerâmicas, é conveniente estabelecer comparações entre essas categorias de materiais.

Como uma classe, os materiais metálicos são melhores condutores térmicos e elétricos do que os cerâmicos, um fato que se deve à liberdade dos átomos de valência dos metais. Por sua vez, materiais cerâmicos têm propriedades dielétricas muito superiores às dos metais.

Os materiais cerâmicos são muito mais estáveis que os metais nos desempenhos químicos e térmicos. Tal generalização pode ser justificada com base na energia livre muito menor dos compostos cerâmicos, quando compara à das estruturas metálicas. (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

Os metais, como uma classe, apresentam resistências à tração e à compressão comparáveis, enquanto os materiais cerâmicos são normalmente muito mais resistentes à compressão do que tração. Esse contraste é consequência de diferenças

de estrutura e do efeito desta nos mecanismos de deformação plástica por cisalhamento.

### **2.1.2. Materiais cerâmicos cristalinos**

A estrutura interna de todo material cerâmico se dispõe como um arranjo coordenado de átomos, que variam desde modelos cristalinos altamente repetitivos até materiais amorfos, com coordenação somente entre átomos vizinhos. Os cristais cerâmicos, de maneira geral, são geralmente mais complexos que os cristais metálicos, pois os materiais cerâmicos são sempre compostos por elementos metálicos e não-metálicos.

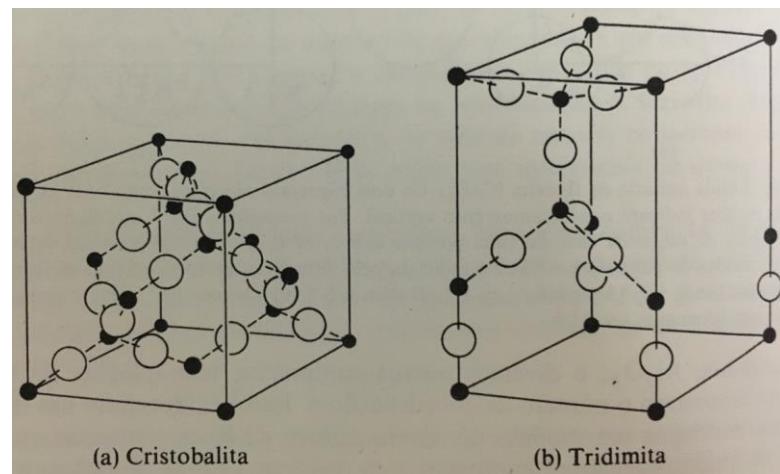
### **2.1.3. Estrutura dos Silicatos**

Embora os silicatos apresentem grande variedade de estruturas, estas possuem alguns aspectos básicos que podem ser correlacionados. Os átomos de silício são circundados, tetraédricamente, por quatro átomos de oxigênio.

Um tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  atua como um íon naqueles compostos que possuem número suficiente de átomos de metal para fornecer os elétrons necessários. Por intermédio da polimerização das unidades tetraédricas em duas dimensões, são obtidas estruturas lamelares, encontradas nas argilas de modo geral. Analogamente, estruturas espaciais resultam da polimerização nas três dimensões, quando esta produz um arranjo cristalino, encontra-se fases de sílica.

Estruturas lamelares não são limitadas aos silicatos, a brucita [  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ] possui estrutura bidimensional que se organiza de forma octaédrica. As estruturas de coordenação octaédrica são independentes das ligações primárias com as camadas adjacentes, em contraste os silicatos em camadas de coordenação tetraédrica têm exigências insatisfeitas de ligações primárias, sendo necessária a associação a outras unidades estruturais.

Figura 1 - Desenho esquemático da microestrutura das argilas

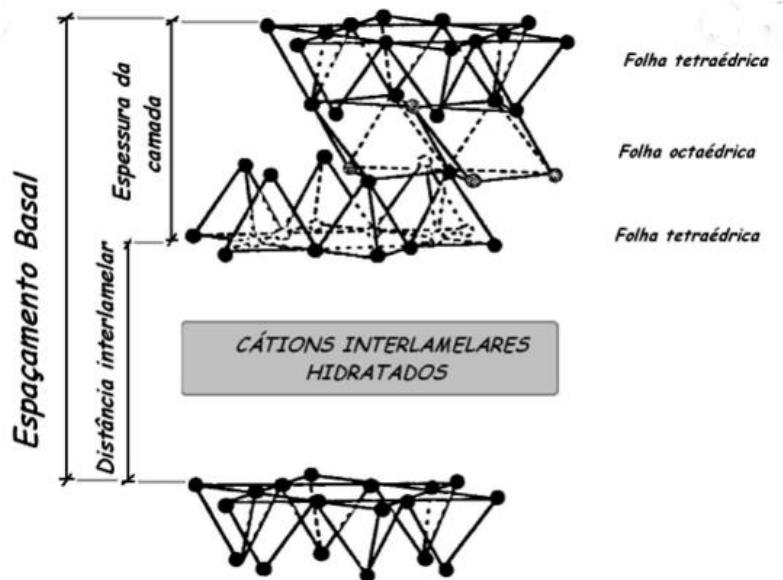


Fonte: Lawrence H. Van Vlack, 1964.

O relacionamento mais simples entre as estruturas ocorre conforme a Fonte: Lawrence H. Van Vlack, 1964.

, nas quais os átomos de oxigênio não completamente ligado da camada do silicato (tetraédrico) substituem alguns dos íons em um lado da camada octaédrica. A estrutura resultante é a da caulinita, o mais comum dos diversos argilominerais, que possui uma camada mista octaédrica-tetraédrica (argilominerais 1:1), não exigindo ligações primárias em nenhuma das suas duas superfícies planas (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964). Essa estrutura lamelar que confere às argilas hidratadas a plasticidade necessária para conformação nos processos cerâmicos.

Figura 2 - Desenho Esquemático da microestrutura



Fonte: Dalva Lúcia A. de Faria e Vera Regina L. Constantino, 2000.

## 2.2. Produtos cerâmicos: tratamentos térmicos

As temperaturas elevadas constituem importante fator na fabricação dos produtos cerâmicos. São utilizadas para a secagem prévia dos produtos já conformados, para produzir aglomeração e reduzir a porosidade, para modificar as tensões residuais e para produzir a cristalização (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

### 2.2.1. Secagem

A secagem é a etapa principal nos processos de conformação hidroplástica e colagem. Quando um produto é fabricado por prensagem, ele geralmente contém pequenas quantidades de líquido ou lubrificantes/ligantes que, embora não sejam água, devem ser eliminados.

Sendo um processo de engenharia, deve ser rápida para se tornar econômica mas, ao mesmo tempo, não deve ser tão rápida a ponto de danificar o produto com trincas ou empenamento, decorrentes das variações de volume. O processo eficiente de

secagem exige o conhecimento da distribuição do líquido no interior do produto e da cinética que rege a movimentação dos líquidos.

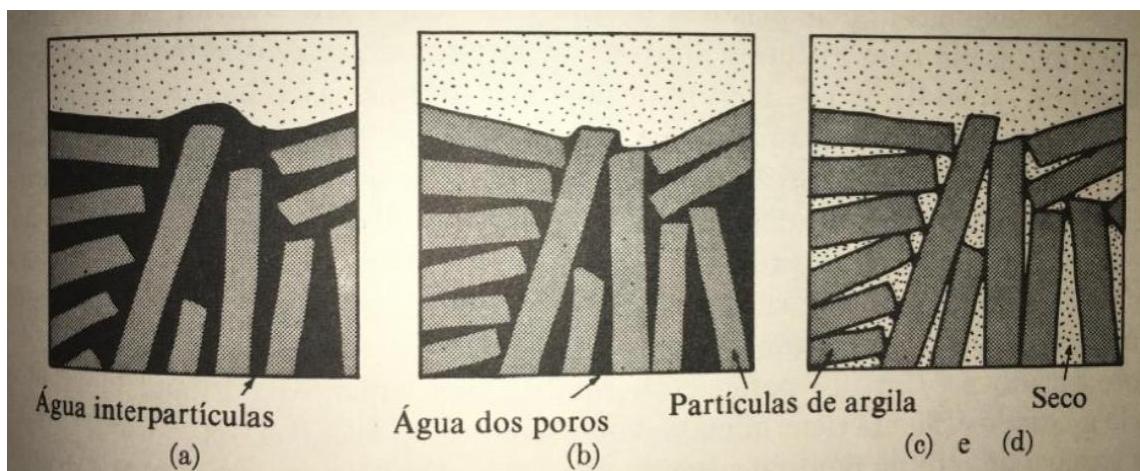
### 2.2.2. Distribuição do Líquido

A distribuição dos líquidos pode ser dividida em água de suspensão, água interpartículas ou intercamadas, água dos poros, água adsorvida e água do reticulado (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

A figura 3 mostra a água interpartículas (ou intercamadas) nos produtos fabricados com materiais que apresentam características semelhantes à das argilas. Após a remoção da água de suspensão, por filtração, decantação ou absorção pelo molde, uma quantidade considerável de água em estado relativamente livre pode permanecer entre as partículas.

Esse filme intercamadas pode ter uma espessura de cerca de 500 Å, que é comparável às dimensões coloidais de muitas matérias-primas cerâmicas. Quando a água é removida, as partículas entrecamadas movem-se uma para próximo da outra e a contração se torna realmente notável no produto formado. Durante esta etapa da secagem, a contração volumétrica é diretamente proporcional ao volume da água interpartículas que foi removida (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

Figura 3 - Microestrutura da argila no processo de secagem



Fonte: Lawrence H. Van Vlack, 1964.

A água dos poros está mostrada na figura 3b e é a água que fica nos interstícios entre as partículas após as mesmas entrarem em contato com as outras. A remoção dessa água provoca uma pequena ou quase nenhuma contração no produto.

### 2.2.3. Movimentação dos líquidos

O processo de secagem necessita de uma movimentação do líquido do interior para a superfície do produto conformado, onde ocorre a volatilização. Enquanto a secagem está limitada pela movimentação do líquido no interior do produto, a velocidade do volume de água  $dV / dt$  diminui e pode ser expressa por:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{AK(C_d - C_w)}{\eta L},$$

onde K é o coeficiente de permeabilidade, A é uma constante,  $\eta$  é a viscosidade, e Cd e Cw são atividades relacionadas com as concentrações do líquido, nas zonas de maior secagem e maior umidade, respectivamente. (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

### 2.2.4. Alterações dimensionais

As alterações lineares e volumétricas durante a secagem são importantes na conformação dos produtos. Se a contração é uniforme, o cuidado principal é estabelecer uma tolerância de contração que permitirá ao produto tomar as formas finais desejadas. Entretanto, a contração não se processa uniformemente; a superfície pode contrair-se mais rapidamente que as camadas internas, o que representa um perigo potencial de trincamento.

As tensões de tração aparecem nas zonas secadas mais rapidamente e as tensões de compressão nas zonas de maior umidade. Se tais tensões aparecem enquanto o produto ainda está plástico, pode ocorrer empenamento; também, as resistências

mecânicas nunca são excepcionalmente elevadas nas “peças cruas ou verdes”, o que é potencialmente outro motivo de ruptura. Como as trincas devido à secagem se formam na direção do gradiente mais saturado de umidade, são normalmente perpendiculares às superfícies externas; entretanto, suas direções podem variar algumas vezes, com seções transversais variáveis.

A contração pode ser reduzida pela adição de matérias primas não-coloidais. Como exemplo pode-se citar a adição de argila previamente queimadas finamente moída à uma argila não queimada. As partículas de argila queimada reduzem a quantidade de água interpartículas ou intercamadas que está retida no produto úmido.

Alguns materiais cerâmicos são utilizados somente secos, mas não sinterizados. Portanto, a principal propriedade que devemos considerar para um produto seco é a resistência mecânica, isto é, a resistência mecânica a verde, que permite ainda um manuseio antes de queima (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

#### **2.2.5. Queima (Sinterização)**

Uma etapa importante na fabricação da maioria dos produtos cerâmicos é a queima, cuja finalidade é aglomerar as partículas formando uma massa coerente pela sinterização. As operações de sinterização trazem alterações bastante significativas ao produto cerâmico: redução da área específica total, redução do volume aparente total e aumento na resistência mecânica. Embora algumas operações de sinterização não produzam mudanças de fases, é comum encontrar alterações violentas, tais como a formação de um líquido. Há vários tipos de fornos utilizados para a sinterização ou queima dos produtos cerâmicos. As duas categorias principais são: intermitentes e contínuos.

Os fornos intermitentes requerem o carregamento e o fechamento antes do aquecimento; depois, ele é resfriado e eventualmente descarregado. Esse ciclo pode durar algumas horas (para pequenas peças) ou mais de uma semana (para materiais de construção, produzidos em larga escala, tais como tijolos e ladrilhos).

No processo de queima contínuo, os produtos cerâmicos conformados e secos movem-se através do forno. Assim, como nos fornos intermitentes, os tamanhos de

escala dos fornos contínuos dependem também do tamanho e da quantidade dos produtos a serem queimados. O forno contínuo é geralmente mais complexo e mais caro que o intermitente, mas por outro lado permite grande economia operacional para produção em grande escala. Por exemplo, o ar de combustão é geralmente pré-aquecido aproveitando o calor liberado no resfriamento dos materiais já queimados. Além disso, os produtos na combustão podem ser empregados para aquecer o material que será introduzido no forno. Tal fluxo de gases em contracorrente aumenta o rendimento de consumo do combustível. Outra economia adicional pode ser obtida, no caso dos fornos-túneis, utilizando-se os mesmos carros transportadores para a secagem e para queima dos produtos; isso torna desnecessário o manuseio intermediário das peças. (LAWRENCE H. VAN VLACK, 1964).

O controle da operação de queima é, hoje, em dia, altamente automatizado. Esse controle envolve uma operação gradual de aquecimento, seguida de um tempo de “manutenção” especificado e de resfriamento adequado. Além disso, é frequentemente necessário exercer um controle sobre a natureza oxidante-redutora da atmosfera do forno. A velocidade de aquecimento dos produtos cerâmicos já secos é limitada, pois um elevado gradiente térmico no produto pode provocar trincas e deve ser evitado. Também, os constituintes de alguns produtos podem apresentar severas variações de volume durante o aquecimento (por exemplo. A transformação do quartzo de baixa temperatura para o quartzo de alta temperatura).

#### **2.2.6. Propriedades após queima**

O objetivo da sinterização ou queima é desenvolver microestruturas adequadas. A resistência mecânica de um material relaciona-se inversamente com sua porosidade e seu tamanho de grão; isto é, maior resistência é obtida quando há, simultaneamente, baixa porosidade e pequeno tamanho de grão. Como uma queima prolongada reduz a porosidade mas aumenta o tamanho de grão, é desejável limitar – tanto quanto possível – a porosidade do material, através do controle dos tamanhos das partículas. Desse modo, a porosidade é minimizada sem queima excessiva.

## 2.3. Caulins e Argilas para cerâmica branca

Três são os tipos de argila utilizadas em cerâmica branca: a) caulins; b) argilas plásticas (*ball-clays*); c) “filitos cerâmicos” e/ou “materiais fundentes” (PÉRSIO SANTOS, 1975).

### 2.3.1. Caulim

É uma argila constituída principalmente por caulinita e/ou haloisita, que queima com cores branca ou clara a 1250°C. São considerados tecnologicamente dois tipos de caulim: residuais e sedimentares.

Os caulins residuais são aqueles que são encontrados no lugar que se formaram pela ação do intemperismo. Geralmente se apresenta constituído de quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizada, de morfologia lamelar euédrica, baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a cru ou então por mistura de caulinita e haloisita, às vezes com predominância desta última, como ocorre nos caulins brasileiros (VISCONTI, 1955; SOUZA E SOUZA SANTOS, 1968, 1969, 1971).

Os caulins sedimentares são aqueles que resultaram do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas caulinísticas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. São geralmente constituídos de caulinita bem ou mal cristalizada, de granulometria fina, boa plasticidade e resistência mecânica a cru apreciável; o teor de mica e de quartzo é geralmente baixo.

### 2.3.2. Argilas Plásticas (*ball-clays*)

São argilas sedimentares, que apresentam grande plasticidade e elevada resistência mecânica a cru, facilitando o manuseio e o empilhamento no forno, além de conferir a plasticidade necessária às massas cerâmicas.

São geralmente constituídas de caulinita, ricas em matéria orgânica e ácidos húmicos, podendo também ser utilizadas como material refratário. Apresentam granulometria fina (constituídas por cerca de 80% em massa ou mais de partículas de caulinita com diâmetro equivalente inferior a 2 mícrons).

Em cerâmica branca, as *ball-clays* são de extrema importância: entrando em 25% do peso da massa cerâmica crua, deve conferir toda a plasticidade e resistência mecânica a verde e a cru, para permitir a conformação e evitar deformações durante os processos.

### **2.3.3. “Filitos Cerâmicos” e “Materiais Fundentes”**

Materiais empregados em massas cerâmicas de grês sanitário e outras de cerâmica branca como substitutos parciais da fração argilosa e do feldspato ou de outra fração fundente (calcário, dolomito), além de serem empregados em proporções diversas para aumentar a velocidade de sinterização em massas cerâmicas para louça de mesa, em ladrilhos de piso, em azulejos e em diversos tipos de materiais refratários (PERSIO SANTOS, 1975).

São geralmente friáveis, de baixa plasticidade e resistência à flexão a cru extremamente baixa. Permitem que os processos de sinterização ocorram em temperaturas reduzidas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Larg. Laboratório de Argilas do PMT/EPUSP, localizado no prédio semi-industrial da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, e nos laboratórios e hall tecnológico do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais (PMT-EPUSP).

O objetivo dos experimentos descritos nesta seção é investigar as propriedades mecânicas e morfológicas de cerâmicas brancas obtidas a partir de bentonita e metacaulim, em diferentes proporções, assim como identificar a composição ótima, se houver, para aplicações da formulação no mercado. As composições estudadas foram: 100-0%, 10-90%, 20-80%, 30-70% (bentonita e metacaulim, respectivamente). Os percentuais entre os componentes foram definidos de acordo com estudos anteriores, os quais indicavam que a composição ótima estaria localizada nessas proporções.

#### 3.1. Preparação das Amostras

Para cada uma das composições preparou-se 48 gramas, distribuídas segundo as proporções presentes na tabela 1.

*Tabela 1 – Composição das misturas utilizadas no trabalho*

Amostra	Bentonita (g)	Metacaulim (g)	Água (g)	Total (g)
Mistura A	48	0	8,2	56,2
Mistura B	4,8	43,2	20,3	68,3
Mistura C	9,6	38,4	15,7	63,7
Mistura D	14,4	33,6	13,6	61,6

As amostras de bentonita (coloração esverdeada) e metacaulim (coloração branca) foram misturadas (até que a coloração atingisse um tom de rosa) com auxílio

de almofariz e pistilo, para homogeneizar a distribuição dos componentes e suas granulometrias e garantir a consistência e uniformidade das propriedades pós-queima.

Terminada esta etapa adicionou-se água destilada em pequenas quantidades, com auxílio de um dosador em spray, até que o ponto ideal fosse atingido (similar à massa de modelar).

Após a etapa de mistura dos pós de argila, foi adicionado água destilada para formação de uma massa homogênia. A quantidade de água foi quantificada (tabela 1) para identificar a quantia necessária para a homogeneização da massa cerâmica em cada uma das composições.

Posteriormente foram conformados 12 corpos de prova esféricos para cada composição, que foram submetidos a secagem por 24 horas de exposição ao ar, secagem a 110°C por 24 horas e queima a 950°C por 6 horas.

### **3.2. Ensaios de Caracterização**

As massas e diâmetros de cada uma das esferas foram aferidas em três etapas: Após exposição ao ar, secagem e queima. Posteriormente, as amostras foram submetidas a ensaios de caracterização.

Os corpos de prova foram submetidos aos seguintes ensaios de caracterização: perda de massa, retração volumétrica, porosidade aparente, ensaio de compressão e MEV.

As amostras foram submetidas à ensaio de compressão, com célula de carga de 500kgf e velocidade de deslocamento de 5 milímetros/minuto.

As figuras 4 a 7 mostram as esferas produzidas após secagem a 110°C e queima a 950°C, respectivamente.

Figura 4 - Amostras da Mistura A (110° e 950°)



Fonte: produção própria.

Figura 5 - Amostras da Mistura B (110° e 950°)



Fonte: produção própria.

Figura 6 - Amostras da Mistura C (110° e 950°)



Fonte: produção própria.

Figura 7 - Amostras da Mistura D (110° e 950°)



Fonte: produção própria.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Perda de Massa

A perda de massa das amostras está apresentada na tabela 2, na qual os percentuais são calculados em relação à massa inicial das esferas. Observa-se que a mistura A, ao final do processo, apresentou a maior redução em relação à massa inicial (57,1%), sendo esta perda majoritariamente na etapa de secagem (60° para 110°C). Por outro lado, a amostra C apresentou a menor redução, mantendo 67,6% da sua massa inicial após a queima.

Tabela 2 - Perda de Massa

Amostra A								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	61,5%	61,6%	62,4%	61,7%	62,0%	62,4%	61,9%	0,003
110° para 950°	-	53,4%	58,3%	57,9%	57,5%	58,1%	57,1%	0,015

Amostra B								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	67,6%	67,5%	67,5%	67,9%	67,0%	67,8%	67,5%	0,002
110° para 950°	64,9%	64,7%	64,7%	65,0%	64,3%	65,0%	64,8%	0,002

Amostra C								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	70,6%	70,7%	70,5%	70,5%	70,9%	70,3%	70,6%	0,002
110° para 950°	67,6%	67,8%	65,2%	70,0%	67,8%	67,4%	67,6%	0,009

Amostra D								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	68,8%	68,6%	69,0%	69,1%	68,8%	68,7%	68,8%	0,001
110° para 950°	65,7%	65,7%	66,1%	66,2%	65,9%	65,7%	65,9%	0,002

## 4.2. Retração Volumétrica

Os diâmetros das amostras, assim como as massas, foram aferidas em três momentos distintos; após secagem a 60°C, após secagem a 110°, após a queima a 950°C.

*Tabela 3 - Retração Volumétrica*

Amostra B								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	14,1%	18,4%	22,1%	16,5%	15,5%	20,7%	17,9%	0,025
110° para 950°	13,8%	9,1%	10,2%	10,3%	11,3%	3,4%	9,7%	0,023
Amostra C								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	1,1%	3,9%	0,6%	4,0%	6,1%	4,5%	3,4%	0,017
110° para 950°	12,6%	6,8%	16,8%	4,1%	11,2%	11,2%	10,5%	0,033
Amostra D								
T (°C)	7	8	9	10	11	12	Média	Desv. Padrão
60° para 110°	5,7%	1,2%	5,2%	0,7%	0,6%	0,7%	2,3%	0,021
110° para 950°	13,5%	12,0%	9,8%	14,4%	10,7%	15,0%	12,6%	0,017

Conforme a tabela 3, a mistura B sofreu a maior contração volumétrica na etapa de secagem (17,9%) em relação às outras composições, entretanto apresentou a menor contração na etapa de queima.

Possivelmente esse resultado está ligado ao processo de calcinação do caulim (para transformar em metacaulim) e consequentemente tenha acarretado liberação de gases que tenham impedido a retração da peça esférica durante a sua queima.

Esta propriedade pode ser interessante para reduzir defeitos/trincas nos produtos cerâmicos finais, reduzindo as perdas.

Não foi possível aferir às medidas da mistura A dado que esta fraturou catastroficamente após a sinterização, conforme figura 4.

### 4.3. Porosidade

A tabela 4 apresenta a porosidade aparente obtida das amostras de cada composição. Observou-se que a porosidade é mais acentuada nas composições em que o metacaulim tem maior distribuição entre os componentes. A proporção mais equilibrada entre metacaulim e bentonita na composição da massa cerâmica favoreceu o processo de densificação, resultando em uma porosidade menor.

Tabela 4 - Porosidade

Mistura B			
Amostra	Volume Absorvido (cm <sup>3</sup> )	Diâmetro da Amostra	Porosidade
7	1,065	2,63	40,5%
8	1,188	2,82	42,1%
9	1,151	2,76	41,7%

Mistura C			
Amostra	Volume Absorvido (cm <sup>3</sup> )	Diâmetro da Amostra	Porosidade
7	0,850	2,41	35,3%
10	0,842	2,45	34,3%
11	0,858	2,35	36,5%

Mistura D			
Amostra	Volume Absorvido (cm <sup>3</sup> )	Diâmetro da Amostra	Porosidade
7	0,738	2,21	33,4%
9	0,721	2,19	33,0%
10	0,729	2,20	33,1%

Analisando os resultados obtidos concluiu-se que a mistura D apresentou o resultado mais satisfatório acerca do teor de porosidade, visto que buscamos minimizá-la. A resistência mecânica do produto está intimamente ligada ao teor de porosidade, no sentido de que quanto menor a porosidade maior será o limite de resistência do material, conforme será discutido no próximo tópico.

#### 4.4. Ensaio de Compressão

Os resultados demonstrados na tabela 5 sugerem que altos teores de metacaulim na composição da barbotina desfavorecem a resistência mecânica do produto, visto que a amostra B apresenta os menores valores de força máxima e limite de resistência em relação às demais.

*Tabela 5 - Limite de Resistência*

<b>Mistura B</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Força Maxima (N)</b>	<b>Limite de Resistência (MPa)</b>
9	641,86	2,83
10	791,41	3,49
11	727,17	3,2
12	646,76	2,85
<b>Média</b>	<b>701,8</b>	<b>3,093</b>

<b>Mistura C</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Força Maxima (N)</b>	<b>Limite de Resistência (MPa)</b>
7	1187,85	5,23
8	1094,68	4,82
10	1078,75	4,75
12	1122,88	4,95
<b>Média</b>	<b>1121,0</b>	<b>4,938</b>

<b>Mistura D</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Força Maxima (N)</b>	<b>Limite de Resistência (MPa)</b>
9	1390,11	6,12
8	1125,33	4,96
11	1195,2	5,27
10	1018,68	4,49
<b>Média</b>	<b>1182,3</b>	<b>5,210</b>

Ao que tudo indica, uma proporção equilibrada entre bentonita e metacaulim favorece o processo de densificação em cerâmicas brancas, resultando em valores de força máxima e limite de resistência superiores aos demais.

Utilizando linguagem de programação R os dados obtidos no ensaio de compressão foram submetidos a testes de correlação e regressão linear, com intuito de aproximar uma função capaz de, utilizando o percentual de metacaulim como parâmetro de entrada, prever a força máxima e limite de resistência do produto final.

#### 4.4.1 Força Máxima

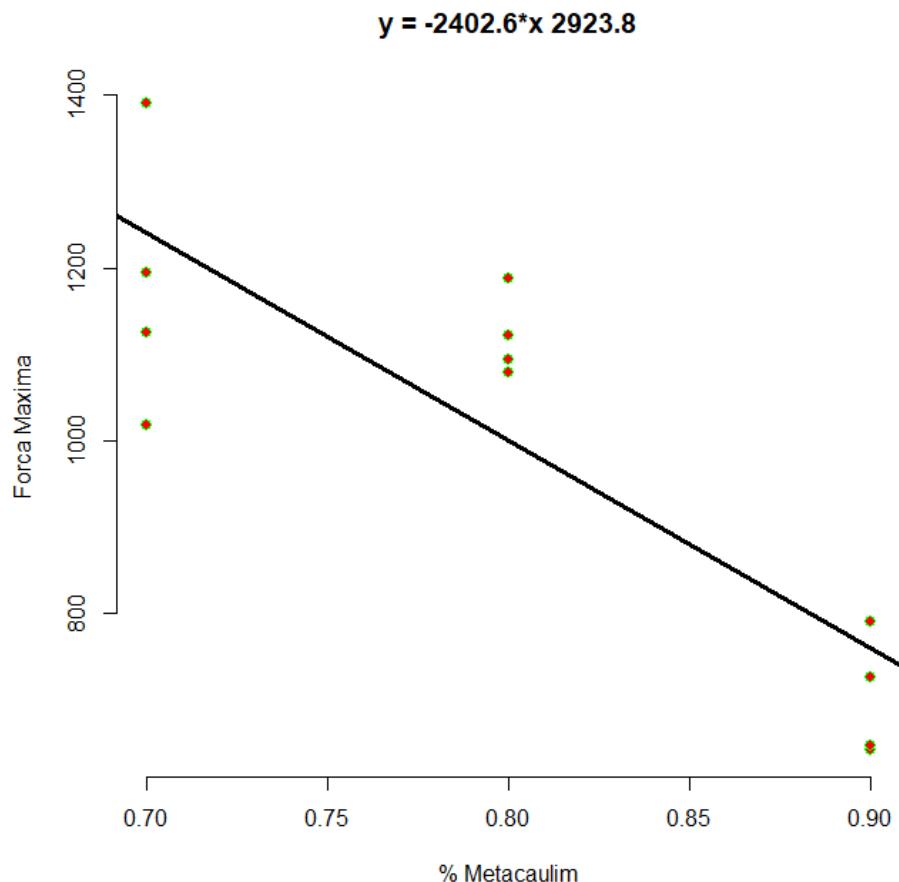
Figura 8 - Correlação entre % Metacaulim e Força Máxima (output do R)

```
t = -5.0508, df = 10, p-value = 0.0004987
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
-0.9563071 -0.5328888
sample estimates:
cor
-0.847579
```

Fonte: produção própria.

Analizando estes resultados observa-se forte correlação inversamente proporcional entre o percentual de metacaulim e a força máxima, dado que o índice de correlação vale -0,84 (conforme figura 10). Este valor resulta num coeficiente de determinação de 0,72, indicando um ajuste considerável à amostra.

Figura 9 - Regressão Linear % Metacaulim e Força Máxima (output do R)



Fonte: produção própria.

#### 4.4.2 Limite de Resistência

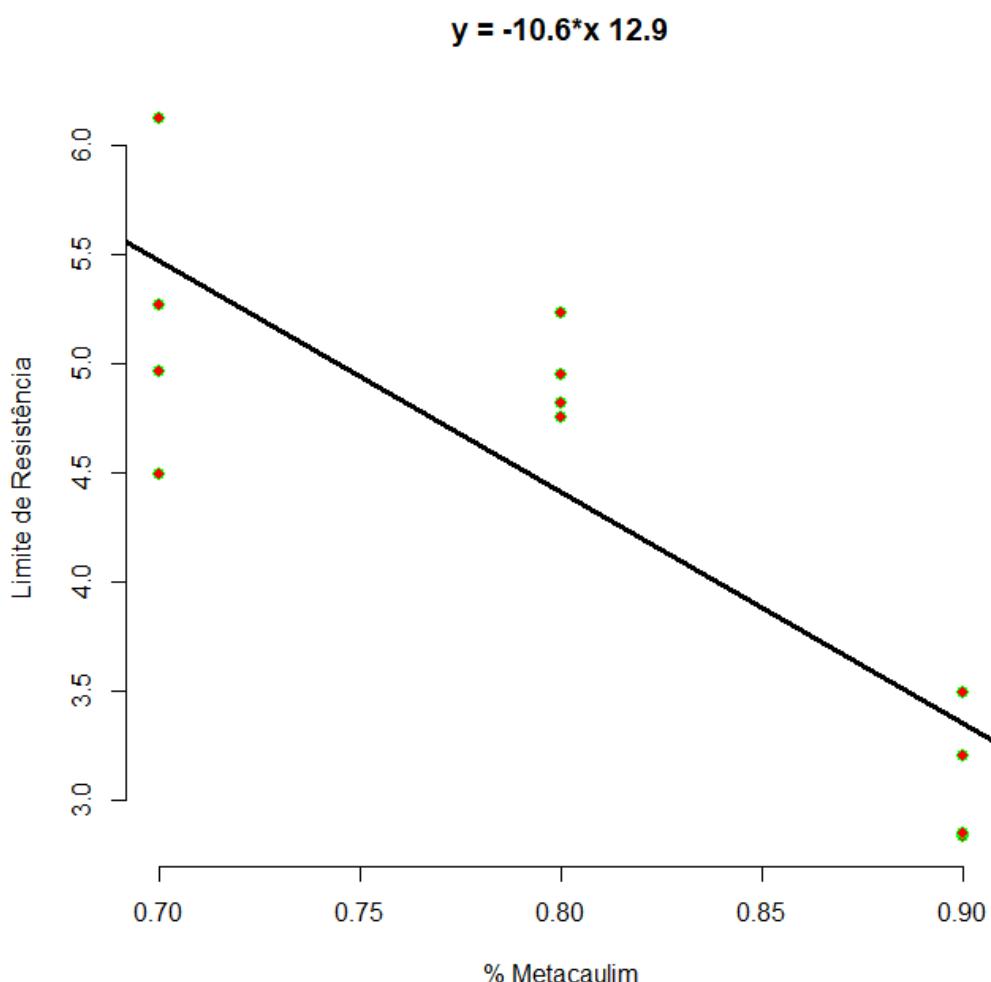
Figura 10 - Correlação entre % Metacaulim e Limite de Resistência (output do R)

```
t = -5.0668, df = 10, p-value = 0.0004871
alternative hypothesis: true correlation is not equal to 0
95 percent confidence interval:
-0.9565367 -0.5348147
sample estimates:
      cor
-0.8483358
```

Fonte: produção própria.

Análogo ao tópico acima, observa-se que existe correlação entre o percentual de metacaulim e o limite de resistência.

Figura 11 - Regressão Linear entre % Metacaulim e Limite de Resistência (output do R)



Fonte: produção própria.

Para uma melhor aproximação seria necessária uma amostra com mais elementos, também contemplando composições com teores menores que 70% de metacaulim, para investigar até que ponto a adição desse elemento é benéfica para as propriedades mecânicas do material.

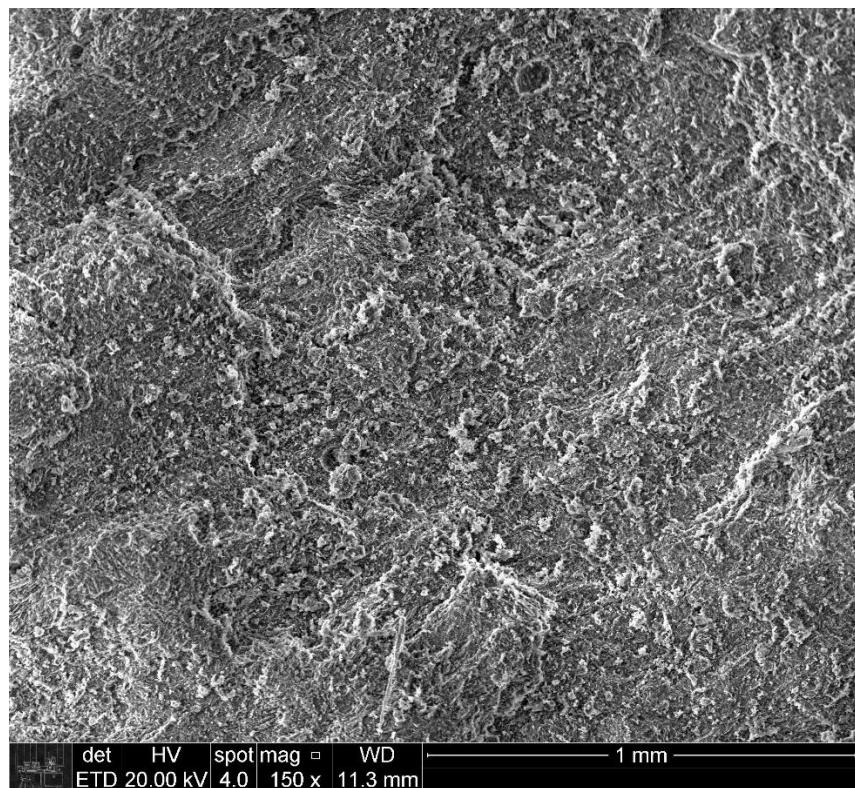
#### 4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 12 a 20 são micrografias tiradas na superfície da fratura das amostras que apresentaram melhor desempenho nos ensaios de compressão.

Em todas elas é possível identificar a estrutura lamelar característica das argilas, entretanto o espaço entre as lamelas mostra-se menor a medida que o teor de metacaulim da composição diminui. Este fato está de acordo com resultados obtidos nos ensaios anteriores, nos quais as amostras com menor teor de caulim apresentaram valores de limite de resistência mais elevados e menor índice de porosidade.

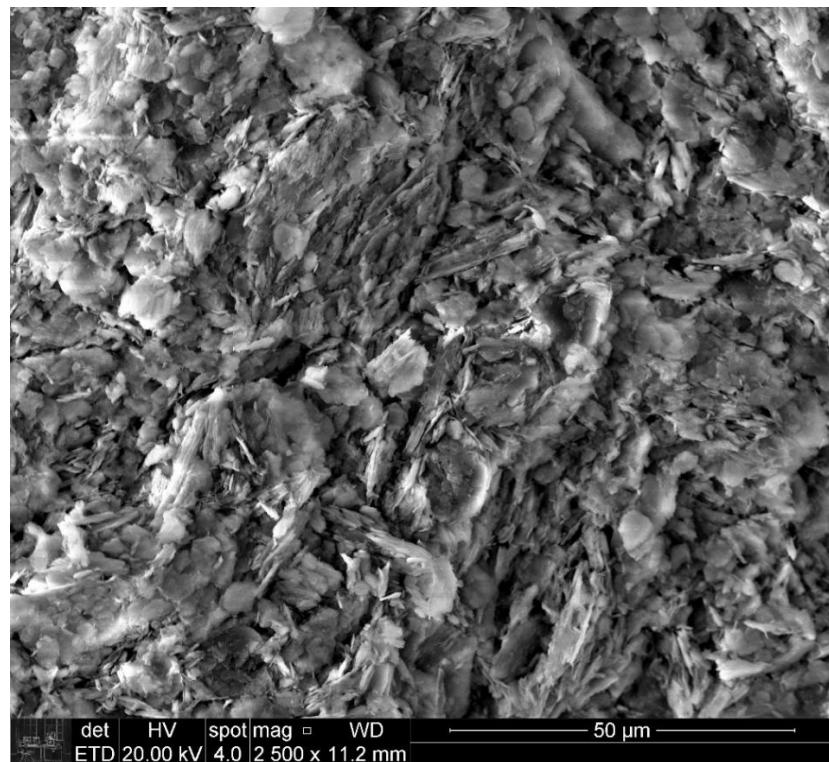
Amostra B:

Figura 12 - Micrografia da mistura B (1 mm)



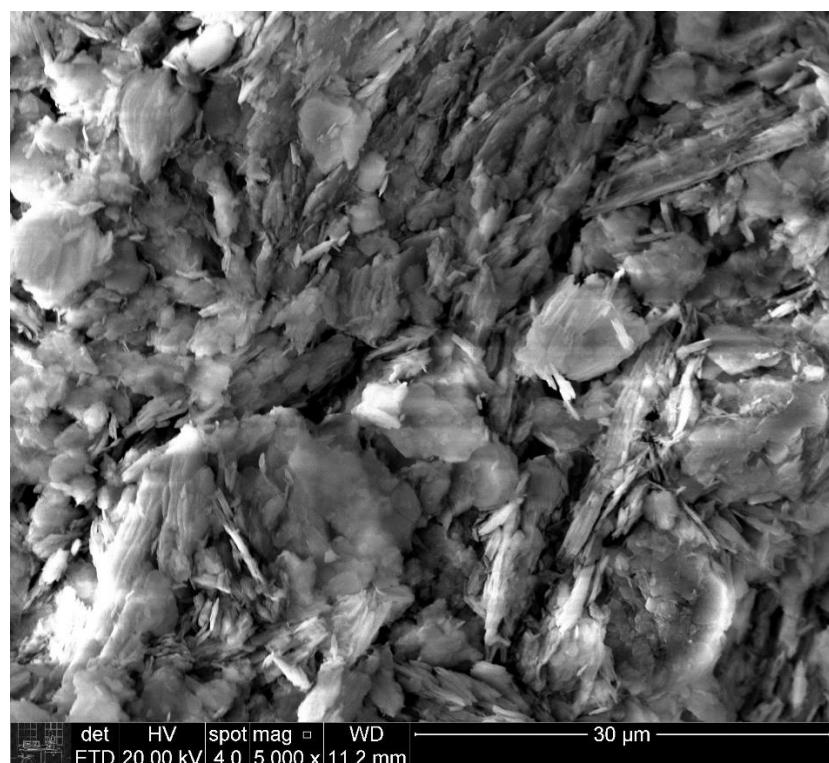
Fonte: produção própria.

Figura 13 - Micrografia da mistura B (50 nm)



Fonte: produção própria.

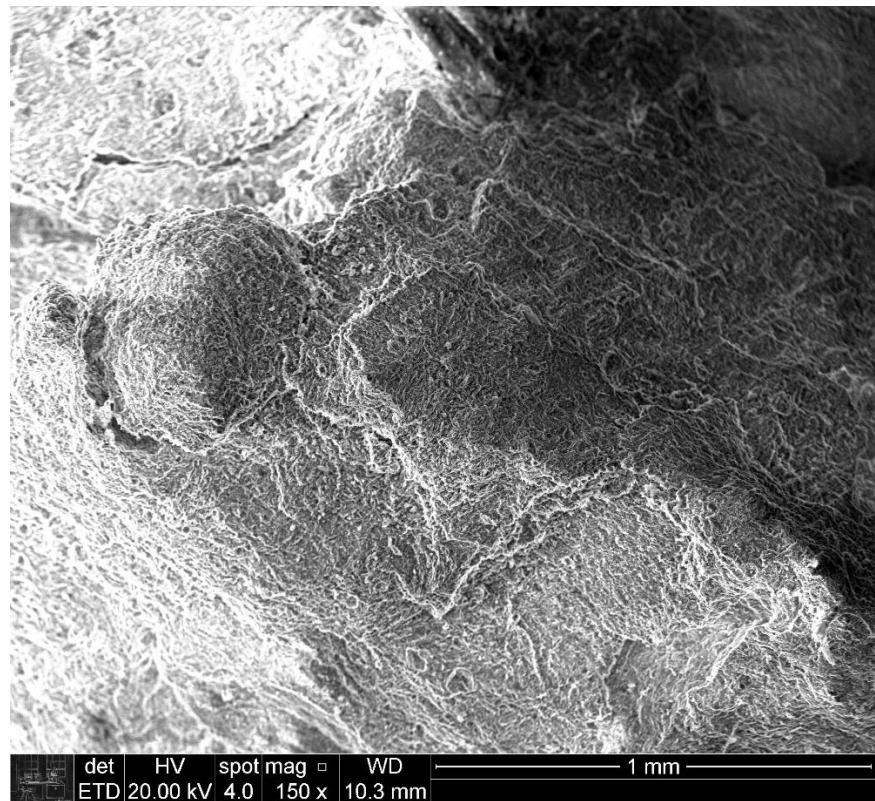
Figura 14 - Micrografia da mistura B (30 mm)



Fonte: produção própria.

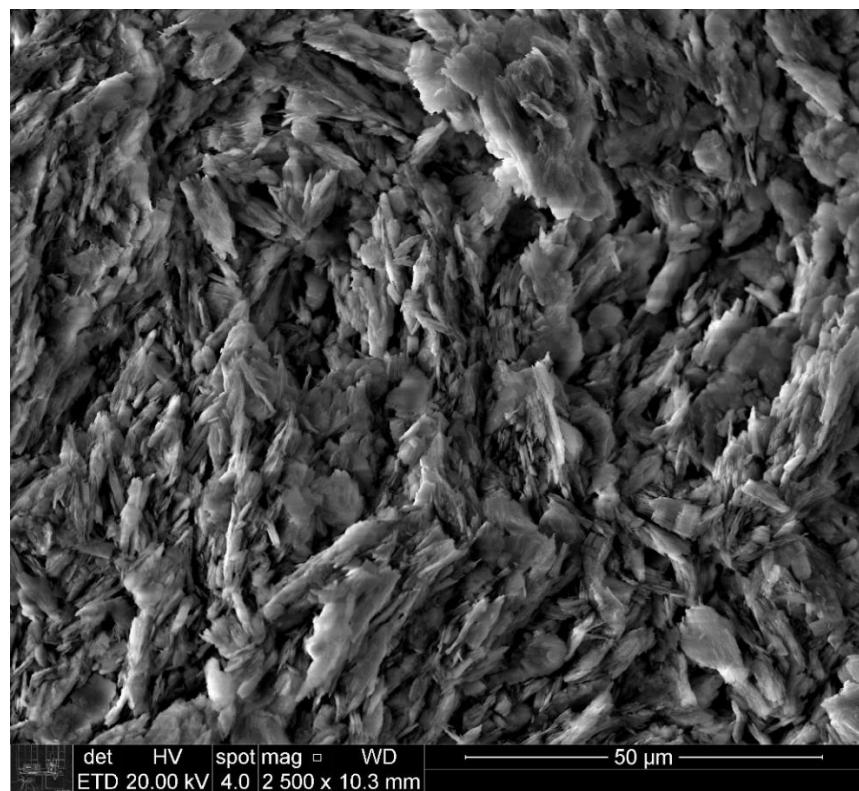
Amostra C:

Figura 15 - Micrografia da mistura C (1 mm)



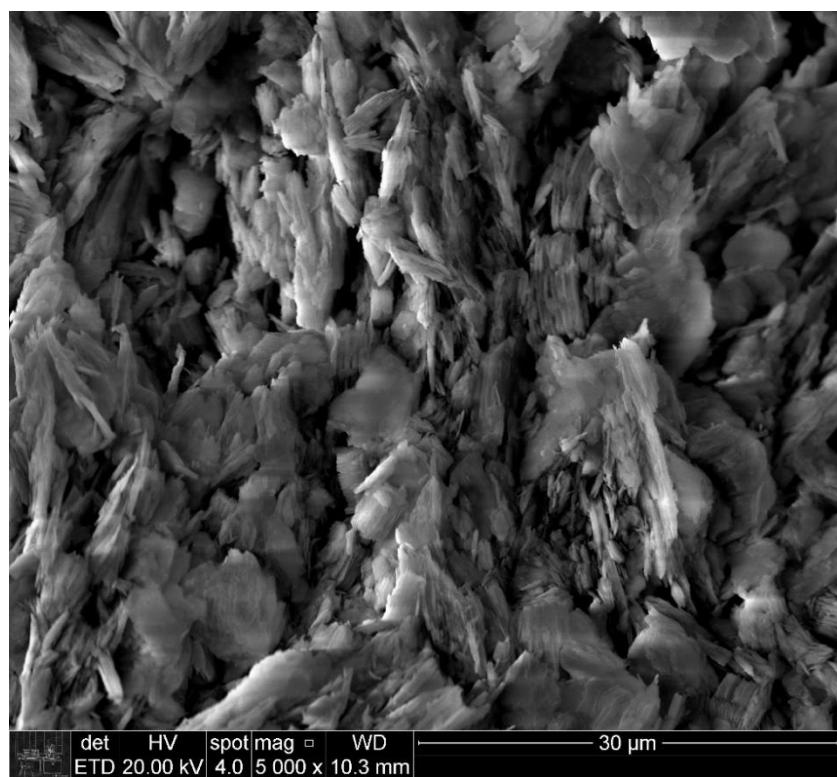
*Fonte: produção própria.*

Figura 16 - Micrografia da mistura C (50 nm)



Fonte: produção própria.

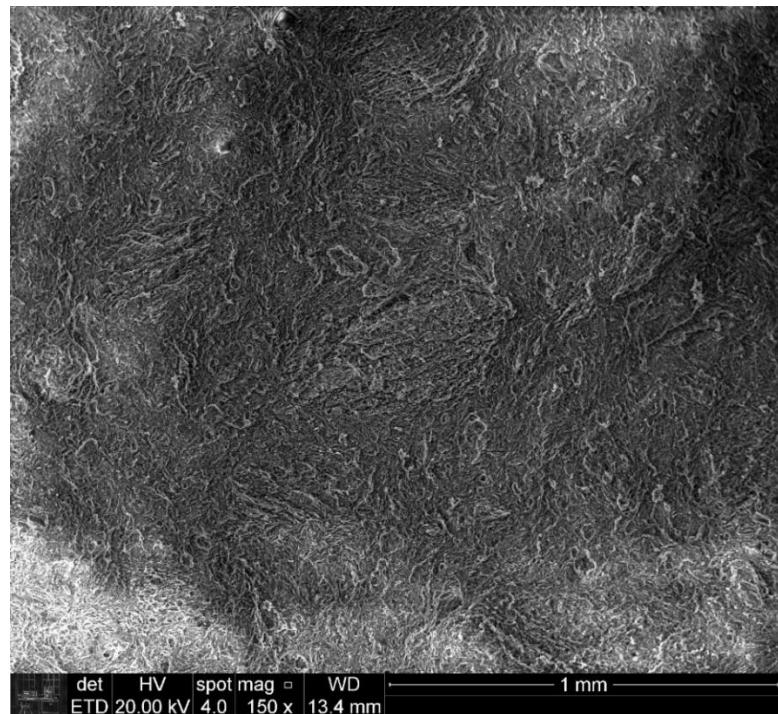
Figura 17 - Micrografia da mistura C (30 nm)



Fonte: produção própria.

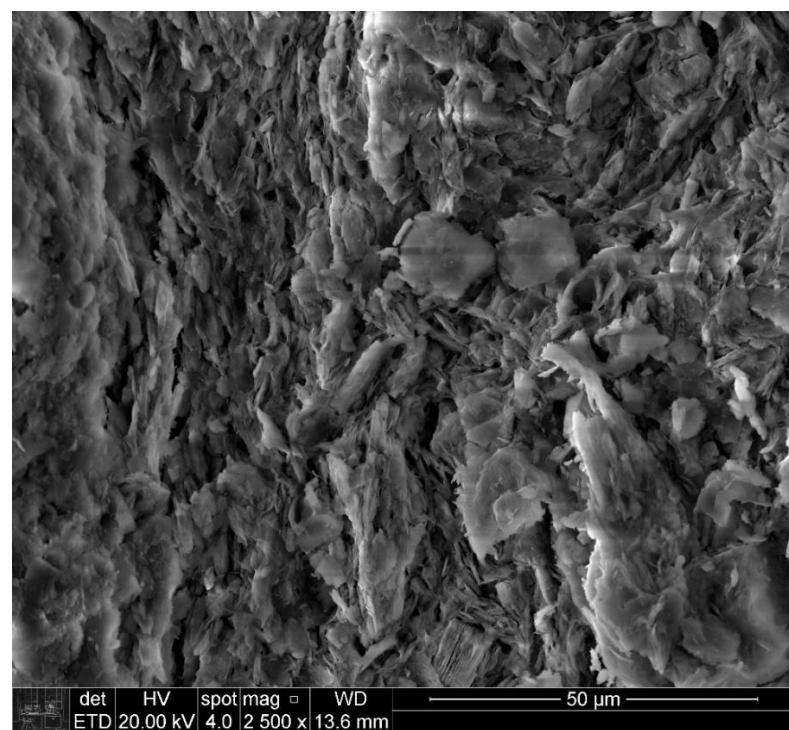
Amostra D:

Figura 18 - Micrografia da mistura D (1 mm)



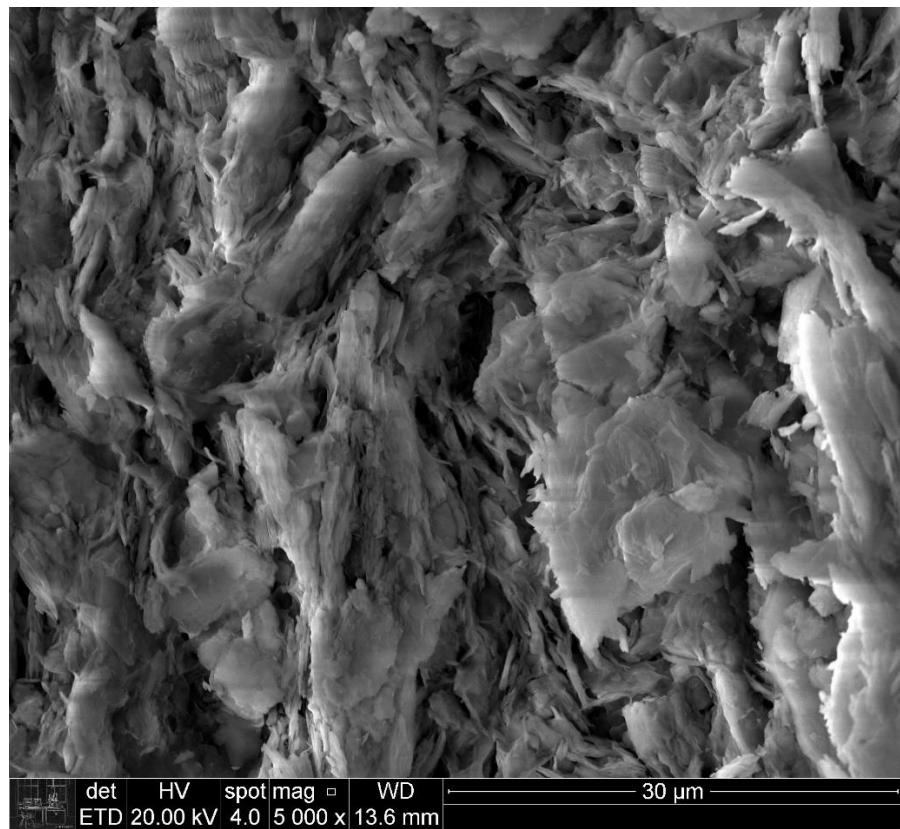
*Fonte: produção própria.*

Figura 19 - Micrografia da mistura D (50 nm)



*Fonte: produção própria.*

Figura 20 - Micrografia da mistura D (30 nm)



Fonte: produção própria.

## 5. CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado foi possível avaliar, dentro do intervalo de composições proposto, o impacto do teor de metacaulim na propriedade mecânica, morfologia e microestrutura de cerâmicas brancas.

Em relação à contração volumétrica observou-se que, quanto mais elevado o teor de metacaulim, menor será a retração dimensional da peça. Isto se dá pelo fato do metacaulim (caulinita calcinada) sofrer reações de decomposição e liberação de gases antes do processo de sinterização.

Constatou-se o aumento da força máxima e limite de resistência nas composições com menor percentual de metacaulim na formulação, observando através de análise estatística um índice de correlação de -0,84 entre os parâmetros (inversamente proporcionais). Além disso, foi possível aproximar uma reta com coeficiente de determinação igual 0,72, indicando um comportamento parcialmente linear. Entretanto, o melhor ajuste provavelmente seria obtido por uma função exponencial ou parabólica.

Analizando o teor de poros das amostras conclui-se que, para uma proporção com maior equilíbrio entre bentonita e metacaulim, o processo de densificação é otimizado, visto que as amostras da mistura D atingiram os menores percentuais de porosidade.

Observou-se nas fotos de microscopia eletrônica de varredura que o espaço livre entre as lamelas é menor nas amostras com proporção mais equilibrada entre os componentes, constatação de acordo com os resultados de porosidade obtidos.

Para continuidade do estudo é interessante analisar misturas com teores menores de metacaulim na composição, ou seja, inferiores a 70% em massa, para verificar se os efeitos benéficos na resistência mecânica e porosidade se mantém ou passam a fragilizar os produtos.

## REFERÊNCIAS

DALVA LÚCIA A. DE FARIA, VERA REGINA L. CONSTANTINO. **Argilas Saturadas com Tetra(N-metil-4-piridil)porfirina.** Instituto de Química da Universidade de São Paulo. 2000.

LAWRENCE HALL VAN VLACK. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Editora Edgard Blucher Ltda. 1973.

MAJID M. SHUKUR, FIRAS J. HMOOD, SHAHAD J. JASIM. **Preparations of porous ceramic material from waste glass and calcined kaolin using yeast as pore forming agent.** Department of ceramic & Building Materials Engineering, University of Babylon, Babil, Hilla, Iraq.

PERSIO DE SOUZA SANTOS. **Tecnologia de Argilas.** Vol. 2 Aplicações. Ed. Edgard Blucher Ltda. 1975.

## APÊNDICES

Figura 21 - Script do R para a variável Força Máxima

```
install.packages("UsingR")
library(UsingR)

# Força Máxima

limite_de_resistencia <- read.csv("limite_de_resistencia.csv" , sep=";", dec=",")

cor.test(limite_de_resistencia$perc_metakaolim,limite_de_resistencia$forca_maxima)

equation_1  <- lm(forca_maxima ~ perc_metakaolim, data = limite_de_resistencia )
coeff=coefficients(equation_1)
eq = paste0("y = ", round(coeff[2],1), "*x ", round(coeff[1],1))

plot(limite_de_resistencia$perc_metakaolim, limite_de_resistencia$forca_maxima, main = eq,
xlab = "% Metacaulim",
ylab = "Forca Maxima",
bg = "red", col = "green", cex = 1.1, pch = 21, frame = FALSE)
abline(lm(forca_maxima ~ perc_metakaolim, data = limite_de_resistencia), lwd = 3)
```

Fonte: produção própria.

Figura 22 - Script do R para a variável Limite de Resistência

```
# Limite de Resistência

cor.test(limite_de_resistencia$perc_metakaolim,limite_de_resistencia$limite_resistencia)

equation_2  <- lm(limite_resistencia ~ perc_metakaolim, data = limite_de_resistencia )
coeff=coefficients(equation_2)
eq = paste0("y = ", round(coeff[2],1), "*x ", round(coeff[1],1))

plot(limite_de_resistencia$perc_metakaolim, limite_de_resistencia$limite_resistencia, main = eq,
xlab = "% Metacaulim",
ylab = "Limite de Resistência",
bg = "red", col = "green", cex = 1.1, pch = 21, frame = FALSE)
abline(lm(limite_resistencia ~ perc_metakaolim, data = limite_de_resistencia), lwd = 3)
```

Fonte: produção própria.

Figura 23 - Script do R para a variável Retração Volumétrica

```
# Retração Volumétrica

retracao_volumetrica <- read.csv("retracao_volumetrica.csv" , sep=";", dec=",")

cor.test(retracao_volumetrica$perc_metakaolim,retracao_volumetrica$perc_retracao_volumetrica)

equation_3 <- lm(perc_retracao_volumetrica ~ perc_metakaolim, data = retracao_volumetrica )
coeff=coefficients(equation_1)
eq = paste0("y = ", round(coeff[2],1), "*x ", round(coeff[1],1))

plot(retracao_volumetrica$perc_metakaolim, retracao_volumetrica$perc_retracao_volumetrica, main = eq,
xlab = "% Metacaulim",
ylab = "% Retração Volumétrica",
bg = "red", col = "green", cex = 1.1, pch = 21, frame = FALSE)
abline(lm(perc_retracao_volumetrica ~ perc_metakaolim, data = retracao_volumetrica), lwd = 3)
```

Fonte: produção própria.