

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

COCHIRAN PEREIRA DOS SANTOS

ESTUDO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

SÃO CRISTÓVÃO – SE JULHO DE 2016

COCHIRAN PEREIRA DOS SANTOS

ESTUDO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Tese apresentada ao Programa de Pósgraduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO – SE JULHO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Cochiran Pereira dos Estudo de variáveis de processo e da cinética de sinterização de materiais utilizados na produção de revestimentos cerâmicos / Cochiran Pereira dos Santos; orientador Zélia Soares Macedo. - São Cristóvão, 2016. 100 f. : il.
Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Sergipe, 2016.
1. Argila. 2. Revestimento Cerâmico. 3. Material cerâmico. 4. Sinterização. I. Macedo, Zélia Soares, orient. II. Título.

CDU 666.32

"ESTUDO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS"

Cochiran Pereira dos Santos

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Zelia Maredo Profa. Dra. Zélia Soares Macedo Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas Profa. Dra. Ângela Teresa Costa Sales

Prof. Dra. Euler Araújo dos Santos

essoa Betânio Oliveira Profa, Dra, Rosane Mar

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL Julho/2016

"Por maior que seja a caminhada, sempre haverá o primeiro passo". (*Provérbio chinês*)

DEDICATÓRIA

A Deus, fonte única e responsável pelo dom da vida. Ao meu amado filho Lucas Francisco, que me ilumina, alegra e me ajuda a entender melhor o sentido da vida. Minha querida esposa, Adriana, sempre presente e leal. Te amo. Aos meus queridos e amados pais, Maria e Hunaldo (in memorian), agradeço eternamente pelos ensinamentos e exemplos de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Sergipe, através do Departamento de Física, por ter me dado a oportunidade de realizar um sonho e acreditar em meu crescimento profissional.

À minha orientadora Zélia Soares Macedo, sempre exigente, atenta, prestativa e amiga.

A todos do P^2CEM , professores, aos técnicos Ednaldo, Kaká, Márcio e alunos, em especial a Herbet, um amigo de todas as horas.

Pelos amigos do DFI, professores, técnicos e tantos outros ao longo desses 22 anos.

Aos amigos de muitos anos e parceiros em diversos projetos: Antônio José, Francisco, Bento, João Severo, Jorge, Silvio, José Resende, Augusto César, João Pereira, José Carlos, Marcos Chagas, Jomar, Romel, Vágner, Wilson.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Civil pelos esclarecimentos quando se fizeram necessários.

A empresa Escurial (Cerâmica Sergipe S.A.), especialmente seu diretor Celso Hiroshi Hayasi, Antônio e os técnicos do laboratório, meu muito obrigado.

Aos padres Genivaldo Garcia e João Santos, sempre ao meu lado nos melhores momentos de minha vida, assim como nos mais difíceis.

Como não falar em Deus e no corpo médico, enfermeiros e técnicos da UTI do Hospital Primavera, sem eles eu não estaria escrevendo esse capítulo.

Todos meus parentes e amigos.

Meus sinceros agradecimentos.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO E DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Cochiran Pereira dos Santos

Julho / 2016

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho tem como objetivo um estudo fundamentado na caracterização física, químico-mineralógica e microestrutural de quatro matérias-primas argilosas do estado de Sergipe, sendo três nunca estudadas anteriormente, e avaliar suas potencialidades para aplicação na produção de revestimentos cerâmicos. Analisou-se a influência das variáveis de processo granulometria, prensagem, formulação da mistura cerâmica, taxa de aquecimento e temperatura máxima de queima sobre a densificação do material. Para isso, as argilas foram caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, análises termogravimétrica e térmica diferencial, distribuição de tamanho de partículas, dilatometria, limites de Atterberg, absorção de água, módulo de ruptura à flexão e retração linear de queima. Foram detectadas concentrações de calcita entre 1,1 e 13,7%, a depender da origem da matéria-prima. Esta informação é determinante para ajustes no ciclo de queima e previsão da energia mínima para que a sinterização ocorra. A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura e através dos resultados foi possível confirmar a correlação entre a formação de fase líquida e a redução de porosidade nos corpos cerâmicos sinterizados a 1150 °C. As energias de ativação determinadas no estágio final de sinterização mostraram que, à medida que se diminui o teor de carbonato de cálcio combinado com o aumento do teor de materiais fundentes, a sinterização ocorre em temperaturas mais baixas, resultando em menores gastos energéticos no processo de produção.

Palavras Chaves: argila; caracterização; revestimento; sinterização; produção.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

VARIABLE STUDY PROCESS AND MATERIALS SINTERING KINETICS USED IN CERAMIC COATINGS PRODUCTION

Cochiran Pereira dos Santos July / 2016

Advisor: Prof^a. Dr^a. Zélia Soares Macedo

Department: Materials Science and Engineering

This study aims a reasoned study on the physical, chemical, mineralogical and microstructural characterization of four clay raw materials of the state of Sergipe, three of them never previously studied and evaluates its potential for use in the production of ceramic tiles. We analyzed the influence of process variables granulometry, pressing, ceramic formulation, heating rate and maximum firing temperature for the densification of the material. For this, the clays were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, particle size distribution, dilatometry, Atterberg limits, water absorption, modulus of rupture in bending and linear firing shrinkage. Calcite concentrations were detected between 1.1 and 13.7%, depending on the origin of the raw material. This information is crucial for adjustments in the firing cycle and predicts the minimum energy for the sintering occurs. The microstructure was investigated by scanning electron microscopy and from the results it was possible to confirm the correlation between the liquid phase formation and porosity reduction in the ceramic bodies sintered at 1150 °C. The determined activation energy in final sintering stage showed that, as it decreases the calcium carbonate content combined with the increase of flux material content, the sintering occurs at lower temperatures, resulting in lower energy costs in the process of production.

Key words: clay; characterization; coating; sintering; production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da caulinita7
Figura 2: Estrutura das micas
Figura 3: Estrutura da montmorilonita8
Figura 4: Processos de produção de revestimentos cerâmicos classificados de acordo
com a preparação da massa13
Figura 5: Diagrama de gresificação de um revestimento cerâmico do tipo BIIb15
Figura 6: Mapa do estado de Sergipe - Brasil com a localização dos depósitos de onde
foram extraídas as matérias-primas estudadas20
Figura 7: Absorção de água das peças sinterizadas em função da granulometria das
matérias-primas
Figura 8: Absorção de água das peças sinterizadas em função da granulometria das
matérias-primas segundo a ABNT, com seus respectivos intervalos de confiança32
Figura 9: Módulo de resistência à flexão das peças sinterizadas em função da
granulometria das matérias-primas
Figura 10: Módulo de ruptura à flexão das peças sinterizadas em função da
granulometria das matérias-primas, com seus respectivos intervalos de confiança33
Figura 11: Densidade aparente em função da pressão de compactação das matérias-
primas mostrando o perfil de comportamento das amostras
Figura 12: Densidade aparente máxima em função da granulometria das matérias-
primas estudadas
Figura 13: Densidade final dos corpos de prova sinterizados a 1130 °C por 23 min em
função da pressão de compactação
Figura 14: Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas realizada por
difração de luz laser40
Figura 15: Diagramas de gresificação com as grandezas físicas absorção de água e
retração linear em função da temperatura de sinterização de C1 e C243
Figura 16: Diagramas de gresificação com as grandezas físicas absorção de água e
retração linear em função da temperatura de sinterização de C3 e C444
Figura 17: Diagrama ternário do sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O+Na ₂ O+CaO+Fe ₂ O ₃ +MgO,
obtido através das medidas de fluorescência de raios X47
Figura 18: Padrões de difração de raios X das matérias-primas e seus respectivos
minerais de acordo com o banco de dados da ICSD48

Figura 19: Padrões de difração de raios X da amostra C3 seca e glicolada mostrando o
deslocamento do pico da montmorilonita na amostra glicolada50
Figura 20: Padrões de difração de raios X das matérias-primas após tratamento térmico
a 550 °C
Figura 21: Padrões de difração de raios X das matérias-primas sinterizadas a 1100 °C.52
Figura 22: Padrões de difração de raios X das matérias-primas sinterizadas a 1150 °C. 53
Figura 23: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das matérias-primas54
Figura 24: Curva termogravimétrica e sua primeira derivada (TG/DTG) das matérias-
primas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min56
Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) das matérias-primas sob taxa de
aquecimento de 10 °C/min57
Figura 26: Curvas de termogravimetria (TG) e sua primeira derivada (DTG) da amostra
C4 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min58
Figura 27: Curvas da primeira derivada das análises de termogravimetria (DTG) das
amostras C1, C2 e C3 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min59
Figura 28: Curvas dilatométricas das matérias-primas realizadas a taxa de aquecimento
de 10 °C/min60
Figura 29: Corpos sinterizados à temperatura de 1150 °C, em que se observa a
deformação piroplástica da amostra C261
Figura 30: Densidade como uma função da temperatura de sinterização, calculada a
partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria62
Figura 31(A): Micrografias da superfície de fratura das matérias-primas C1 e C2
sinterizadas a 1150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min63
Figura 31(B): Micrografias da superfície de fratura das matérias-primas C3 e C4
sinterizadas a 1150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min64
Figura 32: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento contra o recíproco da
temperatura absoluta e o ajuste linear de C165
Figura 33: Gráfico de Arrhenius e o ajuste linear para C1 na região linear das curvas de
dilatometria na etapa final de sinterização67
Figura 34: Densidades previstas dos corpos verdes e sinterizados da mistura cerâmica
M1 com base na dependência linear dos materiais precursores69
Figura 35: Valores experimentais de densidade dos corpos verdes e sinterizados a 1130
°C da mistura cerâmica M1 em função da proporção dos materiais precursores70

Figura 36: Valores experimentais e previstos de densidade dos corpos sinterizados das
misturas cerâmicas M2, M3, M4, M5 e M671
Figura 37(A): Curvas de absorção de água e retração linear da mistura cerâmica M1 em
função da proporção dos materiais precursores72
Figura 37(B e C): Curvas de absorção de água e retração linear das misturas cerâmicas
M4 e M5 em função da proporção dos materiais precursores73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos argilominerais de acordo com o tipo de folha de silicato6
Tabela 2: Especificação dos revestimentos cerâmicos quanto ao método de fabricação e
grupo de absorção de água11
Tabela 3: Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo o grau de absorção de
água e correspondentes possibilidades de aplicações residenciais11
Tabela 4: Grupos de absorção classificados de acordo com os valores de absorção de
água e do módulo de resistência à flexão para placas prensadas12
Tabela 5: Nomenclatura e proporções utilizadas nas misturas cerâmicas
Tabela 6: Padrão de abertura de peneiras segundo a Associação Brasileira de Normas
Técnicas
Tabela 7: Valores de absorção de água e módulo de resistência à flexão das matérias-
primas sinterizadas em função das diferentes granulometrias30
Tabela 8: Valores de densidade aparente dos corpos a verde e densidade final dos
corpos queimados na linha de produção da empresa
Tabela 9: Distribuição do tamanho, diâmetro médio das partículas e limites de Atterberg
das matérias-primas41
Tabela 10: Composições químicas das matérias-primas determinadas por fluorescência
de raios X46
Tabela 11: Percentuais de CaO, Na2O e K2O nas matérias-primas estudadas,
determinados por medidas de FRX48
Tabela 12: Composições mineralógicas das matérias-primas determinadas por difração
de raios X51
Tabela 13: Valores percentuais de matéria orgânica nas matérias-primas segundo a
norma NBR 13600/1996 e por ensaio de termogravimetria55
Tabela 14: Perdas de massa determinadas por medidas de termogravimetria das
matérias-primas em determinados intervalos de temperatura57
Tabela 15: Parâmetros cinéticos das matérias-primas determinados pelo método de
Ozawa/Flynn/Wall com base na norma ASTM E1641-1366
Tabela 16: Energias de ativação das matérias-primas determinadas por Arrhenius nos
intervalos de temperatura indicados

LISTA DE SIGLAS

AA Absorção de água ABCERAM Associação Brasileira de Cerâmica ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas **ABS** Absorção ANFACER Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica **ANOVA** Analysis of Variance **ASTM** American Society for Testing Materials BIIb Grupo de absorção de água BIII Grupo de absorção de água CMNano-UFS Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe DRX Difração de raios-X **DTA** Análise térmica diferencial DTG Primeira derivada da curva de termogravimetria FRX Fluorescência de raios-X FTIR Espectroscopia vibracional na região do infravermelho **ICSD** Inorganic Crystal Structure Database **IP** Índice de plasticidade **ISO** International Organization for Standardization JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards LL Limite de Liquidez LP Limite de plasticidade MEV Microscópio Eletrônico de Varredura MO Matéria orgânica M_q Massa queimada MRF_q Módulo de ruptura à flexão do corpo queimado M_s Massa seca **NBR** Norma brasileira PEI Porcelain Enamel Institute: classificação da resistência à abrasão da superfície R_L Retração linear TG Termogravimetria T_q Temperatura de queima

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Argila	4
3.1.1 Argilominerais	5
3.1.2 Principais grupos de argilominerais	6
3.1.2.1 Grupo do caulim	6
3.1.2.2 Grupo da Ilita-mica	7
3.1.2.3 Grupo da Esmectita	8
3.1.3 Minerais acessórios	9
3.1.3.1 Quartzo	9
3.1.3.2 Calcita	9
3.1.3.3 Feldspato	10
3.1.3.4 Hematita	10
3.2 Classificação de revestimentos cerâmicos	10
3.3 Processos de produção	12
3.4 Formulação das misturas cerâmicas	14
3.4.1 Curva de gresificação	15
3.5 A queima cerâmica	16
3.6 Parâmetros cinéticos relacionados ao processo de queima	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1. Matérias-primas	20
4.1.1 Caracterização das matérias-primas	21
4.2 Variação da granulometria e da prensagem dos corpos	24
4.3 Análise da microestrutura dos corpos sinterizados	25
4.4 Determinação dos parâmetros cinéticos	25
4.5 Misturas cerâmicas	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Variação da granulometria das matérias-primas	29
	xiv

5.2 Dependência da densidade com a granulometria e pressão de compactação34
5.3 Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas
5.4 Limites de Atterberg das matérias-primas40
5.5 Diagrama de gresificação das matérias-primas41
5.6 Composições químicas das matérias-primas (FRX)45
5.7 Análises mineralógicas das matérias-primas (DRX)48
5.8 Análise da evolução das fases cristalinas durante a queima51
5.9 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de
Fourier (FTIR) das matérias-primas53
5.10 Determinação da matéria orgânica nas matérias-primas54
5.11 Análises térmicas TG/DTG e DTA das matérias-primas55
5.12 Decomposição térmica do carbonato de cálcio a diferentes taxas de aquecimento 58
5.13 Análises dilatométricas das matérias-primas60
5.14 Evolução da densidade das matérias-primas em função da temperatura de
sinterização61
5.15 Análise da microestrutura dos corpos sinterizados
5.16 Determinação dos parâmetros cinéticos das matérias-primas65
5.17 Misturas cerâmicas
5.18 Valores de densidade dos corpos verdes e sinterizados das misturas cerâmicas69
5.19 Curvas de gresificação das misturas cerâmicas71
6 CONCLUSÕES
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS75

1. INTRODUÇÃO

A indústria de revestimentos cerâmicos tem tido um enorme crescimento nos últimos anos no Brasil, colocando o país em segundo lugar no ranking mundial como produtor e consumidor (BOSCHI, 2014). O Estado de Sergipe, com uma produção média de mais de dois milhões de metros quadrados por mês, vem buscando se enquadrar nesse processo, enfrentando atualmente o desafio de alcançar padrões aceitáveis de qualidade em um mercado altamente competitivo.

As matérias-primas utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos por via seca são predominantemente argilas que são constituídas pelos argilominerais ilita, caulinita, montmorilonita e ainda outros minerais que podem estar associados, como quartzo, calcita, hematita e feldspatos que se misturaram durante o processo de formação geológica (CORNELL, 1997, ANFACER, 2015). As argilas devem apresentar plasticidade suficiente para conferir resistência mecânica na conformação por prensagem, de modo a garantir a integridade da peça no trajeto entre a prensa e o forno.

O feldspato contido nas argilas é fonte dos óxidos de sódio e de potássio, atuando como fundentes em temperaturas acima de 1100 °C (CASTRO, 2015), o que facilita a formação de fase vítrea e reduz a porosidade. O quartzo se estiver presente em menor proporção, auxilia na formação da fase vítrea, na desgaseificação da matéria orgânica e água. No entanto, grandes proporções de quartzo levam à drástica redução da resistência mecânica após a sinterização. O óxido de ferro está presente nas matériasprimas cerâmicas sob a forma de hematita ou goetita, conferindo a cor vermelha ao produto acabado. A calcita, que aparece na grande maioria das argilas utilizadas no processo de produção de revestimentos cerâmicos do tipo BIIb no estado de Sergipe (ALCÂNTARA et al., 2008, GOES et al., 2014, SANTOS et al., 2016), é um mineral que necessita de um cuidado especial em sua utilização devido à sua elevada perda ao fogo. Quando presente em proporção igual ou menor do que 3%, esse mineral atua como fundente. No entanto, em proporções superiores, a calcita pode provocar aumento na porosidade final do produto. Além disso, o tamanho da partícula de calcita para processamento de cerâmicas deve ser inferior a 125 µm. Para tamanhos maiores, observa-se que o CaO resultante da dissociação dos carbonatos pode hidratar-se após a queima, promovendo variações na dimensão da peça (ENRIQUE, 1998). Assim sendo, a utilização de argilas calcárias é um desafio, exigindo cuidado no processamento e controle na formulação e queima dos revestimentos.

Para garantir a sinterização correta do produto são necessárias a moagem e a prensagem adequadas da matéria-prima, além de uma curva de queima eficiente, rápida e com o menor consumo energético possível. O estudo da cinética de sinterização pode ajudar a determinar as melhores condições de processamento, as quais correspondem à menor energia de ativação registrada em cada estágio. Esse conhecimento auxilia no desenvolvimento de curvas de queima adequadas (CARGNIN *et al.*, 2011).

O objetivo do presente trabalho de pesquisa é um estudo fundamentado na caracterização física, químico-mineralógica e microestrutural para avaliar a potencialidade de quatro matérias-primas argilosas do estado de Sergipe, nas quais três de forma inédita, para aplicação na produção de revestimentos cerâmicos. Para isso, foi analisada a influência das variáveis de processo granulometria, prensagem, formulação da mistura cerâmica, taxa de aquecimento e temperatura máxima de queima sobre a densificação do material. Determinaram-se ainda os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial relacionados ao processo de queima.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é avaliar a potencialidade de quatro matériasprimas argilosas do estado de Sergipe a partir da caracterização física, químicomineralógica e microestrutural para aplicação na produção de revestimentos cerâmicos.

Para isso, foi analisada a influência das variáveis de processo granulometria, prensagem, formulação da mistura cerâmica, taxa de aquecimento e temperatura máxima de queima sobre a densificação do material, bem como os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator pré-exponencial, visando auxiliar no desenvolvimento de curvas de queima adequadas.

2.2 Objetivos específicos

 Estudar como as variáveis de processo granulometria, prensagem, formulação, taxa de aquecimento e temperatura máxima de queima influenciam nas propriedades físicas do produto final;

- Determinar a distribuição de tamanho de partículas e limites de Atterberg das matérias-primas;

 Elaborar diagramas de gresificação das matérias-primas e das misturas cerâmicas, visando determinar a temperatura na qual ocorre a máxima densificação do material;

- Avaliar as características das matérias-primas por análise química e mineralógica em amostras representativas de cada depósito;

- Analisar a evolução das fases cristalinas durante a queima a diferentes temperaturas;

- Realizar análises térmicas para investigação de processos endotérmicos e exotérmicos durante a etapa de aquecimento, estudo da decomposição térmica do carbonato de cálcio, verificar as alterações dimensionais de expansão e retração térmica e a evolução da densidade em função da temperatura das matérias-primas;

- Analisar a microestrutura dos corpos sinterizados por microscopia;

- Determinar os parâmetros cinéticos energia de ativação e fator préexponencial.

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cerâmica é o material artificial mais antigo produzido pelo homem. A palavra cerâmica deriva do grego "*keramos*" e significa "terra queimada". É um material de grande dureza, frequentemente encontrado em escavações arqueológicas, em que algumas datam de mais de 19 mil anos (MOULSON, 2003). A cerâmica para a construção com características industriais surgiu por volta do século V em grandes centros comerciais (ANFACER, 2015).

O termo cerâmica é designado para materiais predominantemente inorgânicos com ligação iônica ou covalente, formados de compostos não-metálicos e consolidados por um processo de queima. As argilas são um dos recursos mais abundantes que servem como principal matéria-prima para a produção de cerâmica tradicional, cerâmica branca e refratários técnicos, incluindo compósitos de matriz cerâmica, entre outros (MURRAY, 1999).

Cerâmica tradicional refere-se a produtos usados como materiais de construção, tais como tijolos, telhas, revestimentos, etc., sendo que os revestimentos são comumente utilizados para revestir paredes, pisos, bancadas e piscinas em ambientes internos e externos. Os revestimentos cerâmicos são placas cerâmicas constituídas, em geral, de três camadas: o suporte, que é a própria placa, o engobe, que tem função impermeabilizante e garante a aderência da terceira camada, e o esmalte, camada vítrea que também impermeabiliza, além de decorar uma das faces da placa (ABCERAM, 2011).

O suporte ou corpo cerâmico, foco desse estudo, compõe-se de matérias-primas naturais, argilosas e não argilosas, constituídas principalmente pelos argilominerais ilita, caulinita e montmorilonita, e ainda minerais que podem estar associados, como quartzo, calcita, hematita e feldspatos, entre outros (CORNELL, 1997).

3.1 Argila

Argila é o nome dado a um sedimento formado por partículas de dimensões abaixo de 4 micrômetros de diâmetro. É um material natural, de textura terrosa, constituído essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais, matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são filossilicatos, ou seja, silicatos que formam lâminas, de baixa dureza, densidade também relativamente baixa e boa clivagem em uma direção (BRANCO, 2008).

Na natureza, a formação da argila é um processo complexo, sendo na maioria das vezes formada como um resultado do intemperismo químico de muitos compostos de aluminosilicatos anidros diferentes, tais como o granito, uma rocha ígnea que contém frações de feldspato, quartzo e mica (BÉTARD *et al.*, 2009). De acordo com a formação geológica, as argilas podem ser classificadas como primárias ou secundárias. As argilas primárias situam-se no mesmo local de formação, como as rochas ígneas, já se os depósitos foram movidos pela erosão e água do seu local principal, essas argilas são conhecidas como secundárias (PRUDÊNCIO *et al.*, 2002).

As argilas apresentam uma enorme gama de aplicações, tanto na área de cerâmica como em outras áreas tecnológicas. Pode-se dizer que, em quase todos os segmentos de cerâmica tradicional, a argila constitui total ou parcialmente a composição das massas (ESCALERA, 2013).

3.1.1 Argilominerais

Os minerais característicos das argilas, os argilominerais, são os constituintes principais dos solos e possuem tamanho de partícula inferior a 2 micrômetros de diâmetro. Resultam de processos metamórficos, magmáticos, hidrotermais, digenéticos e intempéricos. Quimicamente, são silicatos hidratados de alumínio (Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈) formados basicamente por camadas de sílica (SiO₂) e hidróxido de alumínio (Al₂(OH)₃), em que a camada de sílica une-se a camada de alumina pela camada de oxigênio e hidroxila. Possuem estrutura lamelar, alternando folhas de tetraedros de sílica e folhas de octaedros de alumínio que pode ser substituído por Fe, Mg, Mn, etc., sendo classificadas em função do número de camadas tetraédricas e octaédricas como 1:1 (uma tetraédrica e uma octaédrica) e 2:1 (duas tetraédricas e uma octaédrica) (GUGGENHEIM, 1995).

Os argilominerais são coloides com capacidade de absorção e retenção de água com variação de volume conforme o teor de água, podem promover a troca de cátions e ânions e oferecem resistência a variações do pH do solo sob a influência de ácidos ou bases.

Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água, desenvolvem uma série de propriedades, tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação e, ainda, possuem a capacidade de mudar a viscosidade de suspensões aquosas (tixotropia), que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas.

3.1.2 Principais grupos de argilominerais

A maioria dos argilominerais têm estruturas de folhas de silicato, os filossilicatos, que consistem de camadas compostas de Si e Al coordenadas tetraedricamente e cátions octaedricamente coordenados (principalmente: Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Al^{3+} e Mg^{2+}$). De acordo com o tipo de folha, os grupos podem ser classificados como de duas camadas (ou tipo 1:1), representados pelo caulim e serpentina, e como de três camadas (ou tipo 2:1), representados principalmente pela ilita-mica e esmectita (BRINDLEY, 1980). A classificação correspondente de argilominerais é apresentada na Tabela 1.

Tipos de folha de silicato	Grupo	Espécies principais
1:1	Caulim e serpentina	Caulinita e nacrita
2:1	Ilita-mica	Muscovita, ilita, paragonita
2:1	Esmectita	Montmorilonita, nontronita

Tabela 1: Classificação dos argilominerais de acordo com o tipo de folha de silicato.

3.1.2.1 Grupo do caulim

Ao grupo do caulim pertencem a caulinita, dicrita, nacrita e os minerais de serpentina com duas camadas do tipo 1:1 na estrutura. Caulins têm uma estrutura tetraédrica e uma octaédrica na célula unitária, sem carga líquida negativa sobre as camadas compostas e, consequentemente, não há cátions de compensação entre camadas ou camadas de água na estrutura.

A caulinita $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ é a principal representante desse grupo, com espaçamento entre as camadas de 7 Å e estrutura do tipo T-O (tetraedro-octaedro), o que resulta em camadas eletricamente neutras (Figura 1). Geralmente é associada com a

presença de vários outros minerais, dependendo das condições geológicas sob as quais foi formada. Estes minerais associados podem alterar as propriedades físicas e químicas e afetar a sua utilização como um mineral industrial (MILHEIRO *et al.*, 2005).



Figura 1: Estrutura da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício) (Adaptado de VIANA, 2006).

3.1.2.2 Grupo da Ilita-mica

O nome de mica pode referir-se tanto a mica quanto a ilita, dependendo do teor de potássio. São os constituintes que ocorrem mais comumente nas argilas e frequentemente são os principais componentes. As fórmulas aproximadas deduzidas para a ilita podem ser escritas como $K_{0.88}Al_2(Si_{3.12}Al_{0.88}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)$ ou $(Si_4)(Al,Mg,Fe)_{2.3}O_{10}(OH)_2(K,H_2O)$, conforme BRINDLEY (1980).

A ilita é composta por três camadas com estrutura 2:1, em que as substituições de Si⁴⁺ por Al³⁺ podem produzir uma carga líquida negativa. Então, o potássio é o principal cátion entre as camadas (Figura 2). A água também pode estar presente entre as camadas para preencher os espaços vazios na estrutura (WILSON, 1999).



Figura 2: Estrutura das micas. Os cátions de potássio (violeta) unindo as camadas T-O-T na ilita (Adaptado de VIANA, 2006).

3.1.2.3 Grupo da Esmectita

As esmectitas são formadas por três camadas com estrutura do tipo 2:1, sendo uma camada octaédrica entre duas folhas tetraédricas. Elas têm uma camada carregada, que é compensada por cátions entre camadas hidratadas, principalmente Mg²⁺ e Na⁺ (Figura 3). A hidratação dos cátions entre as camadas estruturais faz surgir o inchaço cristalino que caracteriza as esmectitas (GRIM, 1962).

A montmorilonita é a espécie mais comum desse grupo, com uma composição nominal de $(0,5Ca,Na)_{0,7}(Al,Mg,Fe)_4[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_4 \cdot xH_2O$, em que *x* é uma variável, dependendo do nível de água absorvida. A montmorilonita é um mineral coloidal de área de superfície específica muito elevada, tendo alta capacidade de troca de cátions e alta porosidade (BRINDLEY, 1980).



Figura 3: Estrutura da montmorilonita (Adaptado de VIANA, 2006).

3.1.3 Minerais acessórios

3.1.3.1 Quartzo

O quartzo (SiO₂), um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, é um dos materiais não-plásticos mais comuns encontrados como acessório nos argilominerais, aumentando a resistência a verde em casos em que as argilas são altamente plásticas, proporcionando-lhes assim, uma forma uniforme antes e após a queima. É estável até 573 °C (quartzo- α). Com o aumento da temperatura, a fase estável do quartzo- α é convertida em quartzo- β . Esta conversão é rápida, reversível e acompanhada de ligeira absorção de energia (SALEM *et al.*, 2009, ZAIED *et al.*, 2015).

3.1.3.2 Calcita

O carbonato de cálcio (CaCO₃) pode estar presente em várias quantidades nas argilas devido a diferenças na formação geológica dos depósitos. Teores de CaCO₃ nas argilas, abaixo de 3%, são um indicativo de argilas não-calcárias (GONZALEZ *et al.*, 1990) e atua como fundente, promovendo a densificação (ENRIQUE, 1998). A presença de proporções acima de 3% pode conduzir à formação de fases indesejáveis, tais como guelenita, anortita e volastonita após a sinterização de produtos cerâmicos, o que prejudica a formação de mulita (CARRETERO *et al.*, 2002) com efeito deletério sobre a densificação (SOUSA, 2005).

O evento térmico em torno de 680 °C nos ensaios de termogravimetria é um indicativo da decomposição térmica da calcita, com elevada perda de massa resultante da transformação do CaCO₃ em CaO e liberação de gás CO₂ (RAHAMAN, 2003, GUNASERAKAN, 2007, CARDIANO *et al.*, 2008, ZAMUDIO *et al.*, 2011). Assim sendo, a utilização de argilas calcárias demanda controle, tanto na formulação, quanto na queima, para evitar os efeitos prejudiciais da calcita, como a baixa densidade e alta porosidade.

3.1.3.3 Feldspato

Os feldspatos referem-se a um grupo de minerais de aluminosilicatos. O feldspato contido nas argilas é fonte dos óxidos de sódio e de potássio e desempenha um papel importante em materiais cerâmicos na qualidade de agentes de fluxo, reduzindo as temperaturas de sinterização, a porosidade após queima e facilitando a formação de fase vítrea (CASTRO, 2015). Os representantes mais importantes são o ortoclásio (KAlSi₃O₈) e a albita (NaAlSi₃O₈).

Quanto maior a quantidade desse mineral, menor será a temperatura de formação de fases líquidas viscosas durante a sinterização. Estas fases líquidas contornam as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio das forças de tensão superficial que são geradas nos poros mais finos, fato que gera contração. Desta maneira, os feldspatos são os responsáveis iniciais pelo processo de densificação, o qual proporciona majoritariamente ao produto final alta resistência mecânica à flexão e ao impacto (DAS, 2003, ESPOSITO *et al.*, 2005).

3.1.3.4 Hematita

O ferro pode estar presente nas argilas nas formas de hematita (α -Fe₂O₃), goetita (α -FeO·OH) e limonita (uma mistura de óxidos de ferro e hidróxidos de natureza fracamente cristalina), ou simplesmente como íons Fe³⁺ na estrutura da argila. Em estruturas do grupo da ilita, os íons Fe³⁺ podem substituir parcialmente os íons Al³⁺ nos sítios octaédricos da estrutura (STEPKOWSKA *et al.*, 1992).

 $O Fe_2O_3$ é formado durante a sinterização em condições de oxidação a partir das reações dos minerais de ferro presentes nas argilas, conferindo uma cor avermelhada característica para os materiais cerâmicos.

3.2 Classificação de revestimentos cerâmicos

De acordo com a NBR 13818/1997 e baseado na ISO 13006/1998, os revestimentos cerâmicos são classificados pelos seguintes critérios: i. Esmaltados e não esmaltados; ii. Método de fabricação (prensado, extrudado e outros); iii. Grupos de absorção de água; iv. Classe de resistência à abrasão superficial (PEI); v. Classe de

resistência ao manchamento; vi. Classe de resistência ao ataque de agentes químicos, segundo diferentes níveis de concentração; e vii. Aspecto superficial ou análise visual.

Na especificação de um revestimento cerâmico, deve-se conciliar o método de fabricação com o grupo de absorção de água, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Especificação dos revestimentos cerâmicos quanto ao método de fabricação e o grupo de absorção de água.

Absorção de água	Método de Fabricação			
(%)	Extrudado (A)	Prensado (B)	Outros (C)	
Menor que 0,5	AI	BIa	CI	
0,5 - 3,0	AI	BIb	CI	
3,0 - 6,0	AIIa	BIIa	CIIa	
6,0 - 10,0	AIIb	BIIb	CIIb	
Acima de 10,0	AIII	BIII	CIII	

Fonte: NBR 13818/1997 da ABNT.

Os revestimentos cerâmicos produzidos no estado de Sergipe são, na sua totalidade, fabricados pelo método de prensagem, no qual se deve respeitar a absorção de água e as possibilidades de aplicações residenciais, bem como a nomenclatura definida pela norma e que constam na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação dos revestimentos cerâmicos segundo o grau de absorção de água e correspondentes possibilidades de aplicações residenciais.

Grupos	Absorção de água (%)	Aplicações residenciais	Nomenclatura comercial
BIa	0,0 - 0,5	Pisos e paredes	Porcelanato
BIb	0,5 - 3,0	Pisos e paredes	Grés
BIIa	3,0 - 6,0	Pisos e paredes	Semi-grés
BIIb	6,0 - 10,0	Pisos e paredes	Semi-poroso
BIII	Acima de 10,0	Paredes	Azulejo

Fonte: NBR 13818/1997 da ABNT.

Na Tabela 4 é apresentada a classificação dos grupos de absorção para placas prensadas, segundo a Norma NBR 13818/1997 da ABNT, com as devidas faixas de absorção de água e valores do módulo de resistência à flexão.

Grupo de absorção	Absorção de água (%)		Módulo de resistência à flexão (MPa)	
(placa prensada)	Média	Individual	Média	Individual
BIa	Abs $\leq 0,5\%$	$\leq 0,6\%$	\geq 35 MPa	\geq 32 MPa
BIb	$0,5\% < Abs \le 3,0\%$	\leq 3,3%	\geq 30 MPa	\geq 27 MPa
BIIa	$3,0\% < Abs \le 6,0\%$	\leq 6,5%	\geq 22 MPa	\geq 20 MPa
BIIb	$6,0\% < Abs \le 10,0\%$	$\leq 11,0\%$	\geq 18 MPa	\geq 16 MPa
BIII	$Abs \ge 10\%$	\geq 9,0%	≥ 1	2 MPa

Tabela 4: Grupos de absorção classificados de acordo com os valores de absorção de água e do módulo de resistência à flexão para placas prensadas.

Fonte: NBR 13818/1997 da ABNT.

3.3 Processos de produção

Após a mineração (lavra), os materiais são beneficiados, isto é, desagregados ou moídos, classificados de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificados. O processo de produção propriamente dito tem início somente após essas operações. É bastante automatizado, mas existe ainda interferência humana nas atividades relacionadas ao controle do processo, inspeção da qualidade do produto acabado, armazenagem e expedição (ABCERAM, 2011).

Os materiais utilizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos são: o pó, que constitui o produto resultante da fase da preparação das massas (misturas complexas de argilominerais com outra matéria mineral, tal como quartzo, feldspatos, gipsita, carbonatos, óxidos de ferro e, por vezes, matéria orgânica) e a frita ou esmalte, que é uma cobertura vitrificada impermeável aplicada ao suporte.

A prensagem uniaxial consiste na compactação do pó sobre um molde, através de uma prensa hidráulica que pressiona o material para reassentar e colocar os grãos da massa em íntimo contato entre si, resultando em um produto compactado com elevada densidade a verde.

Na indústria cerâmica de revestimento destacam-se dois tipos de processos produtivos, classificados de acordo com as etapas de preparação da massa (Figura 4):

- A Via Seca, que é responsável por 73% da produção nacional e corresponde a 100% da produção do estado de Sergipe, utiliza as seguintes etapas: lavra, secagem, moagem a seco, conformação e queima. A secagem é realizada naturalmente, expondo-a ao sol. As maiores vantagens desse processo são os menores custos energéticos e o menor impacto ambiental. - A Via Úmida (responsável por 27% da produção nacional) utiliza as seguintes etapas: lavra, mistura de várias matérias-primas, como, por exemplo, argilas, materiais fundentes, talco e carbonatos, que são moídas e homogeneizadas em moinhos de bola, em meio aquoso, secagem e granulação da massa em atomizador (*spray dryer*), conformação e queima. As maiores vantagens desse processo são por não precisar esperar a secagem da argila pelo sol e por conseguir uma massa mais homogênea.

Existem também dois processos possíveis de queima denominados de monoqueima e biqueima. O processo de monoqueima tem esse nome por serem queimados simultaneamente a massa argilosa, que constitui o suporte e o esmalte em temperaturas elevadas (normalmente acima de 1000 °C). A biqueima é o processo no qual o tratamento térmico é dado apenas ao esmalte, pois o suporte já foi queimado anteriormente.



Figura 4: Processos de produção de revestimentos cerâmicos classificados de acordo com a preparação da massa (ANFACER, 2015).

Finalizando o processo de produção, existe ainda o controle de qualidade, que permeia todo o processo produtivo e tem a função de monitorar todas as fases, desde o controle da matéria-prima até o produto final, quando são realizadas inspeções de amostras da produção para que se obtenha um controle estatístico da qualidade. Os lotes de produção somente são liberados para a expedição após a aprovação do CQPA – Controle de Qualidade dos Produtos Acabados, garantindo a qualidade dos produtos para o mercado interno e externo (ANFACER, 2015).

Os parâmetros de processo granulometria, pressão de compactação, formulação, patamar de temperatura e taxa de aquecimento em que ocorre o tratamento térmico, influenciam diretamente as propriedades físicas do produto final (GÓES, 2014) e serão estudadas nesse trabalho de pesquisa.

3.4 Formulação das misturas cerâmicas

As propriedades tecnológicas dos produtos cerâmicos dependem das características físico-químicas e mineralógicas das matérias-primas, como também do controle total do processo anterior à queima e do tratamento térmico utilizado (BELTRAN, 1996). Portanto, uma massa cerâmica deve possuir uma composição química e mineralógica adequada, de maneira que a relação entre as matérias-primas plásticas e as não-plásticas favoreçam as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima e forneçam ao produto acabado as propriedades desejadas (DONDI *et al.*, 1997, CELIK, 2010).

As respostas a serem observadas e medidas estão relacionadas funcionalmente com as proporções dos componentes. As composições químicas e as fases cristalinas devem seguir uma dependência linear na proporção de cada um dos materiais na mistura, tal como descrito pela Eq. (1):

$$E(Y) = \alpha_0 Z_0 + \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \dots + \alpha_p Z_p \quad (1)$$

em que: *E* (*Y*) é o valor esperado de *Y*, o parâmetro α_i é a proporção do material *i* na mistura e Z_i é a propriedade individual do material *i*, com $\sum_i \alpha_i = 1$ (SMITH, 2005).

A utilização de um modelo de dependência como uma ferramenta preditiva pode simplificar o processo de formulação, desde que as características de várias misturas diferentes podem ser facilmente calculadas utilizando as propriedades medidas para as matérias-primas e a sua proporção na mistura (BOSCHI *et al.*, 2011). Esta metodologia

pode proporcionar uma grande economia de tempo na linha de produção. No presente trabalho, o modelo de dependência linear foi testado a fim de prever as propriedades das formulações com base nas características dos componentes individuais e a influência sobre a densidade a verde e após queima, a absorção de água e a retração linear final relacionada com a sinterização.

3.4.1 Curva de gresificação

Os atuais ciclos de queima utilizados pela indústria cerâmica são muito menores do que os praticados até a década de 1990 (que levavam horas, ou até dias, para se consolidar o produto final), graças a combinações de matérias-primas e tecnologia de fornos. Porém, todo forno apresenta variações de temperatura de uma região para a outra, em um mesmo instante, ao longo do período de sinterização, sendo imprescindível que se conheça a sensibilidade térmica de uma massa para as variações do ciclo de queima a ser utilizado (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2002).

Segundo MELCHIADES *et al.* (1996), a curva de gresificação é uma ferramenta bastante útil para se determinar o intervalo desejado de temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos, sendo possível avaliar a tolerância de uma massa a variações de temperatura e condições de processamento.

A Figura 5 exemplifica um diagrama de gresificação de um revestimento cerâmico do tipo BIIb (CELIK, 2010), em que constata-se que o mínimo de absorção de água coincide com o máximo de retração linear, correspondendo a temperatura ótima de sinterização.



Figura 5: Diagrama de gresificação de um revestimento cerâmico do tipo BIIb (Adaptado de CELIK, 2010).

3.5 A queima cerâmica

O processo de queima é uma das etapas mais importantes no processamento dos produtos cerâmicos. É durante essa etapa que o material sofre as reações e transformações químicas e físicas necessárias para conceder ao produto final as propriedades requeridas.

De acordo com REED (1995), o processo de queima ocorre em três etapas: présinterização, a qual inclui perda de orgânicos e eliminação dos gases de decomposição e oxidação, sinterização e resfriamento. Dentre essas etapas, a sinterização é a mais importante e complexa, pois através dela ocorrem uma série de transformações em função dos materiais precursores e o desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e coalescência dos grãos, promovendo a densificação e o fechamento dos poros. Durante a etapa de sinterização podem ocorrer reações químicas, como a formação da mulita, a partir do mineral caulinita, e a formação de fases líquidas ricas em Al₂O₃ que se combinam com SiO₂ proveniente da dissolução do quartzo (CARBAJAL *et al.*, 2007, ALVES, 2009).

A sinterização pode ser considerada como o processo através do qual um conjunto de partículas, compactadas sob pressão ou simplesmente confinadas em um recipiente, são tratadas termicamente em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, promovendo uma mudança na microestrutura do compacto por meio de um ou mais mecanismos de transporte. Os mecanismos podem ser concorrentes ou consecutivos. Ao final do processo, obtém-se um sólido policristalino (YIN *et al.*, 2010).

O processo de sinterização completo ocorre em três estágios: i. o inicial, no qual ocorre o arredondamento das partículas, a formação dos pescoços e dos contornos, com pouco crescimento de grãos, significante redução na área superficial livre e na porosidade; ii. o intermediário, em que se verifica acentuado crescimento de grãos e fechamento de poros, acompanhado de densificação; e iii. o estágio final, caracterizado pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação (SHAW, 1998).

A força motriz da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre, acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos compactos.

Basicamente, o que ocorre é a conversão de muitas partículas pequenas em partículas maiores em menor número, ou seja, crescimento de grão e substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia, resultando na densificação dos corpos (SHAW, 1998).

De maneira geral, o crescimento de grão ocorre em todos os estágios da sinterização, sendo que o modelo mais simples de crescimento de grão leva em consideração o movimento dos contornos de grão, que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (RAHAMAN, 2003). A segregação de impurezas e aditivos nos contornos de grão pode reduzir a energia livre do sistema e consequentemente, diminuir a taxa de crescimento de grão. Assim sendo, as modificações microestruturais que ocorrem durante a sinterização resultam sempre da combinação dos efeitos de crescimento de grãos e densificação (CASTRO, 2013).

Porém, de acordo com SÁNCHEZ *et al.* (2001), os ciclos rápidos de queima empregados atualmente pelas indústrias ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. Assim sendo, não há tempo suficiente para que as reações químicas se completem e ocorram certas transformações de fase. Esses comportamentos da sinterização com altas taxas de aquecimento e resfriamento justificam o fato de não ser possível quantificar as fases do produto cerâmico final com exatidão.

3.6 Parâmetros cinéticos relacionados ao processo de queima

O estudo dos parâmetros cinéticos relacionados ao processo de queima pode ajudar a entender melhor os processos que promovem uma sinterização mais rápida, resultando em um menor custo energético, o que é um resultado bastante promissor para a redução de custos na produção de revestimentos cerâmicos (SANTOS *et al.*, 2016).

Em estudos cinéticos de sinterização, o princípio de qualquer tratamento teórico é a determinação dos mecanismos de transporte de material e o cálculo quantitativo dos parâmetros que influenciam no processo (VYAZOVKIN, 2015).

Existem diversos métodos na literatura para se determinar os parâmetros cinéticos de sinterização, sendo que o mais utilizado é o método isoconversional, proposto primeiramente por Kujirai e Akahira em 1925. Em seu trabalho, eles aplicaram os dados de análise termogravimétrica (TGA) para acompanhar a cinética de

decomposição de alguns materiais isolantes sob condições isotérmicas. Os dados de perda de massa foram ajustados a uma equação empírica.

A equação cinética básica para reações em fase condensada parte do pressuposto de que a taxa do processo é geralmente uma função da temperatura (T) e da conversão (α) (Eq. 2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \qquad (2)$$

em que t é o tempo, A (min⁻¹) é o fator pré-exponencial ou fator de frequência de Arrhenius, E (kJ/mol) é a energia de ativação, T (K) é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases ideais, α denota o grau de conversão da reação e $f(\alpha)$ é o modelo cinético. Sob condições não-isotérmicas a uma taxa de aquecimento (β), a Eq. (2) tornase:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta}Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \qquad (3)$$

O modelo cinético é uma função que descreve como a velocidade da reação depende da extensão α da reação. Dependendo das hipóteses assumidas para o mecanismo cinético, diferentes formas para a expressão de $f(\alpha)$ podem ser encontradas na literatura.

Os parâmetros cinéticos são obtidos a partir de um conjunto de medidas das dependências do tempo *vs*. temperatura (para medições isotérmicas), temperatura *vs*. taxa de aquecimento (para os métodos integrais com taxa de aquecimento linear) ou a partir da velocidade da reação *vs*. temperatura (para o método diferencial de Friedman) (GALWEY, 1999, CAPELA, 2014).

O primeiro modelo utilizado nesse trabalho para a determinação desses parâmetros cinéticos tem como base a norma ASTM 1641-13, com base no pressuposto de que a decomposição obedece a uma cinética de primeira ordem, usando o método isoconversional de Flynn/Wall/Ozawa (FWO) e descreve a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação de Arrhenius e fator pré-exponencial por termogravimetria, consistindo em um método rápido para a determinação do perfil da temperatura de decomposição de um material na etapa anterior à sinterização.

Outro método foi empregado para se determinar a energia de ativação com base no comportamento da retração dos corpos durante o estágio final de sinterização na região linear das curvas de dilatometria. Para isso, foi necessário um ajuste de acordo com a Eq. (4) (Equação de Arrhenius):

$$\ln R_L = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \frac{1}{T} \tag{4}$$

em que R_L é a retração linear, E_a é a energia de ativação (kJ/mol), T (K) é a temperatura absoluta e R é a constante dos gases ideais.

O gráfico de ln R_L em função do inverso da temperatura absoluta é linear, com coeficiente angular igual a $-E_a/R$, sendo R a constante dos gases ideais e E_a a energia de ativação para o processo. A densificação devido à difusão de massa é o modelo usado para a equação de Arrhenius nessa etapa da sinterização, em que baixos valores de energia de ativação significam maior facilidade para transporte de massa durante a queima, de modo que esse transporte ocorre a temperaturas mais baixas e de forma mais rápida (RAHAMAN, 2003, CARGNIN *et al.*, 2011, SALEM *et al.*, 2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matérias-primas

As matérias-primas investigadas nesse trabalho são provenientes de quatro jazidas localizadas no estado de Sergipe, conhecidas como Ventinha (C1): coordenadas geográficas sexagesimais de latitude 10°51'10" Sul e longitude 37°08'43" Oeste, Poço Verde (C2): latitude 10°42'41" Sul e longitude 38°11'06" Oeste, Pau-de-leite (C3): latitude 10°43'56" Sul e longitude 37°48'52" Oeste e Pinheiro (C4): latitude 10°48'12" Sul e longitude 37°10'11" Oeste.

As amostras representativas de cada depósito foram determinadas com a ajuda da equipe de geólogos da empresa parceira. A Figura 6 apresenta a posição das jazidas no mapa do estado, em que cada região possui uma formação geológica peculiar.



Figura 6: Mapa do estado de Sergipe - Brasil, com a localização dos depósitos denominados Ventinha (C1: coordenadas 10°51'10" S, 37°8'43" O), Poço Verde (C2: 10°42'41" S, 38°11'6" O), Pau-de-leite (C3: 10°43'56" S, 37°48'52" O) e Pinheiro (C4: 10°48'12" S, 37°10'11" O), de onde foram extraídas as matérias-primas estudadas no presente trabalho.
4.1.1 Caracterização das matérias-primas

Após lavradas, as matérias-primas foram dispostas em bandejas e secas ao ar por 72 h. Em seguida, foram quarteadas, destorroadas e moídas em moinho de martelo com abertura de grelhas de 2 mm, procurando-se obter amostras representativas de argilas com potencial uso na produção de revestimentos cerâmicos. Não foram utilizados aditivos. Todas as medidas a seguir foram realizadas em triplicata.

As composições químicas das matérias-primas foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDFRX), em um equipamento Bruker S8 Tiger, no qual se estimaram os percentuais dos óxidos constituintes pelo método semiquantitativo. Para essas medidas, as amostras com massa de 10,0 g eram prensadas em forma de discos com 40,0 mm de diâmetro e 4,0 mm de espessura. Durante as medidas, as amostras eram mantidas em vácuo de 10⁻⁶ bar. Uma mistura P-10 (90% argônio e 10% metano) foi utilizada no contador proporcional.

Para a determinação das curvas de distribuição de tamanho de partículas, utilizou-se o método de difração de Fraunhofer (KIPPAX, 2005), em um equipamento de medidas por difração de luz laser da marca Malvern, modelo Mastersizer MS2000E com agente dispersante (detergente). A fonte de luz é um laser de He-Ne com $\lambda = 635$ nm. Para este comprimento de onda o intervalo de medida confiável do tamanho de partículas é de 2 a 200 µm. Esse método de medida por dispersão de luz tem como vantagens a precisão, velocidade, necessidade de pequena quantidade de amostra e ser totalmente automatizado. Todas as amostras passaram antes por peneira com abertura de malha de 297 µm.

Os limites de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) das matérias-primas, conhecidos como limites de Atterberg, foram obtidos de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7180/1984 - Determinação do limite de liquidez de solos e a NBR 6459/1984 - Determinação do limite de plasticidade de solos. O índice de plasticidade (IP) é o resultado da diferença aritmética entre os limites de liquidez e plasticidade (Eq. 5):

$$IP = LL - LP \tag{5}$$

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a determinação das fases cristalinas. As amostras eram inicialmente secas em estufa a 110 °C por 24 h,

já moídas e passadas em peneira de abertura de malha de 150 μ m. Os padrões de difração foram obtidos com um equipamento Rigaku D-MAX 100, utilizando radiação K_{a1} do Cu ($\lambda = 1,5418$ Å). As medidas foram realizadas em modo de varredura contínua com velocidade de 1°/min, em intervalo de 5 a 65° e no intervalo de 2 a 15°, em amostras saturadas com etileno glicol por 1 h para a identificação do argilomineral montmorilonita a partir do deslocamento dos picos de difração para ângulos menores em relação aos ensaios das amostras secas. Para a identificação das fases cristalinas, utilizou-se o programa de análise Match! (*Phase Identification from Powder Diffraction*) versão Demo, de acordo com o banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O mesmo procedimento foi realizado para a análise da evolução das fases cristalinas durante a queima a diferentes temperaturas (550, 1100 e 1150 °C).

Realizaram-se medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para confirmar, adicionalmente, os resultados dos ensaios de FRX e DRX. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer, na faixa espectral de 4000 a 600 cm⁻¹, com 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas dispersas em KBr.

Para a determinação da matéria orgânica nas matérias-primas, realizaram-se ensaios segundo a norma NBR 13600/1996 - Solo: Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 °C. Esse método quantitativo consiste na decomposição da matéria orgânica em altas temperaturas. Para isso, o material é seco em estufa de 105 a 110 °C por 24 h, até obtenção da constância da massa. Em seguida, o material é colocado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesado e levado à mufla aumentando-se a temperatura até atingir (440 ± 5) °C por um período de 12 h. O teor de matéria orgânica é então determinado pela diferença entre a massa do solo seco a 105 °C e a massa após a queima a 440 °C, dividida pela massa do solo seco a 105 °C e multiplicada por 100 para fins de cálculo em termos percentuais, de acordo com a Eq. (6):

$$MO = \left(\frac{m_s - m_q}{m_s}\right). \ 100 \tag{6}$$

na qual m_s é a massa seca em gramas e m_q a massa após queima em gramas. Esses resultados foram comparados, posteriormente, com as perdas de massa obtidas através dos ensaios de termogravimetria na mesma faixa de temperatura. As análises térmicas de termogravimetria e sua primeira derivada (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA), foram realizadas simultaneamente em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments, para a investigação de processos endotérmicos e exotérmicos durante a etapa de aquecimento, como perda de água, desidroxilação da caulinita e dissociação da calcita, bem como para o estudo da decomposição térmica do carbonato de cálcio e a determinação dos parâmetros cinéticos segundo a norma ASTM E1641-13. Para isso, realizaram-se medidas sob diferentes taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, em um intervalo de temperaturas desde a temperatura ambiente até 1150 °C, com fluxo de 100 mL/min de ar sintético (O₂/N₂: 1/4). Um cadinho de platina vazio foi utilizado como referência nas medidas.

Nas análises dilatométricas, verificaram-se as alterações dimensionais de expansão e retração térmica das amostras. Os ensaios foram feitos em um dilatômetro da Netzsch, modelo DIL 402PC, sob fluxo de 130 mL/min de ar sintético. Para esses ensaios, as amostras foram compactadas em forma cilíndrica com 12,0 mm de comprimento e 6,0 mm de diâmetro. Sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, o comprimento do corpo compactado é medido em função do tempo, a uma dada temperatura, que variou desde a temperatura ambiente até 1150 °C.

Através da análise cinética das curvas de dilatometria, foram determinadas as energias de ativação das matérias-primas, a partir da relação entre o logaritmo natural da retração linear com o inverso da temperatura, tendo como referência a região linear na fase final de sinterização. Para isso, utilizou-se uma equação do tipo Arrhenius, no qual o coeficiente angular desta relação é o termo $-E_a/R$, sendo *R* a constante dos gases ideais (RAHAMAN, 2003, CARGNIN *et al.*, 2011, SALEM *et al.*, 2009).

Verificou-se, ainda, a evolução da densidade dos corpos em função da temperatura de sinterização. O comportamento de densificação medido por dilatometria é realizado com o intuito de entender o que ocorre durante o processo de sinterização dos corpos cerâmicos, em que o corpo compactado sofre retração e, consequentemente, ocorre um aumento em sua densidade (HOLKOVA *et al.*, 2003). Supondo contração isotrópica dos corpos cerâmicos, a densidade (ρ) foi calculada como uma função da temperatura de sinterização, a partir da relação com a retração linear, através da Eq. (7):

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \tag{7}$$

na qual ρ_0 e L_0 são a densidade e comprimento iniciais dos corpos cerâmicos à verde e ΔL é a retração linear medida nos ensaios de dilatometria (RAHAMAN, 2003).

4.2 Variação da granulometria e da prensagem dos corpos

A primeira variável de processo estudada foi a granulometria das amostras. Para isso, utilizaram-se peneiras, de acordo com o estabelecido nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, com as referências ABNT 40, 50, 60 e 80, com aberturas de 420, 297, 250 e 177 μm, respectivamente.

Corpos de prova com massa de 70,0 g e dimensões de 120 x 56 x 6 mm foram conformados uniaxialmente, em uma prensa manual marca Somar com capacidade máxima de 15 t, a uma pressão de compactação de 28 MPa e sinterizados à temperatura de 1130 °C, com patamar de 3 min e ciclo de queima de 23 min, em forno a rolos industrial (na empresa parceira). Após a queima, os corpos de prova, sempre em triplicata, foram submetidos a teste de absorção de água, segundo a norma NBR 13818/1997, com imersão em água fervente por 2 h e pesagem antes e depois da imersão. Os resultados são expressos percentualmente usando-se a Eq. (8):

$$AA = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1}\right). 100 \tag{8}$$

na qual m_1 é a massa seca em gramas e m_2 a massa úmida em gramas, representadas com no mínimo uma casa decimal.

A resistência mecânica dos corpos de prova sinterizados foi avaliada através da medida do módulo de ruptura à flexão (MRF_q) em três pontos, segundo a norma NBR 13818/1997. As medidas, sempre em triplicata, foram realizadas em um flexômetro da marca Servitech, modelo DT-090.

Para o estudo da dependência da densidade com a pressão de compactação e granulometria das amostras, os corpos de prova possuíam a mesma massa e dimensões dos anteriores, sendo conformados uniaxialmente a diferentes pressões de compactação de 26, 28, 30, 32, 34 e 36 MPa.

As densidades dos corpos de prova verdes e queimados, sempre em triplicata, foram medidas segundo o método de Arquimedes com imersão em mercúrio. Este método baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo mesmo quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, nesse caso, o mercúrio. Para isso, usou-se uma balança

digital da marca Bel, com capacidade máxima de 3000 g e 0,01 g de precisão para medir a massa dos corpos antes e após serem imersos no mercúrio. O processo de medida consistia em colocar sobre a balança digital um recipiente contendo mercúrio. Após tarar a balança com o recipiente em cima, colocava-se o corpo de modo que ele era medido em imersão. Com a relação entre seu peso seco e imerso e a densidade do mercúrio, calculou-se a densidade dos corpos de prova verdes e queimados.

Para determinar a temperatura na qual ocorre a máxima densificação do material, representada pela mínima absorção de água e máxima retração linear de queima, obtiveram-se os diagramas de gresificação das matérias-primas. Os corpos de prova padrão, nesse trabalho, foram conformados com pressão uniaxial de 28 MPa e sinterizados sob taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno elétrico, com patamares de temperatura de 1000, 1050, 1100 e 1150 °C e tempo de patamar igual a 3 min. Após a queima, as peças foram submetidas ao teste de absorção de água e aos ensaios de retração linear segundo norma específica (NBR 13818/1997). Utilizou-se um paquímetro de metal com precisão de 0,05 mm para a leitura das dimensões das peças.

4.3 Análise da microestrutura dos corpos sinterizados

Foram realizadas micrografias da superfície de fratura das matérias-primas sinterizadas a 1150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para identificação da forma e estrutura de poros. A técnica usada para recobrir a superfície das amostras foi a deposição de íons metálicos de ouro (*sputtering*). Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,10 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de um gás inerte (DEDAVID *et al.*, 2007). As medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6510LV, operando em baixo vácuo. As análises foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano-UFS).

4.4 Determinação dos parâmetros cinéticos

Dois modelos cinéticos já consagrados foram empregados para analisar as matérias-primas desse trabalho de pesquisa, fato inédito nas argilas do estado de Sergipe. Na determinação dos parâmetros cinéticos por termogravimetria, que é um método rápido para a determinação do perfil da temperatura de decomposição de um material, utilizou-se a Norma ASTM E1641-13 - *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method.* Este método de ensaio descreve a determinação dos parâmetros cinéticos, a energia de ativação de Arrhenius e o fator pré-exponencial por termogravimetria, com base no pressuposto de que a decomposição obedece a uma cinética de primeira ordem, usando o método isoconversional, ou seja, usando o mesmo fator de conversão, de Flynn/Wall/Ozawa. Este método de teste consiste em aquecer uma série de amostras, retiradas da amostra original, cada uma a uma velocidade de aquecimento diferente através da sua região de decomposição.

A energia de ativação de Arrhenius é então determinada a partir de uma representação gráfica do logaritmo da taxa de aquecimento versus o recíproco (inverso) da temperatura absoluta ao nível de conversão constante. Através do coeficiente angular (*m*) desse gráfico, calculou-se uma estimativa da energia de ativação utilizando a Eq. (9) e um valor de b = 0,457/K nesta primeira iteração:

$$E = -(R/b) * m \qquad (9)$$

Em seguida, calculou-se o valor para E/RT_c , em que T_c corresponde a temperatura na conversão constante para a taxa de aquecimento mais próxima do ponto médio das taxas de aquecimento experimentais. Usando o valor para E/RT_c obtido anteriormente, obtive-se uma nova estimativa de *b* (ver constantes de integração numérica na referida Norma). Submete-se novamente este valor de *b* para a Eq. 9 e encontramos um novo valor de E_a . Repetiu-se essa análise até que a discrepância do valor para a energia de ativação fique em menos do que 1%. Este valor refinado, *E*, é reportado como a energia de ativação de Arrhenius.

Para o cálculo do fator pré-exponencial *A*, selecionou-se a curva de perda de massa para a taxa de aquecimento mais próxima do ponto médio das taxas de aquecimento experimentais e usou-se a Eq. (10), juntamente com o valor do expoente *a*, obtido a partir da Tabela 1 da norma para o valor refinado de E/RT_c :

$$A = (\beta' R \ln(1 - \alpha) . 10^{a})/E$$
 (10)

Ainda segundo a norma, calcularam-se os resultados com todos os algarismos significativos disponíveis, arredondando apenas os resultados finais para o número menos significativo cujo significado não é maior do que 0,5 vezes, nem menos do que 0,05 vezes o desvio padrão.

A incerteza do valor da energia de ativação é relacionada com a incerteza na determinação do coeficiente angular, que se obteve graficamente por um programa de análise. Essa relação é dada pela Eq. (11):

$$\frac{\delta_m}{m} = \frac{\delta_E}{E} \qquad (11)$$

A incerteza do fator pré-exponencial é calculada com base na relação com a incerteza da energia de ativação pela Eq. (12):

$$\delta A = \left[\left(\frac{\delta \beta}{\beta} \right)^2 + \left(\frac{\delta E}{E} \right)^2 + \frac{\delta (1-\alpha)}{(1-\alpha)} + (2,303.\,\delta a)^2 \right]^{1/2} \tag{12}$$

Para a determinação da energia de ativação nas medidas de dilatometria, a região linear na fase final de sinterização foi ajustada de acordo com a equação de Arrhenius, através do gráfico do logaritmo natural da retração linear em função do inverso da temperatura absoluta de acordo com a Eq. (13) (RAHAMAN, 2003, CARGNIN *et al.*, 2011, SALEM *et al.*, 2009):

$$\ln R_L = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \frac{1}{T} \tag{13}$$

Pela análise dessa equação, percebe-se que o gráfico de $\ln R_L$ em função do inverso da temperatura absoluta é linear, com coeficiente angular igual a $-E_a/R$, sendo *R* a constante dos gases ideais e E_a a energia de ativação para o processo.

4.5 Misturas cerâmicas

A formulação cerâmica é uma das etapas mais importantes para a produção de revestimentos, na qual as respostas a serem observadas e medidas estão relacionadas funcionalmente com as proporções dos componentes (CORNELL, 1997). Um modelo de dependência linear foi utilizado para a composição das massas cerâmicas, a partir das misturas das matérias-primas aos pares, a fim de testar a previsibilidade das propriedades das formulações, com base nas características dos componentes individuais e a influência sobre a densidade aparente a verde e após queima, a absorção de água e a retração linear final. Obtiveram-se seis misturas cerâmicas com três proporções diferentes em percentagem (75/25, 50/50 e 25/75), além das próprias matérias-primas individuais. Na Tabela 5 encontram-se a nomenclatura e as proporções utilizadas.

Misturas	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Cerâmicas	(C1 / C2)	(C1 / C3)	(C1 / C4)	(C2 / C3)	(C2 / C4)	(C3 / C4)
Proporção (%)	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100	100 / 0 75 / 25 50 / 50 25 / 75 0 / 100

Tabela 5: Nomenclatura e proporções utilizadas nas misturas cerâmicas.

As densidades dos corpos verdes e após queima das misturas cerâmicas foram determinadas pelo método de Arquimedes, conforme reportado anteriormente. A abertura de malha de peneira utilizada foi referente à ABNT 50 (297 μ m).

Para classificar o produto final em grupos de absorção, segundo a Norma NBR 13818/1997 da ABNT para placas prensadas, é necessário que se conheça o comportamento térmico das misturas cerâmicas. Sendo assim, obtiveram-se as curvas de absorção de água e retração linear em função da proporção dos materiais precursores. Os corpos de prova foram sinterizados a temperatura de 1130 °C em forno industrial para retratar ao máximo a realidade da linha de produção e seguiram o mesmo padrão dos anteriores, assim como a pressão de compactação e os métodos de ensaio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Variação da granulometria das matérias-primas

A primeira variável de processo estudada foi a granulometria das matériasprimas e sua influência nas propriedades de absorção de água e módulo de resistência à flexão, sendo um teste preliminar para validar as demais metodologias.

A obtenção de uma granulometria através do processo de moagem é um método de cominuição, ou seja, a diminuição gradual do tamanho dos grãos e a homogeneização das matérias-primas (RAHAMAN, 2003, ZAIED *et al.*, 2015).

Segundo PRADO (2008), a distribuição granulométrica interfere na estabilidade dimensional à medida que o tamanho, o formato, a rugosidade e a homogeneização do pó determinam o preenchimento do molde de prensagem e os pontos de contato entre as partículas. A diminuição do tamanho dos grãos aumenta a superfície específica das partículas, determinando a amplitude das reações entre a fase sólida e as fases líquidas e gasosas, devido ao aumento da área de contato entre os grãos, podendo afetar as propriedades tecnológicas do produto final (GÓES, 2014).

As peneiras utilizadas seguem as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, com as referências ABNT 40, 50, 60 e 80 (Tabela 6), sendo que a abertura referente à peneira ABNT 50 é a utilizada na linha de produção da empresa parceira.

ABNT	Abertura (µm)		
40	420		
50	297		
60	250		
80	177		

Tabela 6: Padrão de abertura de peneiras segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Todas as amostras foram submetidas a medidas de Absorção de Água (AA) e Módulo de Ruptura à Flexão (MRF_q) após serem prensadas a 28 MPa e sinterizadas à temperatura de 1130 °C (queima rápida em forno industrial). Os resultados estão dispostos na Tabela 7, na qual se encontrou adicionalmente os respectivos desvios padrões. É possível notar que a amostra C2 é a que possui menor absorção de água em qualquer configuração, bem como o maior módulo de ruptura à flexão, podendo ser um indício de que a densificação desse material seja a mais adequada. Paralelamente, C1 apresenta altos valores de absorção de água em todas as granulometrias e módulos de ruptura à flexão compatíveis com C3 e C4.

Amostras	Peneira (ABNT)	Absorção de água (%)	MRF _q (MPa)
	40	19.64 ± 0.66	43.67 ± 0.99
C1	50	$16,12 \pm 0,61$	$43,80 \pm 1,02$
CI	60	$18,18 \pm 0,54$	$44,72 \pm 0,59$
	80	$17,87 \pm 0,49$	$43,77 \pm 0,21$
	40	$11,22 \pm 0,62$	$47,79 \pm 0,81$
C^{2}	50	$8,87 \pm 0,39$	$48,13 \pm 0,25$
C2	60	$10,85 \pm 0,59$	$48,37 \pm 0,36$
	80	$11,68 \pm 0,69$	$46,14 \pm 0,41$
	40	$14,91 \pm 0,39$	$43,64 \pm 0,66$
C3	50	$13,06 \pm 0,51$	$44,07 \pm 0,34$
03	60	$15,44 \pm 0,44$	$43,73 \pm 0,51$
	80	$15,99 \pm 0,30$	$42,04 \pm 0,82$
	40	$15,68 \pm 0,44$	$43,46 \pm 0,24$
C4	50	$14,59 \pm 0,51$	$44,16 \pm 0,66$
04	60	$15,23 \pm 0,46$	$43,99 \pm 0,53$
	80	$16,88 \pm 0,80$	$42,11 \pm 0,70$

Tabela 7: Valores de absorção de água e módulo de ruptura à flexão das matériasprimas sinterizadas em função das diferentes granulometrias.

Na Figura 7 são expressos os resultados de absorção de água das peças queimadas em função da granulometria das matérias-primas e observam-se valores de absorção de água que variam de 8,87 a 19,64%, sendo que os valores mais baixos são referentes à abertura de malha da peneira ABNT 50 (297 µm). Esse parâmetro classifica os revestimentos cerâmicos em grupos de absorção de acordo com a Norma NBR 13818: 1997.

A argila C1 apresentou absorção de água de 16%, enquanto ALCÂNTARA *et al.* (2008) encontrou o valor de 14% e GÓES *et al.* (2014) 13%, para amostras dessa mesma jazida, utilizando a abertura da peneira referente a ABNT 50. Somente a amostra C2, com abertura referente à ABNT 50, pode ser utilizada para a produção de revestimentos cerâmicos prensados da classe BIIb (revestimentos monoporosos), que devem apresentar absorção de água de 6 a 10%. Já as demais amostras se classificam no grupo BIII (revestimentos porosos), com absorção de água acima de 10%.



Figura 7: Absorção de água das peças sinterizadas em função da granulometria das matérias-primas segundo a ABNT.

A Figura 8 mostra o comportamento da absorção de água das peças queimadas em função da granulometria das matérias-primas, em que as barras verticais mostram o intervalo de confiança. Estatisticamente, este teste é denominado teste *t*, tendo como objetivo avaliar a existência de um intervalo comum às medições, gerando uma confiabilidade estatística para a média de 95%. O intervalo de confiança de cada medida foi calculado através da Eq.14:

$$t_{N-1} = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{N}}} \tag{14}$$

em que: N é o número de réplicas dos experimentos; x é a média amostral; μ é a média; s é o desvio padrão obtido; t_{N-1} é o valor da distribuição t com N-1 graus de liberdade (HUNTER *et al.*, 1978, MCCALL, 1990, DEVORE, 1995).



Figura 8: Absorção de água das peças sinterizadas em função da granulometria das matérias-primas segundo a ABNT, com seus respectivos intervalos de confiança.

A Figura 9 apresenta os valores do módulo de ruptura à flexão das peças sinterizadas em função da granulometria das matérias-primas. A resistência mecânica de um material determina as limitações do mesmo para aplicações em que o material suporta esforços mecânicos (ACCHAR, 2000) e segundo PADILHA (1997), a presença de porosidade e de fase vítrea na estrutura de materiais cerâmicos tradicionais tem um efeito de redução da resistência mecânica. Pode-se observar que todas as matérias-primas possuem valores de módulo acima de 40 MPa. De acordo com a Norma NBR 13818/1997 da ABNT, a faixa considerada para a classificação dos grupos de absorção para placas prensadas varia de igual ou maior a 12 MPa para o grupo BIII, igual ou maior a 18 MPa para o grupo BIIb, até igual ou maior a 35 MPa para o grupo BIa (ver Tabela 4). Deste modo, todos os valores encontrados do módulo de ruptura à flexão das matérias-primas sinterizadas satisfazem a esse critério de classificação.



Figura 9: Módulo de ruptura à flexão das peças sinterizadas em função da granulometria das matérias-primas.

A Figura 10 mostra o comportamento do módulo de ruptura à flexão das peças queimadas em função da granulometria das matérias-primas, realizado através do teste *t* (Eq.14), em que as barras verticais mostram o intervalo de confiança.



Figura 10: Módulo de ruptura à flexão das peças sinterizadas em função da granulometria das matérias-primas, com seus respectivos intervalos de confiança.

Foram feitos testes baseados na análise da variância (ANOVA), visando verificar se existe diferença significativa entre as médias das amostras, tanto para a absorção de água, quanto para o módulo de ruptura à flexão (Eq. 15):

$$F_{xy} = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \qquad (15)$$

em que: F_{xy} é o valor de *F* calculado; $\sigma_x^2 e \sigma_y^2$ são as variâncias dos grupos amostrais. Em seguida, avalia-se se o valor de F_{xy} obtido encontra-se dentro dos limites estabelecidos em:

$$\left(\frac{1}{F_{100-p\%}}, v_2, v_1\right) < F < (F_{p\%}, v_1, v_2)$$

em que: v_1 e v_2 representam o grau de liberdade dos conjuntos amostrais analisados e $F_{p\%}$ e $F_{100-p\%}$ são os valores tabelados de F para um determinado nível de confiança (HUNTER *et al.*, 1978, MCCALL, 1990, DEVORE, 1995).

Assim, para 95% de confiança (p = 0,025%), se o valor do F (F calculado) for maior que $F_{0,025}$ ou menor que $1/F_{0,975}$, ou seja, ficar fora do limite tabelado, isto mostra que os erros não são equivalentes. Outro modo é pelo valor de p (p-value), que se menor que 5% ($\alpha = 0,05$), indica que as médias são diferentes. Vale ressaltar que todos os testes estatísticos mostrados admitem implicitamente que as medidas experimentais estão distribuídas de forma normal.

Os resultados apresentados na Figura 8, com intervalos de confiança de 95%, mostram que a absorção de água das amostras de C2 são estatisticamente diferentes em todas as situações, já para C3 e C4, as médias não podem ser consideradas estatisticamente diferentes, para qualquer granulometria. O módulo de ruptura à flexão, conforme mostra a Figura 10, com intervalos de confiança de 95%, indicam que os resultados obtidos são estatisticamente iguais para C1, C3 e C4. Já para C2, os resultados são estatisticamente diferentes em todas as situações.

5.2 Dependência da densidade com a granulometria e pressão de compactação

A etapa de prensagem é responsável pela consolidação do corpo verde através da redução do volume de poros intragranulares e intergranulares. Esta consolidação é atribuída ao deslocamento e reordenação dos grânulos, fazendo com que se alcance a

densidade aparente do pó empacotado, a redução de vazios intergranulares por deformação plástica e/ou fratura do grânulo. Assim, é alcançada a densidade aparente do grânulo e a redução da porosidade intergranular por deslizamento das partículas e reordenação das mesmas, levando a uma configuração mais densa (BELTRÁN *et al.*, 1996, ALVES, 2009).

Quase todo o volume dos poros eliminado durante a compactação corresponde aos poros intergranulares. Em uma massa com boa fluidez, ocorre o preenchimento das cavidades de maneira uniforme e compacta (OLIVEIRA, 2000).

Outro aspecto importante com relação à operação de prensagem diz respeito à uniformidade com que a pressão é aplicada ao longo do volume da peça, para que não haja gradientes de densidade. No presente trabalho, utilizou-se a prensagem uniaxial em todas as peças.

As densidades dos corpos de prova foram medidas segundo o método de Arquimedes com imersão em mercúrio. Os resultados obtidos para os corpos de prova verdes conformados a diferentes valores de pressão com a malha correspondente a ABNT 50 (297 µm) são apresentados na Figura 11 e mostram o perfil de comportamento das amostras. A partir dos resultados, nota-se que a densidade aparente tem uma relação direta com a pressão de compactação, evoluindo com o acréscimo da pressão, como demonstra a linha de tendência. A amostra C2 é a que apresentou uma configuração mais densa, possivelmente por sua distribuição granulométrica, a forma e textura superficial dos grânulos e também a aderência dos grânulos entre si (ALBERO, 2000). Com a menor abertura de peneira (ABNT 80: 177 µm), nota-se que o reordenamento dos grãos é facilitado na amostra C4, sugerindo redução da porosidade intergranular pelo deslizamento das partículas, conforme nos mostra o gráfico com os valores máximos de densidade aparente em função da granulometria das amostras estudadas (Figura 12). Porém, de acordo com testes de análise de variância, estatisticamente, as diferenças não são significativas.

Os resultados com a abertura da peneira correspondente a ABNT 50 têm uma maior uniformidade e estão mais próximos dos valores utilizados na produção de revestimentos cerâmicos (AMORÓS *et al.*, 1998). Segundo NORTON (2007), esperase um aumento da densidade a verde com a pressão de compactação, seguida de um patamar, comportamento que não foi atingido no intervalo de valores experimentais usados nesse trabalho.



Figura 11: Densidade aparente em função da pressão de compactação das matériasprimas com a granulometria referente a ABNT 50 (297 µm) mostrando o perfil de comportamento das amostras.



Figura 12: Valores máximos de densidade aparente em função da granulometria das matérias-primas estudadas.

A Figura 13 apresenta os valores de densidade aparente final dos corpos de prova queimados a 1130 °C por 23 min, em função da pressão de compactação do corpo verde. A granulometria utilizada foi a ABNT 50 (297 µm), para a qual a maior parte das amostras atingiu a maior densidade a verde. Observa-se na Fig. 13 que a maior densidade aparente foi obtida para a pressão de compactação de 28 MPa. Considerando que a maior densidade aparente a verde foi alcançada para os maiores valores de pressão (ver Fig. 11), pode-se concluir que nem sempre a máxima densidade a verde resulta na máxima densidade do corpo queimado. Para essa pressão de compactação, C2 apresentou resultados estatisticamente diferentes, com 95% de confiança, de C3 e C4. Já os resultados de C1 estão dentro da margem de erro mínima em relação a C2.

Durante o ciclo térmico, são liberados gases existentes no interior do compacto ou formados por reações químicas durante o aquecimento. Esses gases são transportados ao meio externo à medida que o processo de sinterização avança. Entretanto, quando a porosidade aparente do compacto a verde é reduzida, existe uma maior tendência à formação de porosidade fechada, aprisionando o gás no interior do compacto e dificultando a densificação. A interconexão entre os poros e o meio externo deixa de existir e o gás é aprisionado no interior dos poros. Durante a queima é formada fase vítrea, mas a porosidade fechada dificulta o avanço do fluxo laminar dessa fase. À medida que este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado no interior do poro aumenta em função da diminuição do volume do poro, tornando cada vez mais difícil a densificação. O aumento da pressão de compactação e da temperatura também contribui para o aumento da pressão interna dos gases, ao mesmo tempo em que reduz a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros supera o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros também aumente, gerando o fenômeno conhecido como inchamento dos poros, prejudicando a densificação final do produto (BELTRÁN et al., 1996; ALVES, 2009).



Figura 13: Densidade dos corpos de prova sinterizados a 1130 °C por 23 min em função da pressão de compactação, utilizando a abertura de peneira referente à ABNT 50.

Como variável de processo comparativa, determinaram-se as densidades aparente a verde e dos corpos de prova compactados queimados na linha de produção da empresa parceira, com pressão nominal de 28 MPa. Os corpos de prova produzidos com as matérias-primas granuladas em peneira ABNT 50 foram queimados a 1130 °C e sua densidade foi determinada pelo método de Arquimedes por imersão em mercúrio. Os resultados estão dispostos na Tabela 8. Pode-se observar que os valores de densidade aparente dos corpos a verde apresentaram resultados estatisticamente equivalentes, com 95% de confiança, estando também de acordo com os resultados obtidos com a prensa de laboratório (ver Fig. 11).

A densidade aparente das amostras após queima na linha de produção a 1130 °C por 23 min, estatisticamente com 95% de confiança, também está de acordo com os resultados obtidos em laboratório. Esses resultados demonstram que as condições experimentais utilizadas em laboratório reproduzem de forma confiável os parâmetros da linha de produção. Dessa forma, os resultados desse estudo poderão ser considerados para otimização do processo produtivo em larga escala.

Amostras	Pressão (MPa)	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade final (g/cm ³)
C1	28,0	$1,81 \pm 0,06$	$2,01 \pm 0,11$
C2	28,0	$1,81 \pm 0,06$	$2,19 \pm 0,10$
C3	28,0	$1,79 \pm 0,04$	$1,94 \pm 0,08$
C4	28,0	$1,81 \pm 0,06$	$1,98 \pm 0,11$

 Tabela 8: Valores de densidade aparente dos corpos a verde e dos corpos queimados na linha de produção da empresa.

De acordo com os resultados de granulometria com abertura de peneira referente a ABNT 50 (297 μ m) e pressão de compactação de 28 MPa, obtiveram-se os melhores valores de densidade aparente dos corpos queimados, tanto em testes de laboratório, quanto na linha de produção, sendo esses os parâmetros utilizados para a preparação dos corpos de prova das etapas seguintes.

5.3 Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas

A Figura 14 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas realizadas por difração de luz laser para as quatro matérias-primas estudadas, após passarem por peneira com abertura de 297 μ m (correspondente a ABNT 50). Observase o perfil aproximadamente Gaussiano em todas as curvas, o que confirma a distribuição homogênea das partículas (ZAIED *et al.*, 2015).

De acordo com a Norma NBR 6502/1995 da ABNT, a classificação de acordo com o tamanho das partículas é a seguinte: fração argila (menor que 2 μ m), fração silte (entre 2 e 20 μ m) e fração areia (maior que 20 μ m).

A proporção de partículas com diâmetro menor que 2 μ m (fração argilosa) está associada com a presença de argilominerais e é fator determinante para a plasticidade do material. Matérias-primas utilizadas para a produção de revestimento cerâmico necessitam de plasticidade suficiente para garantir a conformação do produto por prensagem (SANTOS, 1997).



Figura 14: Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas realizada por difração a laser.

5.4 Limites de Atterberg das matérias-primas

A Tabela 9 apresenta os resultados para tamanhos de partícula, obtidas por difração de luz laser e os limites de Atterberg (LL, LP e IP) das amostras. Pode-se observar que a amostra C2 foi a que apresentou a maior proporção de partículas com tamanho menor do que 2 μ m, conhecida como fração argilosa da matéria-prima. A amostra C2 também foi a que apresentou o maior índice de plasticidade, o que confirma a dependência entre IP e a fração argilosa, previamente relatada por MAHMOUDI (2008). A elevada plasticidade está associada com produtos com uma maior resistência mecânica após prensagem (MAROTO, 2015). Materiais que apresentam IP entre 1 e 7% são considerados fracamente plásticos, de 7 a 15% são medianamente plásticos e acima de 15%, altamente plásticos (MAESTRELLI *et al.*, 2013). De acordo com essa classificação, os valores de índices de plasticidade (IP) determinados para C1, C2 e C3 indicam que essas argilas são altamente plásticas (IP > 15%). Por outro lado, C4 é moderadamente plástica, com IP = 15%. O valor mínimo ideal para a produção

cerâmica é de 15% (MAHMOUDI *et al.*, 2008), indicando que as quatro argilas estudadas podem ser utilizadas para este fim.

				1				
	Tamanho das partículas (%)				Limites de Atterberg (%)			
Amostras	< 2 (µm)	2 – 20 (µm)	20 – 200 (µm)	> 200 (µm)	d _m (µm)	LL	LP	IP
C1	4,25	48,98	46,77	-	25,0	52	22	30
C2	13,11	64,37	22,52	-	6,5	59	25	34
C3	5,27	43,30	51,43	-	26,5	49	30	19
C4	4,11	40,99	54,90	-	30,0	39	24	15

Tabela 9: Distribuição do tamanho, diâmetro médio das partículas e limites de Atterberg das matérias-primas.

5.5 Diagrama de gresificação das matérias-primas

O diagrama de gresificação é uma ferramenta bastante útil para se determinar o intervalo desejado de temperatura de sinterização dos corpos cerâmicos, possibilitando a determinação da temperatura na qual ocorre a máxima densificação do material, representada pela mínima absorção de água e máxima retração linear de queima. Além disso, a curva de gresificação permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, podendo ser de grande utilidade como um instrumento de controle de qualidade (MELCHIADES *et al.*, 1996).

Para obter o diagrama de gresificação, as amostras foram sinterizadas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, com valores de temperatura máxima em 1000, 1050, 1100 e 1150 °C e tempo de patamar igual a 3 min. As medidas de absorção de água e retração linear foram realizadas de acordo com a Norma 13818/1997 da ABNT (ver item 4.2 do capítulo de Materiais e Métodos). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 15 e 16 para as amostras C1, C2, C3 e C4.

Em todos os diagramas de gresificação, nota-se que os valores de absorção de água diminuem com o acréscimo da temperatura, ocorrendo o inverso com a retração linear, que aumenta substancialmente. Na Figura 15, observa-se que o comportamento de sinterização da amostra C2 revela uma elevada retração linear (6,8%) e a menor absorção de água (7,8%) em relação a C1, C3 e C4, fato relacionado à configuração mais densa observada anteriormente para essa amostra. A maior estabilidade dimensional (3,7%) foi verificada em C1 (Fig. 15). Adicionalmente, foi a que 41 apresentou maior absorção de água em toda a faixa de temperatura estudada. Na Figura 16, vale destacar a intensa diminuição da absorção de água em virtude do aumento da temperatura de sinterização em C4, com uma variação de aproximadamente 8% entre 1000 e 1150 °C. As variações das propriedades de absorção de água e retração linear podem ser, provavelmente, devido ao aumento da quantidade de fase líquida que penetra nos poros, fechando-os e isolando-os. A tensão superficial do líquido e a capilaridade fazem que os poros fiquem mais próximos, reduzindo, consequentemente, a porosidade (BACCOUR *et al.*, 2009).

A absorção de água é o parâmetro, segundo a norma NBR 13818/1997, que define a classe à qual os produtos pertencem e nota-se que os valores observados em todas as amostras as classificam no grupo BIII de revestimentos porosos com absorção de água acima de 10%, com exceção de C2, que se enquadra ao grupo BIIb de revestimentos monoporosos, que devem apresentar absorção de água de 6 a 10%.

Vale ainda destacar que as escalas dos eixos de absorção de água e retração linear não possuem a mesma escala para que a curva de gresificação tenha a forma encontrada na literatura para posterior comparação, como em CELIK (2010).



Figura 15: Diagramas de gresificação com as grandezas físicas absorção de água e retração linear em função da temperatura de sinterização das matérias-primas C1 e C2.



Figura 16: Diagramas de gresificação com as grandezas físicas absorção de água e retração linear em função da temperatura de sinterização das matérias-primas C3 e C4.

5.6 Composições químicas das matérias-primas (FRX)

A Tabela 10 apresenta as composições químicas das argilas, determinadas por fluorescência de raios X. Os resultados mostram que todas as argilas são constituídas, principalmente, por SiO₂ e Al₂O₃. Estes óxidos são associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos (ALCÂNTARA *et al.*, 2008, DONDI *et al.*, 2001). A maior quantidade de SiO₂ foi determinada para a amostra C3. Esse componente é importante para a fabricação de revestimentos cerâmicos do tipo BIIb, uma vez que proporciona maior facilidade de manipulação (ou trabalhabilidade) e favorece a compactação. No entanto, a presença de SiO₂ em proporções acima de 60% pode também provocar baixa resistência mecânica dos corpos cerâmicos sinterizados, além de reduzir a retração durante a queima (SEYNOU *et al.*, 2011). A presença de Fe₂O₃ em quantidades de 4,7% a 7,1% também foi detectada nas amostras. Esses valores são aceitáveis para uso em revestimentos cerâmicos do tipo BIIb, sendo este elemento responsável pela cor avermelhada das peças sinterizadas. Destaca-se o elevado teor de óxido de cálcio em C4 (12%) e C1 (7%), caracterizando essas argilas como calcárias (GONZALEZ *et al.*, 1990).

A argila C1 foi previamente estudada por ALCÂNTARA *et al.* (2008), que relata a formação de manchas em corpos cerâmicos produzidos com esse material, após sinterização a 1140 °C. Este comportamento foi associado ao alto teor de CaO, avaliado em 10%. Este valor relatado é maior do que o determinado no presente trabalho (7%). Considerando que essa referência foi publicada em 2008, pode-se associar essa aparente discrepância à variação da concentração de CaO em diferentes extratos dessa jazida, que vem sendo continuamente lavrada. Analisando os teores de óxidos alcalinos, observa-se que a amostra C2 possui a maior concentração de K₂O, enquanto a concentração de Na₂O é aproximadamente a mesma nas quatro amostras estudadas. Os compostos alcalinos e alcalino-terrosos possuem efeito fundente, reduzindo a temperatura de formação de fase líquida e aumentando a retração linear durante a queima (CARGNIN *et al.*, 2011, LÓPEZ *et al.*, 2011).

Óxidos (%)	C1	C2	C3	C4
SiO ₂	50,2	52,1	63,0	45,3
Al_2O_3	15,5	18,6	16,7	14,1
Fe_2O_3	6,2	6,8	4,7	7,1
CaO	7,2	2,1	0,9	12,7
K ₂ O	3,2	4,7	3,8	3,2
Na ₂ O	0,5	0,4	0,6	0,7
MgO	2,2	2,3	1,5	2,3
TiO_2	0,7	0,8	0,6	0,8
Perda ao fogo	14,3	12,1	8,2	13,8

Tabela 10: Composições químicas das matérias-primas determinadas por fluorescência de raios X (FRX).

A Figura 17 apresenta o diagrama ternário dos resultados das composições químicas das matérias-primas estudadas no presente trabalho. O diagrama ternário apresenta de forma clara e concisa o estado de equilíbrio para uma dada composição.

Verificou-se nos vértices a quantidade de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e a soma dos óxidos fundentes (K₂O+Na₂O+CaO+Fe₂O₃+MgO), necessários para possibilitar uma microestrutura compatível com as propriedades finais desejadas. O SiO₂ nas argilas está associado com o quartzo como mineral acessório, podendo contribuir para a formação da fase vítrea na presença de feldspatos durante a sinterização. O Al₂O₃ é o componente nas argilas que ajuda a formar a fase mulita e confere refratariedade ao material cerâmico (SEYNOU *et al.*, 2011, DONDI *et al.*, 2001).

Observa-se que C3 apresenta alto teor de SiO_2 e baixa concentração de óxidos fundentes, o que é desfavorável à formação de fase vítrea (VIEIRA *et al.*, 2011). Na amostra C4 a proporção de sílica e alumina é pequena em relação às demais, entretanto, é a que apresenta um maior percentual de óxidos fundentes.



Figura 17: Diagrama ternário do sistema SiO₂–Al₂O₃–K₂O+Na₂O+CaO+Fe₂O₃+MgO, obtido através das medidas de fluorescência de raios X (FRX). As análises químicas foram previamente normalizadas para 100%.

A Tabela 11 fornece os teores de CaO, Na₂O e K₂O detectados em cada amostra. Nota-se que C2 e C3 possuem teor de CaO abaixo de 3%. De acordo com Enrique (1998), o CaO atua como fundente até o limite de 3% em massas de revestimento cerâmico. A porcentagem de álcalis (Na₂O e K₂O) é outro fator preponderante para o processo de densificação, devido à grande tendência de formação de fase líquida durante a queima (ENRIQUE, 1998). Considerando a soma dos percentuais de CaO e álcalis nas amostras C3 e C2, pode-se concluir que C2 possui uma maior proporção de óxidos fundentes, favoráveis ao processo de densificação (VIEIRA *et al.*, 2011). Por outro lado, as argilas com alto teor calcário, como é o caso de C1 e C4, tendem a apresentar maior porosidade e menor resistência mecânica após a queima (ENRIQUE, 1998). Adicionalmente, essas duas matérias-primas possuem proporções de óxidos alcalinos inferiores aos observados para C3 e C2.

Argila	CaO (%)	$Na_2O + K_2O$ (%)
C3	0,9	4,4
C2	2,1	5,1
C1	7,2	3,7
C4	12,7	3,9

Tabela 11: Percentuais de CaO, Na₂O e K₂O nas matérias-primas estudadas, determinados por medidas de FRX.

5.7 Análises mineralógicas das matérias-primas (DRX)

Os padrões de difração das matérias-primas são apresentados na Figura 18 e se correlacionam positivamente com os resultados observados por fluorescência de raios X. As fases cristalinas foram identificadas de acordo com o banco de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e as principais fases detectadas foram quartzo, caulinita, muscovita, montmorilonita, calcita, feldspato e hematita.



Figura 18: Padrões de difração de raios X das matérias-primas e seus respectivos minerais de acordo com o banco de dados da ICSD.

De acordo com CELIK (2010), os argilominerais caulinita e montmorilonita conferem a plasticidade necessária para garantir a conformação pelo processo de prensagem. Para confirmar a presença de montmorilonita, que é um argilomineral do grupo das esmectitas com estrutura laminar potencialmente instável, formada pelo empilhamento de camadas compostas por uma folha octaédrica intercalada a duas folhas tetraédricas, determinou-se o padrão de difração de amostras glicoladas (ou seja, saturadas com etilenoglicol). A montmorilonita apresenta um aumento do espaçamento interlamelar devido à absorção de moléculas de água ou álcoois, como o etilenoglicol, entre suas camadas estruturais (GRIM, 1962). Desta forma, aumenta-se a distância interplanar referente à direção (001) que pode ser verificada nos ensaios de DRX em que há o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores em relação aos ensaios das amostras secas (ALBERS *et al.*, 2002).

A partir do deslocamento do pico das amostras glicoladas, confirma-se a presença de esmectita/montmorilonita. Sem este ensaio, é impossível indicar se a distância interplanar basal se refere à haloisita ou esmectita/montmorilonita, pois ambas apresentam na sua forma normal espaçamento de 14 Å.

Os padrões de difração de raios X da amostra C3 seca e tratada com etilenoglicol podem ser observados na Figura 19, em que nota-se que houve o deslocamento do ângulo referente à direção (001) da amostra glicolada para um ângulo de valor menor. De acordo com a Lei de Bragg ($n\lambda = 2dsen\theta$), essa redução é causada pelo aumento da distância interplanar e esses valores podem ser calculados. A presença de montmorilonita nessa amostra foi confirmada pelo deslocamento de 5,8° (d = 15,2 Å) para 5,3° (d = 16,9 Å). Os mesmos resultados foram obtidos para as outras amostras, o que confirma a presença do argilomineral montmorilonita, sendo que os deslocamentos encontrados foram de 15,2 Å para 17,1 Å na amostra C1, de 15,4 Å para 17,2 Å em C2 e de 14,0 Å para 16,0 Å em C4.



Figura 19: Padrões de difração de raios X da amostra C3 seca e tratada com etilenoglicol, mostrando o deslocamento do pico da montmorilonita na amostra glicolada.

A porcentagem de cada fase cristalina presente nas amostras foi estimada a partir da intensidade relativa dos picos principais de cada fase (MACEDO *et al.*, 2004), utilizando-se o programa de análise Match! na versão Demo. Os valores são apresentados na Tabela 12 e nota-se que as matérias-primas constituem-se principalmente de quartzo. A amostra C2 apresenta as maiores proporções dos minerais caulinita, muscovita e feldspato, o que é consistente com as concentrações de Al_2O_3 e K_2O detectadas por FRX para essa amostra (ver Tabela 10). O mineral feldspato desempenha um papel importante em materiais cerâmicos, atuando como agente de fluxo para reduzir as temperaturas de fusão das argilas e conferir alta densificação após queima (CELIK, 2010, DAS *et al.*, 2003). A porcentagem de calcita variou consideravelmente entre as amostras estudadas, com extremos de 1,1% em C3 e 13,7% em C4.

Minerais (%)	C1	C2	C3	C4
Quartzo	55,7	51,8	65,1	57,1
Caulinita	6,3	10,7	7,4	5,5
Muscovita	11,8	14,0	11,2	12,1
Montmorilonita	5,6	4,9	4,6	6,7
Calcita	8,6	2,8	1,1	13,7
Feldspato	6,3	9,9	6,2	3,2
Hematita	5,7	5,9	4,4	1,7

Tabela 12: Composições mineralógicas das matérias-primas determinadas por difração de raios X (DRX).

5.8 Análise da evolução das fases cristalinas durante a queima

A Figura 20 mostra as fases resultantes após tratamento térmico a 550 °C. Por comparação com a Figura 18, é possível perceber a ausência dos picos da caulinita após o tratamento térmico. Esse resultado é indicativo da formação de metacaulinita amorfa, uma fase de transição resultante dos processos de desidroxilação completa da caulinita, como descrito na reação (Eq. 16):

$$\begin{array}{rcl} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O & \rightarrow & Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 & + & 2H_2O \\ Caulinita & metacaulinita \end{array}$$
(16)



Figura 20: Padrões de difração de raios X das matérias-primas após tratamento térmico.

As Figuras 21 e 22 apresentam os difratogramas das amostras sinterizadas a temperaturas de 1100 e 1150 °C, nas quais aparecem picos característicos da mulita. Durante o aquecimento, ocorre a reorganização estrutural da metacaulinita entre 980 e 1000 °C, produzindo uma fase amorfa rica em SiO₂ e uma fase espinélio (γ -Al₂O₃). Em decorrência da reação entre essas duas fases, a fase espinélio é transformada em mulita (ESCALERA *et al.*, 2014). Tanto a fase amorfa quanto a mulita desempenham um papel importante no processo de densificação e aumento da resistência mecânica do produto final (BACCOUR *et al.*, 2008; BACCOUR *et al.*, 2009).

A mulita foi observada em todas as amostras a partir de 1000 °C, sendo que a quantidade aumenta na temperatura de 1150 °C como resultado da dissolução de parte do quartzo na fase líquida (LÓPEZ *et al.*, 2011).

As amostras apresentam também as fases hematita (Fe_2O_3), guelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$) e anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), com proporções maiores dessas duas últimas em C1 e C4 devido ao maior teor de cálcio nessas amostras.



Figura 21: Padrões de difração de raios X das matérias-primas sinterizadas a 1100 °C.



Figura 22: Padrões de difração de raios X das matérias-primas sinterizadas a 1150 °C.

5.9 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das matérias-primas

Praticamente todos os compostos contendo ligações covalentes absorvem várias frequências da radiação eletromagnética na região do infravermelho no espectro. A radiação quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular e, como resultado, as ligações químicas sofrem deformações axiais e angulares (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

As análises de espectroscopia no infravermelho mostradas na Figura 23 indicam a presença de caulinita com picos em 3697 cm⁻¹ e 915 cm⁻¹ e de ilita em 3625 cm⁻¹. A banda em 1442 cm⁻¹ indica a presença de carbono e a ocorrência de pequenas bandas na região de 1515 cm⁻¹ são referentes à deformação axial C=O (FARMER, 2000, FELHI *et al.*, 2008, SDIRI *et al.*, 2010, ZAIED *et al.*, 2015).

Em 1648 cm⁻¹ observa-se a banda referente ao estiramento assimétrico de Si-O-Si. A banda de absorção em 1430 cm⁻¹ está relacionada à calcita. Bandas devido às vibrações de alongamento SiO₂ são vistas em 999 cm⁻¹ e as de 915 cm⁻¹ sugerem a 53 deformação Al-OH-Al (QTAITAT, 2005, MARITAN *et al.*, 2006). Picos de quartzo foram detectados próximos a 790 cm⁻¹ e 690 cm⁻¹ (NAYAK, 2007). Assim, os resultados de FTIR confirmam, adicionalmente, os resultados dos ensaios de DRX e FRX.



Figura 23: Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) das matérias-primas.

5.10 Determinação da matéria orgânica nas matérias-primas

A reatividade de argilominerais pode influenciar importantes propriedades em revestimentos cerâmicos e dependem da quantidade de matéria orgânica contida (OUAHABI *et al.*, 2014).

Para a determinação dos valores percentuais de matéria orgânica, foram realizados ensaios segundo a norma NBR 13600/1996, de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.1 do capítulo de Materiais e Métodos, que consiste em um método quantitativo baseado na decomposição da matéria orgânica em altas temperaturas, sendo posteriormente comparado com as perdas de massa obtidas através dos ensaios de termogravimetria na mesma faixa de temperatura (ver Figura 24).

Os valores percentuais do teor de matéria orgânica nas matérias-primas variaram de 1,3% em C4 a 2,4% em C2 (Tabela 13) e estão de acordo com relatos recentes, como os de OUAHABI *et al.* (2014), que encontrou em argilas, com potencial utilização na produção de indústrias cerâmicas, valores de 1,3 a 3,4% e 2,4% em ELERT *et al.* (2015), que estudaram a influência da matéria orgânica sobre a reatividade de argilominerais.

norma (19) e por ensulo de termogravimenta (19).				
Matéria orgânica (%)	Matéria orgânica (%)			
Norma NBR 13600	Termogravimetria			
$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$			
$2,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$			
$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$			
$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$			
	Matéria orgânica (%) Norma NBR 13600 $2,1 \pm 0,1$ $2,4 \pm 0,2$ $1,6 \pm 0,1$ $1,3 \pm 0,1$			

Tabela 13: Valores percentuais de matéria orgânica nas matérias-primas segundo anorma NBR 13600/1996 e por ensaio de termogravimetria (TG).

Os resultados demonstraram grande confiabilidade na determinação da matéria orgânica, tanto pela norma NBR 13600/1996, quanto por termogravimetria. A análise de variância (ANOVA), com 95% de confiabilidade, mostra que o valor de p determinado foi de 0,94 e, acima de 0,05, as médias podem ser consideradas equivalentes (iguais). Outro indicativo desse teste é que o valor de *F*calculado (0,0054) é menor que o valor de *F*crítico (5,9873), indício de que os resultados são iguais, quando estatisticamente comparados.

5.11 Análises térmicas TG/DTG e DTA das matérias-primas

As curvas de TG/DTG e DTA são apresentadas nas Figuras 24 e 25 e podem ser interpretadas à luz das transformações químicas e mineralógicas que ocorrem em cada amostra (MOTA *et al.*, 2008). Os eventos observados abaixo de 110 °C, em todas as curvas, são devidos à perda de água adsorvida (ARAB, 2015). Em particular, para materiais contendo montmorilonita, a perda de massa observada durante o aquecimento entre 50 a 200 °C corresponde à liberação de moléculas de água a partir da zona de hidratação hidrofóbica situada entre as folhas de silicato. Todas as curvas de DTA (Figura 25) apresentam um pico endotérmico em torno de 480 °C, acompanhado por perda de massa registrada na Figura 24. Este evento térmico corresponde à desidroxilação da caulinita, que consiste na remoção da água estrutural, seguida pela

formação de metacaulinita (PTACEK et al., 2010), como pode ser observado nos padrões de difração de raios X na Figura 22, sendo possível perceber a ausência dos picos da caulinita após o tratamento térmico a 550 °C. Esse resultado é indicativo da formação de metacaulinita, uma fase de transição resultante dos processos de desidroxilação completa da caulinita. Uma perda de massa considerável ocorre em torno de 680 °C e pode estar associada a dois eventos térmicos que ocorrem em temperaturas muito próximas. Um deles é a desidroxilação da montmorilonita (PTACEK et al., 2010) e o outro é a decomposição térmica do CaCO₃, que alguns autores relacionam com o seu grau de cristalinidade e que será vista com mais detalhes adiante, resultando em CaO e gás CO2 (CARGNIN et al., 2011, RAHAMAN, 2003, CARDIANO et al., 2008, ZAMUDIO et al., 2011, GUNASERAKAN, 2007, SHOVAL et al., 1993), com efeito deletério sobre a densificação (SOUSA, 2005). As maiores perdas de massa a estas temperaturas são observadas para C4 e C1, o que é consistente com o fato de que essas duas amostras apresentaram os maiores teores de calcita e montmorilonita (ver Tabela 12). Após esses eventos, não houve perda de massa significativa e observou-se a ausência desses dois minerais após o tratamento térmico a 1100 e 1150 °C (Figuras 21 e 22), indício de suas decomposições.



Figura 24: Curva termogravimétrica e sua primeira derivada (TG/DTG) das matériasprimas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.


Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) das matérias-primas sob taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Tabela 14 apresenta as perdas de massa determinadas a partir da área sob os picos de DTG a 480 e 680 °C, bem como a perda de massa total de cada matéria-prima a 1150 °C. Os valores obtidos são consistentes com as fases mineralógicas de cada amostra (ver Tabela 12). A amostra C2 apresentou a maior concentração de caulinita (10,7%) e a maior perda de massa (3,3%) à temperatura de 480 °C. Por outro lado, a amostra C4 apresentou as concentrações mais elevadas de calcita (13,7%) e a maior perda de massa (4,9%), a T = 680 °C. A menor e a maior perda de massa total foram observadas para as amostras C3 e C1, respectivamente, provavelmente devido à quantidade de argilominerais e carbonato de cálcio presentes.

Tabela 14: Perdas de massa determinadas por medidas de termogravimetria (TG) das matérias-primas em determinados intervalos de temperatura.

Temperatura	Perda de massa (%)				
(°C)	C1	C2	C3	C4	
480	2,9	3,3	2,1	1,8	
680	4,3	3,4	2,1	4,9	
1150	14,3	12,1	8,1	13,8	

5.12 Decomposição térmica do carbonato de cálcio a diferentes taxas de aquecimento

A decomposição do carbonato de cálcio, um processo endotérmico, é mostrada na Figura 26 em temperaturas entre aproximadamente 600 e 720 °C com diferentes taxas de aquecimento para a amostra C4. Os valores observados no presente trabalho, para todas as matérias-primas, estão abaixo do valor de 780 °C, relatado por ZAIED *et al.* (2015). Alguns autores relatam essa temperatura de decomposição apenas com sua cristalinidade (CARDIANO *et al.*, 2008, MAHMOUDI, 2008, ZAMUDIO *et al.*, 2011), podendo ocorrer no intervalo de 600 a 900 °C e segundo ESCARDINO (2010), essas partículas devem ter um diâmetro médio de até 3,5 µm. DONDI *et al.* (2014) relata que a temperatura de decomposição térmica da calcita ocorre devido ao ciclo de queima e o CO_2 liberado da repartição do CaCO₃ pode causar defeitos no produto final. Com isso, a cinética de desagregação da calcita tem de ser acelerada por: i) a redução do tamanho das partículas de carbonato, ii) promover a permeabilidade ao gás através da diminuição da densidade do corpo verde por carga inferior na prensagem e iii) a limitação da quantidade de carbonato.



Figura 26: Curvas de termogravimetria (TG) e sua primeira derivada (DTG) da amostra C4 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.

Na Figura 27 tem-se as curvas da primeira derivada das análises de termogravimetria (DTG) das amostras C1, C2 e C3 que mostram a decomposição da calcita em função de diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C/min), sendo que após o final da decomposição dos carbonatos, não há mais perda de massa considerável em nenhuma amostra. Nota-se que a taxa de aquecimento influencia o intervalo de decomposição, à medida que os picos são deslocados e alongados, assim como a quantidade de calcita, que afeta diretamente tanto o intervalo de decomposição quanto a intensidade máxima dos picos, estando de acordo com a composição mineralógica vista anteriormente (ver Tabela 12).

As temperaturas de decomposição observadas no presente trabalho e as relatadas na literatura diferem, provavelmente, pelo tamanho das partículas de calcita e pela quantidade de carbonato de cálcio, que modifica o curso das reações. Sendo assim, devem-se utilizar taxas de aquecimento menores para acelerar a cinética de desagregação da calcita, combinadas com a limitação da quantidade das partículas de carbonato e a redução do tamanho dessas partículas. Na indústria, em que o ciclo térmico nessa faixa de temperatura emprega taxas de aquecimento da ordem de 60 °C/min, o intervalo de decomposição da calcita sofre um aumento considerável.



Figura 27: Curvas da primeira derivada das análises de termogravimetria (DTG) das amostras C1, C2 e C3 realizadas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min.

5.13 Análises dilatométricas das matérias-primas

As curvas dilatométricas realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min das matérias-primas são mostradas na Figura 28. Observa-se, em todas as curvas, uma ligeira expansão até aproximadamente 850 °C, sendo que, a 573 °C, a expansão foi mais acentuada devido à transformação do quartzo α para β (SALEM *et al.*, 2009, ZAIED *et al.*, 2015), exceto em C2 que apresenta menor porcentagem de quartzo livre (ver Tabela 12). A partir de 573 °C, houve uma redução gradual da taxa de expansão, ocorrendo o início da sinterização, seguida de uma retração exponencial (SALEM *et al.*, 2009).

Os resultados apresentados na Tabela 11, com os percentuais de CaO, Na₂O e K₂O determinados por medidas de FRX, apontaram que a amostra C2 possui maior quantidade de fundentes (carbonato de cálcio até o limite de 3% e óxidos alcalinos), o que favorece a maior retração linear observada na Figura 28. Apesar das vantagens em relação às demais amostras, a argila C2 sofreu deformação durante a queima até 1150 °C, como pode ser observado na Figura 29. Este efeito, conhecido como deformação piroplástica, pode se dever à grande proporção de fundentes na amostra, um alto teor de Fe₂O₃ e, ainda, a quantidade de matéria orgânica (AMORÓS, 1998). Uma das formas de controle da deformação durante a queima é o ajuste do ciclo térmico através das curvas dilatométricas, para que a placa continue dentro das normas exigidas (PRADO *et al.*, 2008).



Figura 28: Curvas dilatométricas das matérias-primas realizadas a taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 29: Corpos sinterizados à temperatura de 1150 °C, em que se observa a deformação piroplástica da amostra C2.

5.14 Evolução da densidade das matérias-primas em função da temperatura de sinterização

A Figura 30 mostra o comportamento de densificação das amostras em função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria (Eq. 7: $\rho = \rho_0/(1 - \Delta L/L_0)^3$), supondo contração isotrópica dos corpos, na qual ρ_0 e L_0 são a densidade e comprimento iniciais dos corpos cerâmicos à verde e ΔL é a retração linear medida nos ensaios de dilatometria (RAHAMAN, 2003). Vale destacar o aumento da densidade na amostra C2 em relação às demais, atingindo o valor máximo de 2,55 g/cm³ a 1120 °C, havendo em seguida uma redução nesse valor.

Em C3 nota-se que, apesar desse material apresentar valores ideais de CaO, K_2O e Na₂O, houve a menor densificação aparente e após queima devido, provavelmente, ao elevado teor de quartzo relatado na Tabela 12 (65,1%), o que lhe atribui um caráter mais refratário pois o quartzo é um material não-plástico, conferindo resistência a verde para o objeto e mantendo a forma durante a sinterização, reduzindo a distorção e o encolhimento (VIEIRA *et al.*, 2008), esse comportamento é caracterizado pela menor perda de massa nas análises de termogravimetria (ESCALERA *et al.*, 2014), como visto na Tabela 14 e a formação de pequena quantidade de fase líquida na sinterização, sendo que essa fase líquida resulta em uma melhor densificação das amostras (CELIK, 2010, ESCALERA *et al.*, 2014).



Figura 30: Densidade como uma função da temperatura de sinterização, calculada a partir da relação com a retração linear nas medidas de dilatometria.

5.15 Análise da microestrutura dos corpos sinterizados

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figuras 31A e 31B) foram realizadas da superfície de fratura das matérias-primas sinterizadas a 1150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nessa faixa de temperatura ocorre maior formação de fase líquida, a qual se distribui melhor pela estrutura, promovendo maior redução do volume de poros, tendo como consequência uma maior resistência (PINHEIRO *et al.*, 2010). A porosidade aberta vai sendo eliminada e a superfície de fratura vai mudando de aspecto, tornando-se mais densa e regular (ESCALERA *et al.*, 2014). Nota-se em C1, C3 e C4, que a fase líquida não está completamente distribuída pela estrutura. A argila C2 mostra uma configuração de maior densificação e regularidade, como se observa na Figura 30. Essa microestrutura densa é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas obtidas para C2 (ver Tabelas 9, 10, 11, 12 e 14 e Figuras 7, 8, 12, 13, 14, 16, 22, 23, 26, 27 e 28).





Figura 31(A): Micrografias da superfície de fratura das matérias-primas C1 e C2 sinterizadas a 1150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.





Figura 31(B): Micrografias da superfície de fratura das matérias-primas C3 e C4 sinterizadas a 1150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

5.16 Determinação dos parâmetros cinéticos das matérias-primas

Foram utilizados dois modelos para a determinação dos parâmetros cinéticos. O primeiro com base na norma ASTM E1641-13 – *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method*, que descreve a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação de Arrhenius e fator pré-exponencial por termogravimetria, com base no pressuposto de que a decomposição obedece a uma cinética de primeira ordem, usando o método isoconversional de Ozawa/Flynn/Wall.

A partir do gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento contra o recíproco da temperatura absoluta (Figura 32), determinou-se o coeficiente angular e uma primeira estimativa da energia de ativação utilizando a Eq. (17) para a matéria-prima C1:



$$E = -(R/b) * \Delta(\log\beta) / \Delta(1/T)$$
(17)

Figura 32: Gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento contra o recíproco da temperatura absoluta e o ajuste linear de C1 para a determinação da energia de ativação.

Com o procedimento descrito conforme o item 4.3 do capítulo de Materiais e Métodos determinou-se o valor refinado *E*, reportado como a energia de ativação de Arrhenius. O fator pré-exponencial *A* foi determinado a partir da Eq. (18), sendo os dados dispostos na Tabela 15 para todas as matérias-primas:

$$A = (\beta' R \ln(1 - \alpha) . 10^{a})/E$$
(18)

Os valores obtidos para as energias de ativação obedecem a relação com a quantidade de óxidos fundentes (Na₂O+K₂O, ver Tabela 11) nas amostras, já que a fusão do óxido de potássio e a decomposição dos carbonatos ocorrem a temperaturas próximas. Assim sendo, quanto maior a proporção desses óxidos, maiores os valores de energia de ativação. Os resultados desse método mostram que C2, devido principalmente à quantidade de fundentes, conforme discutido anteriormente, apresenta maior energia de ativação na etapa de decomposição, anterior à sinterização, o que deve facilitar a densificação a temperaturas mais baixas.

Existe um efeito de compensação ou isocinético entre os parâmetros cinéticos, em que alterações na energia de ativação provocam mudanças no valor do fator préexponencial (SALEM *et al.*, 2009, CARGNIN *et al.*, 2011).

Amostra	Energia de ativação (kJ/mol)	Fator pré-exponencial (min ⁻¹)		
C1	183 ± 2	$21,5 \pm 0,1$		
C2	259 ± 47	$32,9 \pm 0,2$		
C3	248 ± 56	$31,9 \pm 0,3$		
C4	231 ± 21	$26,7 \pm 0,2$		

Tabela 15: Parâmetros cinéticos das matérias-primas determinados pelo método de Ozawa/Flynn/Wall com base na norma ASTM E1641-13 – *Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry*.

No presente trabalho, foi dada uma atenção especial para o comportamento da retração durante o estágio final de sinterização na região linear das curvas de dilatometria, que podem ajudar a estabelecer uma curva de queima apropriada para fins industriais. Para isso, foi utilizado outro modelo, que se baseia nos resultados da Figura 33. Ela contém o gráfico do logaritmo natural da retração linear em função do inverso da temperatura absoluta para a matéria-prima C1. A região linear na fase final de sinterização desses gráficos pode ser ajustada de acordo com a equação de Arrhenius (Eq. 19) (RAHAMAN, 2003, CARGNIN *et al.*, 2011, SALEM *et al.*, 2009):

$$\ln R_L = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \frac{1}{T} \tag{19}$$

Pela análise dessa equação, percebe-se que o gráfico de $\ln R_L$ em função do inverso da temperatura absoluta é linear, com coeficiente angular igual a $-E_a/R$, sendo *R* a constante dos gases ideais e E_a a energia de ativação para o processo.



Figura 33: Gráfico de Arrhenius e o ajuste linear para C1 na região linear das curvas de dilatometria na etapa final de sinterização.

A densificação devido à difusão de massa é o modelo usado para a equação de Arrhenius na etapa final de sinterização e possui relação direta com a granulometria, já que partículas menores são mais reativas, o que tende a facilitar o empacotamento e melhorar a densificação. Baixos valores de energia de ativação significam maior facilidade para transporte de massa durante a queima, de modo que esse transporte ocorre a temperaturas mais baixas e de forma mais rápida.

Os resultados das energias de ativação obtidos para cada ajuste nos respectivos intervalos de temperatura são mostrados na Tabela 16, na qual se observa o menor valor para C2 devido a maior quantidade de argilominerais (partículas abaixo de 2 μ m) e menor diâmetro médio das partículas. Esse resultado demonstra que o uso da matéria-prima C2 resulta em uma sinterização mais rápida e com menor custo energético, o que é um resultado bastante promissor para a redução de custos na produção de revestimentos cerâmicos (SANTOS *et al.*, 2016).

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)	R^2
C1	1130 a 1150	174 ± 10	0,99988
C2	1100 a 1120	57 ± 3	0,99714
C3	1130 a 1150	197 ± 15	0,99943
C4	1130 a 1150	188 ± 12	0,99947

Tabela 16: Energias de ativação das matérias-primas determinadas por Arrhenius nos intervalos de temperatura indicados.

Para as demais amostras, os resultados das energias de ativação estão compatíveis com CARGNIN *et al.* (2011), que encontrou valores médios de 178 kJ/mol para materiais utilizados na produção de revestimentos cerâmicos do tipo BIIa. A boa concordância entre os resultados e a referência valida a metodologia utilizada no presente trabalho.

5.17 Misturas cerâmicas

A formulação cerâmica é uma das etapas mais importantes para a produção de revestimentos, na qual as respostas a serem observadas e medidas estão relacionadas funcionalmente com as proporções dos componentes (CORNELL, 1997). A composição química e as fases cristalinas devem seguir uma dependência linear na proporção de cada um dos materiais na mistura, tal como descrito pela Eq. (20):

 $E(Y) = \alpha_0 Z_0 + \alpha_1 Z_1 + \alpha_2 Z_2 + \dots + \alpha_p Z_p$ (20)

em que *E* (*Y*) é o valor esperado de *Y*, o parâmetro α_i é a proporção do material *i* na mistura e Z_i é a propriedade individual do material *i*, com $\sum_i \alpha_i = 1$ (SMITH, 2005).

Um modelo de dependência linear foi utilizado para a composição das massas cerâmicas a partir das misturas das matérias-primas aos pares, a fim de testar a previsibilidade das propriedades das formulações com base nas características dos componentes individuais e a influência sobre a densidade a verde e após queima, a absorção de água e a retração linear final. Obtiveram-se seis misturas cerâmicas, denominadas M1, M2, M3, M4, M5 e M6, com três proporções diferentes em % (75/25, 50/50 e 25/75), além das próprias matérias-primas individuais (conforme Tabela 5 do item 4.5 do capítulo de Materiais e Métodos).

5.18 Valores de densidade dos corpos verdes e sinterizados das misturas cerâmicas

Os valores esperados para a densidade a verde e após queima das misturas cerâmicas foram calculados, com base no modelo de dependência linear dos materiais precursores (Eq. 19) e as proporções da Tabela 5, para que se possa confrontar posteriormente com os valores experimentais de densidade a verde e após queima das misturas cerâmicas. Com isso, os erros entre os valores teóricos e experimentais podem ser estimados, verificando-se a validade do modelo.

A Figura 34 mostra o comportamento de densidade a verde e após queima da mistura cerâmica M1 (C1/C2) com base na dependência linear dos materiais precursores, em que os extremos indicam o valor de densidade de cada matéria-prima constituinte. O desvio padrão foi calculado com base nos valores encontrados anteriormente das matérias-primas isoladas.

Os valores previstos de densidade a verde e após queima das demais misturas cerâmicas M2, M3, M4, M5 e M6 foram estimados utilizando-se os mesmos parâmetros para poderem ser comparados da mesma forma.



Figura 34: Densidades previstas dos corpos verdes e sinterizados da mistura cerâmica M1 com base na dependência linear dos materiais precursores.

Os valores experimentais de densidade dos corpos verdes e sinterizados das misturas cerâmicas foram obtidos de acordo com o procedimento descrito no item 4.5 do capítulo de Materiais e Métodos.

A Figura 35 mostra os valores experimentais de densidade dos corpos verdes e sinterizados a 1130 °C da mistura cerâmica M1 (C1/C2) em função da proporção dos materiais precursores, na qual observou-se um comportamento muito próximo do linear e coerente com os valores preditos, com erros de no máximo 1% em relação ao valor teórico para os corpos verdes e 3% para os corpos sinterizados, sendo, estatisticamente, considerados iguais, com 95% de confiança, segundo a análise de variância (ANOVA). Comportamento semelhante foi observado nas misturas cerâmicas M4 e M5, que obtiveram também maiores valores de densidade devido a essas misturas apresentarem em sua composição a matéria-prima C2, como discutido anteriormente em 5.1, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.11, 5.13 e 5.14.



Figura 35: Valores experimentais de densidade dos corpos verdes e sinterizados a 1130 °C da mistura cerâmica M1 em função da proporção dos materiais precursores.

Através da comparação entre os valores de densidade calculados e experimentais das misturas cerâmicas, os erros foram estimados e um modelo empírico para a dependência linear das misturas pôde ser validado. As respostas observadas estão relacionadas funcionalmente com as proporções dos componentes, tal como descrito pela Eq. (20), já que os erros dos valores experimentais em relação aos teóricos estão abaixo de 3%, mantendo-se dentro do intervalo de dispersão esperado (Figura 36) e considerados, estatisticamente, equivalentes. Dessa forma, esse modelo se mostra útil para prever o comportamento das misturas cerâmicas e pode ser utilizado para formulação de massa cerâmica em escala industrial, desde que conhecidas as características dos materiais precursores.



Figura 36: Valores experimentais e previstos de densidade dos corpos sinterizados das misturas cerâmicas.

Espera-se, com base nos resultados dos valores de densidade dos corpos verdes e sinterizados das misturas cerâmicas, nos quais se observou um comportamento muito próximo do linear e coerente com os valores preditos, com erros dentro do desvio padrão em todas as situações, que as energias de ativação da cinética de sinterização das misturas cerâmicas também obedeçam ao modelo linear representado pela Eq. (20).

5.19 Curvas de gresificação das misturas cerâmicas

Para conhecermos o comportamento térmico das misturas cerâmicas, obtiveramse as curvas de absorção de água e retração linear em função da proporção dos materiais precursores, nos quais se constata a máxima densificação pela resposta representada pelo mínimo de absorção de água e máxima retração linear de queima (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2002). Com isso, pode-se classificar o produto final em grupos de absorção segundo a Norma NBR 13818/1997 da ABNT para placas prensadas.

As Figuras 37 (A, B e C) apresentam o comportamento das propriedades absorção de água e retração linear das misturas cerâmicas em função da proporção dos materiais precursores. Como pode ser observado, à medida que se aumenta o percentual relativo à matéria-prima do depósito C2, ocorre uma redução acentuada da taxa de absorção de água, acompanhada de um relativo aumento da retração linear, comportamento devido às propriedades distintas desse material, que promovem o aumento da densificação. Os maiores valores de absorção de água foram das formulações M3 e M2, respectivamente, fato diretamente relacionado às propriedades da argila C1, que apresenta aproximadamente 18% de absorção de água. Com base nos resultados, pode-se afirmar que somente determinadas proporções das misturas cerâmicas M1, M4 e M5 se adequam à classe BIIb dos grupos de absorção, relativa a revestimentos cerâmicos monoporosos conforme a norma técnica NBR 13818/1997, sendo que todas as demais se enquadram na classe BIII, relativa a revestimentos cerâmicos porosos, segundo os mesmos grupos de absorção.



Figura 37 (A): Curvas de absorção de água e retração linear da mistura cerâmica M1 em função da proporção dos materiais precursores.



Figura 37 (B e C): Curvas de absorção de água e retração linear das misturas cerâmicas M4 e M5 em função da proporção dos materiais precursores.

6 CONCLUSÕES

Foram estudadas quatro diferentes argilas em amostras representativas de cada depósito para demonstrar suas potencialidades para aplicação no segmento de produção de revestimentos cerâmicos. Analisou-se a influência das variáveis de processo granulometria, prensagem, formulação da mistura cerâmica, taxa de aquecimento e temperatura máxima de queima sobre a densificação do material através de caracterizações físicas, químico-mineralógicas e microestruturais.

Todas as argilas apresentaram em sua composição o mineral calcita que, a depender da porcentagem, influi diretamente nas propriedades do produto e é determinante para ajustes no ciclo de queima e previsão da energia mínima para que a sinterização ocorra. Os resultados mostraram que a decomposição do carbonato de cálcio retarda o processo de sinterização e a evolução do CO_2 favorece a porosidade aberta, desempenhando um efeito deletério no desenvolvimento das propriedades tecnológicas das peças.

Nas matérias-primas C1, C3 e C4, há um maior volume de poros, já em C2 a configuração da estrutura é mais densa, evidenciando a correlação entre a formação de fase líquida e a redução de porosidade nos corpos cerâmicos sinterizados. Essa microestrutura densa é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas obtidas para C2, demonstrando a importância da combinação das quantidades de óxidos álcalis, do teor de calcita e do tamanho das partículas.

O índice de plasticidade obteve valores satisfatórios para conformação por prensagem de revestimento do tipo BIIb, em todas as amostras, e o modelo linear testado pode ser útil para prever o comportamento das misturas cerâmicas, uma vez que as propriedades das matérias-primas sejam conhecidas.

O menor valor de energia de ativação em C2 indica que, nessa argila, as reações ocorrem mais rapidamente. Isto demonstra que o uso dessa matéria-prima pode resultar em menores gastos energéticos no processo de produção com curvas de queima mais eficientes, porém, as alterações dimensionais observadas nessa amostra são muito superiores às demais, podendo ser um inconveniente na produção de peças cerâmicas quanto às dimensões finais devido à elevada retração linear.

É previsível que o presente trabalho venha a ajudar a melhorar o conhecimento sobre essas matérias-primas, bem como contribuir para a exploração dos depósitos e a otimização na fabricação de revestimentos cerâmicos no estado de Sergipe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, W., 2000, Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia, Natal, Ed. EDUFRN.

ALBERO, J. L. A., 2000, "A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte II: a compactação", Cerâmica Industrial, v. 5, n. 6, pp. 14-20.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O., 2002, "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X", Cerâmica, 48, pp. 32-36.

ALCÂNTARA, A. C., M. S. BELTRÃO, H. A. OLIVEIRA, I. F. GIMENEZ, L. S. BARRETO, 2008, "Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe-Brazil", Applied Clay Science, 39, pp. 160-165.

ALVES, H. J., 2009, Efeito da porosidade sobre o manchamento de porcelana, Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM E1641-2013: Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method.

AMORÓS, 1998, Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas, 1ª Edición, Instituto de Tecnologias Cerámicas – AICE, Castellón, Espanha.

ANDRADE, F. A., AL-QURESHI, H. A., HOTZA, D., 2010, "Measuring and Modeling the Plasticity of Clays", Materials Research, 13, pp. 36-41.

ARAB, P. B., PEJON, O. J., 2015, "Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests", Applied Clay Science, 114, pp. 133-138.

ARSENOVIC, M., PEZO, L., MANCIC, L., RADOJEVIC, Z., 2014, "Thermal and mineralogical characterization of loess heavy clays for potential use in brick industry", Thermochimica Acta, 580, pp. 38-45.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABCERAM, disponível em http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4, acesso em 11/04/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13600/1996, Solo -Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C - Método de ensaio, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 13818/1997, Placas cerâmicas para revestimento, Especificação e métodos de ensaio, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 6459/1984, Determinação do limite de plasticidade de solos, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7180/1984, Determinação do limite de liquidez de solos, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE FABRICANTES DE CERÂMICA – ANFACER, disponível em http://www.anfacer.org.br e http://www.anfacer.org.br/#!historiaceramica/c207, acesso em 23/03/2016.

BACCOUR, H., MEDHIOUB, M., JAMOUSSI, F., MHIRI, T., 2009, "Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia", Journal Materials Processing Technology, 209, n.6, pp. 2812–2817.

BACCOUR, H., MEDHIOUB, M., JAMOUSSI, F., MHIRI, T., DAOUD, A., 2008, "Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits of Southern Tunisia", Materials Characterization, 59, pp. 1613-1622.

BELTRAN, A., 1996, "Extruded rustic floor tiles II: Impact of the composition on the body's behavior during firing and fired product characteristics", Tile Brick International, 12, pp. 320–326.

BÉTARD, F., CANER, L., GUNNELL, Y., BOURGEON, G, 2009, "Illite neoformation in plagioclase during weathering: Evidence from semi-arid Northeast Brazil", Geoderma, 152, n. 12, pp. 53-62.

BOSCHI, A. O, 2014, "Desempenho da Indústria Brasileira de Revestimentos Cerâmicos entre 2009 e 2013", Cerâmica Industrial, 19, n. 5, pp. 7.

BOSCHI, A. O., BÓ, M. D., MELCHIADES, F., 2009, "Utilização do Método de Aditividade para Formulações Cerâmicas: Aplicações e Restrições", Cerâmica Industrial, 16, pp. 24-28.

BRANCO, P. M., 2008, Dicionário de Mineralogia e Gemologia, São Paulo, Ed. Oficina de Textos.

BRINDLEY, G. W., BROWN, G., 1980, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, London, Mineralogical Society.

CARBAJAL, L., RUBIO-MARCOS, F., BENGOCHEA, M., A., FERNANDEZ, J., F., 2007, "Properties related phase evolution in porcelain ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, 27, pp. 4065-4069.

CARDIANO, P., SERGI, S., STEFANO, C., IOPPOLO, S., PIRAINO, P., 2008, "Investigations on ancient mortars from the Basilian monastery of Fragal", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 91, pp. 477-481.

CARGNIN, M., SOUZA, S. M. A. G., SOUZA, A. A. U., NONI, A. J., 2011, "Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa", Cerâmica, 57, pp. 461-467.

CARTER, C. B., NORTON, M. G., 2007, Ceramic Materials: Science and Engineering, New York, Ed. Springer.

CASTRO, R. H. R, van BENTHEM, A., 2013, Sintering, Engineering Materials, Berlin, Ed. Springer-Verlag Heidelberg.

CASTRO, R. J. S., 2015, "Estudo do efeito do feldspato e resíduo de caulim na produção de revestimento cerâmico", *Cerâmica Industrial*, 20, n. 1, pp. 30.

CELIK, H., 2010, "Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry", Applied Clay Science, 50, pp. 245-251.

CORNELL, J. A., 1997, Experiments and mixtures, New York, Ed. John Wiley & Sons.

DAS, S. K., DANA, K., 2003, "Differences in densification behavior of K- and Nafeldspar containing porcelain bodies", Thermochimica Acta, 406, n. 1, pp. 199-206.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., 2007, Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre, Ed. EDIPUCRS.

DEVORE, J. L., 1995, Probability and Statistics for Engineering and the Sciences, New York, 4th Ed. Wadsworth Publishing.

DONDI, M., GUARINI, G., LIGAS, P., PALOMBA, M., RAIMONDO, M., URAS, I., 2001, "Chemical, mineralogical and ceramic properties of kaolinitic materials from the Tresnuraghes mining district (Western Sardinia, Italy)", Applied Clay Science, 18, pp. 145-152.

DONDI, M., RAIMONDO, M., ZANELLI, C., 2014, "Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification", Applied Clay Science, 96, pp. 91-109.

ENRIQUE, E. J., 1998, "Decomposición de carbonatos durante la coccion de piezas de revestimiento cerámico vidreado. Relacion com la aparicion de pinchados", *Qualicer*, pp. 20-32.

ESCALERA, E., TEGMAN, R., ANTTI, M., ODÉN, M., 2014, "High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic–illitic clays heated to 1250 °C", Applied Clay Science, 101, pp. 100-105.

ESCARDINO, A., GARCÍA-TEN, J., FELIU, C., MORENO, A., 2010, "Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing, Kinetic study", Journal of the European Ceramic Society, 30, pp. 1989–2001.

ESPOSITO, L., SALEM, A., GUALTIERI, A., JAZAYERI, S. H., 2005, "The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles", Ceramics International, 31, pp. 233-240.

FARMER, V. C., 2000, "Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite", Spectrochimica Acta A Mol. Biomol. Spectroscopy, 56, pp. 927–930.

FELHI, M., TLILI, A., GAIED, M. E., MONTACER, M., 2008, "Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi EI Bader in the far north of Tunisia", Applied Clay Science, 6, pp. 208-217.

GALWEY, A. K., BROWN, M., E., 1999, Thermal Decomposition of Ionic Solids, Amsterdam, Ed. Elsevier.

GOES, J. R., AZEVEDO, T. F., DUTRA, T. X. C., SANTOS, V. B., JUNIOR, J. B. S., BARRETO, L. S., 2014, "Avaliação da potencialidade de argilas da formação geológica

Calumbi e Riachuelo em Sergipe para aplicação em revestimento cerâmico", Cerâmica, 60, pp. 211.

GONZALEZ, F., ROMERO, V., GARCIA, G., GONZALEZ, M., 1990, "Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries", Applied Clay Science, 5, pp. 361-369.

GRIM, R. E., 1962, Applied Clay Mineralogy, New York, Ed. Mc-Graw Hill Publ. Company Ltd.

GUGGENHEIM, D., MARTIN, R., T., 1995, "Definition of clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees", Clays Clay Mineralogy, 43, pp. 255-256.

GUNASEKARAN, S., ANBALAGAN, G., 2007, "Thermal decomposition of natural dolomite", Bulletin Materials Science, 30, pp. 339-343.

HOLKOVA, Z., PACH, L., KOVA, V., SVETI, S., 2003, Ceram. Silik., 47, pp. 13-19.

HUNTER, W. G., HUNTER, J. S., BOX, G. E. P., 1978, Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, New York, Ed. John Wiley and Sons.

JORDÁN, M. M., MARTÍN-MARTÍN, J. D., SANFELIU, T., GÓMEZ-GRAS, D., FUENTE, C., 2009, "Mineralogy and firing transformations of Permo-Triassic clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies", Applied Clay Science, 44, pp. 173-177.

KIPPAX, P., 2005, "Measuring particle size using modern laser diffraction techniques", Disponível em: http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/\$file/

LÓPEZ, S. Y. R., RODRIGUEZ, J. S., SUEYOSHI, S. S., 2011, "Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware", Journal of Ceramic Processing Research, 12, pp. 228-233.

MACEDO, Z. S., FERRARI, C. R., HERNANDES, A. C., 2004, "Self-propagation high-temperature synthesis of bismuth titanate", Powder Technology, 139, pp. 175-181.

McCALL, R. B., 1990, Fundamental Statistics for the Behavioral Sciences, New York, 5th ed., Ed. Harcourt Brace Jovanovich.

MAESTRELLI, S. C., ROVERI, C. D., NUNES, A. G. P., FAUSTINO, L. M., AIELO G. F., PINTO, CAL, T. M. L., RIBEIRO, F. F., MARIANO, N. A., 2013, "Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas-MG", Cerâmica, 59, pp. 242-247.

MAHMOUDI, S., SRASRA, E., ZARGOUNI, F., 2008, "The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties", Applied Clay Science, 42, pp. 125-130.

MARITAN, L., NODARI, L., MAZZOLI, C., MILANO, A., RUSSO, U., 2006, Applied Clay Science, 31, n. 1-2, pp. 1-6.

MAROTO, J. M. M., AZCÁRATE J. A. A., 2015, "An accurate, quick and simple method to determine the plastic limit and consistency changes in all types of clay and soil: The thread bending test", Applied Clay Science, 114, pp. 497-502.

MELCHIADES, F. G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O., 1996, "A Curva de Gresificação: Parte I", Cerâmica Industrial, 1, n. 4, pp. 30-31.

MELCHIADES, F. G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O., 1997, "A Curva de Gresificação: Parte I", Cerâmica Industrial, 1, 30-31.

MILHEIRO, F. A., FREIRE, M. N., SILVA, A. G., HOLANDA, J. N., 2005, "Densification behavior of red firing Brazilian kaolinitic clay", Ceramics International, 31, pp. 757-763.

MODESTO, C. O., BERNARDIN, A. M., 2008, "Determination of clay plasticity: indentation method versus Pfefferkorn method", Applied Clay Science, 40, pp. 15-19.

MOTA, L., TOLEDO, R., MACHADO, A. L., HOLANDA, J., VARGAS, H., FARIA, R., 2008, "Thermal characterization of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing", Applied Clay Science, 42, pp. 168-172.

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M., 2003, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, 2nd Edition, England, Ed. John Wiley & Sons.

MURRAY, H., 2000, "Traditional and new applications for kaolin smectite, and palygorskite: a general overview", Applied Clay Science, 17, pp. 207-221.

NAYAK, P. S., SINGH, B. K., 2007, Bull. Mater. Science, 30, 3, pp. 235-239.

NGUN, B. K., MOHAMAD, H., SULAIMAN, S. K., OKADA, K., AHMAD, Z. A., 2011, "Some ceramic properties of clays from central Cambodia", Applied Clay Science, 53, pp. 33-41.

OLIVEIRA, A., P., N., 2010, "Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos", Centro Cerâmico do Brasil, Apostila de Revestimento Cerâmico.

OLIVEIRA, P. N., 2000, "Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos", Cerâmica Industrial, v. 5, n. 6, pp. 32-36.

OUAHABI, M. E., DAOUDI, L., FAGEL, N., 2014, "Mineralogical and geotechnical characterization of clays from northern Morocco for their potential use in the ceramic industry", Clay Minerals, 49, pp. 35-51.

PADILHA, A. F., 1997, Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades, São Paulo, Ed. Hemus.

PINHEIRO, B. C. A., SILVA, A. G. P., 2010, "Uso de matérias-primas do Rio Grande do Norte na preparação de massa cerâmica para grês porcelanato", Cerâmica Industrial, 15, pp. 29-34.

PRADO, A. C. A., ZANARDO, A., MENEGAZZO, A. P. M., MORENO, M. M. T., 2008, "Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha", Cerâmica, 54, n. 332, pp. 466-471.

PRADO, A. C. A., ZANARDO, A., MORENO, M. M. T., MENEGAZZO, A. P. M., 2008, "Redução da susceptibilidade à deformação piroplástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas", Cerâmica, 54, pp. 7-11.

PRESS, W. H., SAUL, A. T., VETTERLING, W. T., FLANNERY, B. P., 1992, Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing, 2nd ed., New York, Ed. Cambridge University Press.

PTACEK, P., KUBATOVA, D., HAVLIKA, J., BRANDSTETR, J., SOUKAL, F., OPRAVIL, T., 2010, "The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis", Powder Technology, 204, pp. 222-226.

QTAITAT, M. A., Al-TRAWNEH, I. N., 2007, Spectrochimica Acta - Part A, 61, pp. 1519-1522.

RAHAMAN, M. N., 2003, Ceramic Processing and Sintering, 2nd Edition, Missouri, Taylor & Francis.

REED, J. S., 1995, Principles of Ceramics processing, Second Edition, New York, Ed. John Wiley and Sons.

SALEM, A., JAZAYERI, S. H., RASTELLI, E., TIMELLINI, G., 2009, "Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite", *Journal of Materials Processing Technology*, 209, pp. 1240-1245.

SÁNCHEZ, E., ORTZ, M. J., GARCÍA-TEM, J., CANTAVELLA, V., 2001, "Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final", Cerâmica Industrial, 6, pp. 15-22.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L., CAVA, S. S., PASKOCIMAS, C. A., CERISUELO, E., LONGO. E., CARDA, J. B., 2002, "Modelamento do Processo de Gresificação de Massas Cerâmicas de Revestimento", Cerâmica, 48, pp. 217-222.

SANTOS, C. P., OLIVEIRA, H. A., OLIVEIRA, R. M. P. B., MACEDO, Z. S., 2016, "Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe – Brasil", Cerâmica, 62, pp. 147-156.

SANTOS, P. S., 1997, Ciência e tecnologia de argilas, 3^ª Edição, São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda.

SCHUMACHER, B. A., 2002, "Methods For The Determination Of Total Organic Carbon (TOC) In Soils and Sediments", Las Vegas, US Environmental Protection Agency.

SDIRI, A., HIGASHI, T., HATTA, T., JAMMOUSSI, F., Tase, N., 2010, "Mineralogical and spectroscopy characterization, and potential environmental use of limestone from the Abiod formation, Tunisia", Environmental Earth Science, 61, 1275-1287.

SEGADÃES, A. M., 1987, Diagrama de Fases – Teoria e Aplicação em Cerâmica, São Paulo, Edgard Blucher.

SEGADÃES, A. M., 2006, "Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes", Advances in Applied Ceramics, 105, pp. 46-54.

SEGADÃES, A. M., CARVALHO, M.A., ACCHAR, W., 2005, "Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products", Applied Clay Science, 30, pp. 42-52.

SEYNOU, M., MILLOGO, Y., OUEDRAOGO, R., TRAORE, K., TIRLOCQ, J., 2011, "Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso", Applied Clay Science, 51, pp. 499-505.

SHAW, N. J., 1989, "Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification", Advanced Ceramics, 21, pp. 16-21.

SHOVAL, S., GAFT, M., BECK, P., KIRSH, Y., 1993, "Thermal behavior of limestone and monocrystalline calcite tempers during firing and their use in ancient vessels", Journal of Thermal Analysis, 40, pp. 263-267.

SMITH, W. F., 2005, Experimental design for formulation, ASA-SIAM Series on Statistics and Applied Probability, SIAM Philadelphia: ASA, Alexandria, VA.

SOARES, R. A. L., CASTRO, R. J. S., NASCIMENTO, R. M., 2012, "Estudo da potencialidade da aplicação de uma argila contaminada com calcário na produção de placas cerâmicas", Cerâmica, 58, pp. 475-480.

SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F, 2012, "Characterization of non-calcareous "thin" red clay from south-eastern Brazil: applicability in wall tile manufacture", Cerâmica, 58, n. 29, pp. 29-35.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F., 2005, "Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials", Ceramics International, 31, pp. 215-220.

STEPKOWSKA E., JEFFERIS S., 1992, "Influence of microstructure on firing color of clays", Applied Clay Science, 6, pp. 319-342.

VIANA, P. R. M., 2006, Flotação de espudêmio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfóteros e mistura de coletores. Tese de D.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

VIEIRA C., SANCHEZ R., MONTEIRO S. N., 2008, "Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil", Constr. Build. Materials, 22, pp. 781-787.

VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., DUAILIBI, J. F., 2001, "Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP)", Cerâmica Industrial, 6, n. 6, pp. 21-26.

VYAZOVKIN, S., 2015, Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, Springer International Publishing Switzerland.

WILSON, M. J., 1999, "The origin and formation of clay minerals in soils" past, present and future perspectives", Clay Minerals, 34, pp. 7-25.

YIN, Q., ZHU, B., ZENG, H., 2010, Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics, Berlin, Ed. Springer-Verlag Heidelberg.

ZAIED, F. H., ABIDI, R., SLIM-SHIMI, N., SOMARIN, A. K., 2015, "Potentiality of clay raw materials from Gram area (Northern Tunisia) in the ceramic industry", Applied Clay Science, 1, pp. 112-113.

ZAMUDIO, V. R., CHAVEZ, C. A., CERVANTES, J., 2011, "Clay minerals in historic buildings", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104, pp. 405-410.