

Planejamento experimental aplicado à otimização de massas cerâmicas contendo matérias-primas naturais

(Experimental design applied to the optimization of ceramic pastes obtained from natural raw materials)

F. R. Albuquerque¹, I. M. G. Santos¹, S. J. G. Lima², M. R. Cássia-Santos³,
L. E. B. Soledade¹, A. G. Souza¹, A. E. Martinelli⁴

¹LTM, DQ, CCEN, UFPB - Campus I, João Pessoa, PB 58050-900

²LSR, DEM, CT, UFPB - Campus I, João Pessoa, PB 58050-900

³UFG - Campus Catalão, Catalão, GO

⁴DQ, UFRN, Campus I, Natal, RN 13565-905

Resumo

A otimização da composição é uma etapa de fundamental importância no processamento cerâmico. Neste trabalho, planejamento experimental foi aplicado a fim de se avaliar a relação entre propriedade e a composição de um sistema obtido a partir de matérias-primas naturais extraídas no Pegmatito do Seridó, na região fronteira RN-PB. Para o estudo do sistema ternário foram combinadas variáveis de processo (temperatura: 1100 e 1200 °C; patamar de calcinação: 0 e 2 h), com a utilização de planejamento de misturas, de acordo com o planejamento simplex centróide. Os percentuais mínimos de cada componente na mistura foram de 10% v/v. Foram avaliadas as propriedades reológicas de suspensões aquosas das misturas com 50% v/v, otimizadas com PAA-Na. Determinou-se a porosidade aparente e massa específica aparente, além da retração de queima. A composição mineralógica das peças cerâmicas obtidas a 1200 °C foi basicamente mullita e quartzo. O estudo permitiu especificar a região de composição que leva à maior densidade após sinterização, com um número relativamente pequeno de amostras.

Palavras-chave: matérias-primas naturais, planejamento simplex centróide, formulações cerâmicas.

Abstract

The optimization of the composition is an important step in the development of ceramic products. In this work, experimental design was used in order to evaluate the relationship between properties and the composition of a system obtained from mixtures of natural raw materials extracted from "Pegmatito do Seridó", located near the border of the RN and PB states in Brazil. The processing variables (temperature: 1100 and 1200 °C and calcinations time: 0 and 2 h) and simplex centroid design were combined for the study of the ternary system. The smallest percentage of each component in the mixture was of 10% v/v. The rheological properties of aqueous suspensions obtained with 50% w/w were optimized with PAA-Na. The apparent porosity and apparent specific gravity were determined, besides retraction, after thermal treatment. The mineralogical composition of the ceramic pieces obtained at 1200 °C was basically mullite and quartz. The study allowed specifying the composition region which leads to the highest density after sintering, with a low number of samples.

Keywords: natural raw materials, experimental design, simplex centroid design, ceramic formulations.

INTRODUÇÃO

O setor cerâmico é caracterizado pela aquisição e análise sistemática de informações, que na grande maioria são obtidas experimentalmente. Para conseguir informações experimentais de forma metódica, é possível utilizar, como ferramenta, o planejamento experimental, que abrange o planejamento de ensaios e a análise de informações, minimizando tempo e custos [1]. O planejamento estatístico de experimentos é uma prática já aplicada no desenvolvimento de formulações cerâmicas, com o objetivo de produzir peças com propriedades adequadas para os diferentes setores [2]. Esta prática potencializa os recursos naturais do Brasil, que apresenta as maiores reservas mundiais de matérias-primas naturais.

O Brasil detém cerca de 28% das reservas mundiais de caulim, com reservas de feldspato suficientes para suprir o consumo interno por mais de 400 anos, além de apresentar grandes jazidas de quartzo [3]. Estas matérias-primas são empregadas em vários setores da indústria e do comércio, cabendo destaque à indústria cerâmica, seja para fabricação de porcelanas e sanitários, pisos e revestimentos, restaurações dentárias, entre outros [4].

O feldspato, composto por ortoclásio e albita, é usado em cerâmica branca e vidro de silicatos, sendo também empregado na produção de vernizes e tintas, de fritas metálicas, de eletrodos para solda, abrasivos leves, além de ser utilizado em próteses dentárias [5]. O caulim é formado essencialmente pela caulinita, apresentando em geral,

aparência branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro. O caulim é utilizado na indústria de papel, de catálise, farmacêutica, de fertilizantes, além de ser empregado na indústria cerâmica, particularmente na de sanitários, isolantes, cerâmica branca, refratários e em olarias [6]. A sílica (SiO_2) apresenta várias formas polimórficas dentre as quais se têm o α e β -quartzo, α e β -tridimita, α e β -cristobalita, coesita, stishovita, sílica vítrea e sílica criptocristalina [7].

Nas peças cerâmicas, os argilominerais atuam como uma liga para os constituintes no estado verde; também conferem plasticidade para modelagem do corpo quando na presença de água. O feldspato reage com os outros constituintes, reduzindo a temperatura de sinterização das peças, podendo-se obter peças cerâmicas com temperatura em torno de 1000 °C. O quartzo atua como preenchimento, sendo a fase estável à temperatura de sinterização, reduzindo a retração e distorção da peça cerâmica [8]. O sistema é complexo, pois a presença de impurezas, a temperatura, o tempo e a atmosfera influenciam fortemente as reações químicas e por consequência, a microestrutura do produto final [9].

O objetivo deste trabalho é caracterizar as matérias-primas naturais extraídas no Pegmatito do Seridó, região compreendida pelos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, e avaliar a relação entre as propriedades e a composição do sistema. No presente trabalho, foram empregadas diferentes misturas de quartzo, feldspato e caulim, estudando-se, com o uso do planejamento simplex centróide, duas variáveis de processo, temperatura e patamar de calcinação.

EXPERIMENTAL

Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas naturais utilizadas neste trabalho (caulim, feldspato e quartzo) foram doadas pela ARMIL - Mineração do Nordeste Ltda.. A região de extração fica localizada no Pegmatito do Seridó, englobando áreas fronteiriças da PB e do RN.

A caracterização mineralógica das matérias-primas foi

feita por difração de raios X (DRX) em equipamento D-5000 da Siemens, com radiação K_{α} do ferro ($\lambda = 1,9399$ nm), com 2θ de 10 a 80°. A análise química quantitativa das matérias-primas foi feita por espectroscopia de absorção e emissão atômica em espectrômetro AAnalyst 100, Perkin Elmer, com chama de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ (2600-2800 °C) e $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ (2100-2400 °C). Para abertura da amostra foi empregado o método de fusão com metaborato e dissolução em ácido nítrico [10].

As análises termogravimétricas (TG) foram feitas em um aparelho TGA-50 Shimadzu até 900 °C. Análise Térmica Diferencial (ATD) foi feita com o equipamento Shimadzu DTA-50, com temperatura máxima de 1200 °C [11]. Em ambas as análises foi utilizado ar atmosférico, com taxa de aquecimento de 40 °C.min⁻¹, e massa de 20,0 ± 2,0 mg.

Com um porosímetro de mercúrio Pascal-240 Series determinou-se a área superficial das matérias-primas naturais.

Planejamento experimental

Foram utilizados: (i) o planejamento de misturas, que emprega composições pré-determinadas das matérias-primas para estudar uma região experimental, e (ii) o planejamento fatorial, que possibilita caracterizar um sistema sob a

Tabela I - Matriz de planejamento fatorial 2² para verificar o efeito da temperatura e do patamar de calcinação nas propriedades das misturas.

[Table I - Matrix of 2² factorial design to assess the effect of temperature and calcination time on the properties of the mixtures.]

Ensaio	Patamar de Calcinação	Temperatura (°C)	Codificação do Patamar	Codificação de Temperatura
1	0	1100	-	-
2	2	1100	+	-
3	0	1200	-	+
4	2	1200	+	+

Tabela II - Percentuais em volume e em massa das misturas cerâmicas, em termos dos componentes originais e em pseudocomponentes.

[Table II - Volume and mass percentages of the ceramic mixtures, in terms of both original components and pseudocomponents.]

Mistura	Composições (v/v)			Pseudocomponentes			% Massa		
	X ₁	X ₂	X ₃	x ₁ '	x ₂ '	x ₃ '	feldspato	caulim	quartzo
M ₁	0,80	0,10	0,10	1	0	0	80,89	9,76	9,34
M ₂	0,10	0,80	0,10	0	1	0	10,37	80,05	9,58
M ₃	0,10	0,10	0,80	0	0	1	10,68	10,31	78,99
M ₁₂	0,45	0,45	0,10	½	½	0	46,07	44,46	9,46
M ₁₃	0,45	0,10	0,45	½	0	½	46,76	10,02	43,21
M ₂₃	0,10	0,45	0,45	0	½	½	10,52	45,71	43,76
M ₁₂₃	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	34,61	33,40	31,98

influência de diferentes fatores [12-14]. O planejamento fatorial é uma estratégia experimental baseada na variação conjunta de fatores operacionais. Foram escolhidas duas variáveis: a temperatura e o patamar de calcinação. Os valores de temperatura foram 1100 e 1200 °C, e os de patamar de calcinação 0 h e 2 h. Na Tabela I encontra-se a matriz de planejamento fatorial 2^2 para a temperatura e o patamar de calcinação.

As proporções dos componentes nas misturas foram escolhidas em termos de volume, com um percentual mínimo de 10% v/v para cada componente. Uma vez que a região experimental não engloba todo o simplex, utilizou-se o conceito de pseudocomponentes, que corresponde a uma transformação de variável [14].

Para facilitar a representação dos resultados experimentais, adotou-se a seguinte representação nas misturas: 1 para feldspato, 2 para o caulim e 3 para o quartzo. Na Tabela II, tem-se a representação das proporções dos componentes originais em volume e em massa, e em termos de pseudocomponentes, para um planejamento simplex centróide.

Caracterização das massas cerâmicas

Para os ensaios reológicos foram preparadas suspensões das misturas (M_1 , M_2 , M_3 , M_{12} , M_{13} , M_{23} e M_{123}) com 50% v/v, empregando poliacrilato de sódio - PAA-Na, como defloculante. Empregou-se o viscosímetro LV-DII-Brookfield, avaliando-se além das curvas de viscosidade, as propriedades das misturas [15].

Para os ensaios térmicos (TG e ATD) foram preparadas pastilhas a partir das barbotinas com viscosidades otimizadas. Depois de secas em estufa a 100 °C, as pastilhas foram moldadas com diâmetro equivalente ao do recipiente empregado no ensaio de ATD, com o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Foram confeccionadas peças cilíndricas, com diâmetro de 5 mm, e após tratamento térmico foram determinadas a porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MEA), empregando o método de Arquimedes [16]. A retração também foi avaliada. Os testes foram realizados em triplicatas. As fases das peças obtidas de todas as misturas, após tratamento térmico, foram caracterizadas por DRX. Com o microscópio eletrônico de varredura LEO 1430 realizou-se a caracterização microestrutural das peças.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das matérias-primas

Os difratogramas das matérias-primas naturais são apresentados na Fig. 1. Constata-se que o feldspato é formado pelos minerais microclina ($M-KAlSi_3O_8$) e baixa albita ($A-Na_{0,986}Al_{1,005}Si_{2,995}O_8$). No caulim há apenas caulinita ($C-Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$), e o quartzo é formado pela fase α -quartzo (Q). Na Tabela III, verifica-se que o feldspato apresenta uma relação em massa em torno de 3:1 de K_2O para Na_2O , com baixo teor de ferro e metais alcalinos terrosos. O

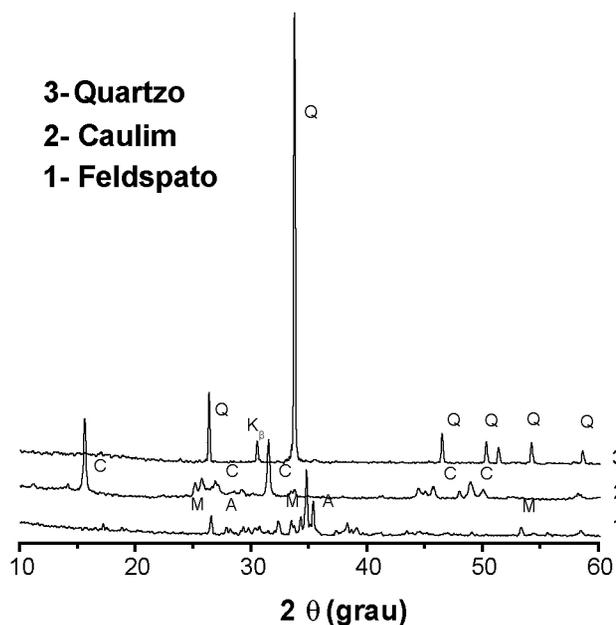


Figura 1: Difratogramas das matérias-primas naturais (M-microclina; A-albita; Q- quartzo; C - caulinita).

[Figure 1: XRD patterns of the natural raw materials (M-Microcline; A – Albite; Q – Quartz; C – kaolinite).]

caulim tem os teores de SiO_2 e Al_2O_3 próximos dos valores teóricos, que são de 39,50% m/m de Al_2O_3 e 46,55% m/m de SiO_2 , corroborando o resultado de DRX. O teor de potássio, com 1,97% m/m de K_2O , indica a presença de material feldspático ou esse elemento está presente como impureza. O quartzo apresenta teor de SiO_2 da ordem de 99%.

Durante o beneficiamento, o quartzo, caulim e feldspato foram triturados e peneirados (200 mesh). A área superficial das matérias-primas indica que o caulim possui uma dimensão de partícula muito inferior aos demais constituintes (Tabela III), com área superficial cerca de dez vezes superior ao do quartzo. Uma ampla variação no tamanho da partícula melhora o empacotamento e reduz a temperatura de sinterização durante a confecção das peças cerâmicas.

Tabela III - Características do feldspato, caulim e quartzo. [Table III - Characteristic of feldspar, kaolin and quartz.]

Analito	Feldspato (%)	Caulinita (%)	Quartzo (%)
SiO_2	66,89	49,54	98,97
Al_2O_3	18,30	33,84	0,41
Fe_2O_3	0,09	0,22	<LD
MgO	0,06	0,061	<LD
CaO	0,21	0,30	<LD
Na_2O	3,50	0,52	0,13
K_2O	10,59	1,97	0,18
TiO_2	<LD	<LD	<LD
Área Superficial / $m^2.g^{-1}$	1,23	4,69	0,52
Densidade / $g.cm^{-3}$	2,60	2,52	2,61

LD: limite de detecção do método.

Nas curvas TG (Fig. 2a) do feldspato e do quartzo não foi observada perda de massa. Este resultado está de acordo com as análises químicas e indica a ausência de carbonatos, sulfatos, matéria orgânica e argilominerais. Para o caulim, verifica-se as etapas de termodecomposição características deste material: a 62 °C ocorre a perda de água adsorvida; em torno de 500 °C, é iniciada a perda de água constitucional, apresentando perda máxima em 598 °C, correspondendo a 12 % m/m. A quantidade de água estrutural teórica da caulinita é de 13,96% m/m.

Nas curvas ATD das matérias-primas (Fig. 2b), observa-se, para o caulim, os processos de desidratação de água adsorvida a 580 °C, com uma transição endotérmica relacionada com a perda de grupos hidroxila. Em torno de 1030 °C, há uma reorganização dos átomos na rede estrutural da metacaulinita, resultando na formação de mulita. Para o

feldspato, não são evidenciadas transições, entretanto, cabe ressaltar que em torno de 1050 °C, teoricamente começa o processo de fusão, e próximo desta temperatura observa-se uma inflexão na curva ATD. Para o quartzo, verificou-se a transição reversível $\alpha \rightarrow \beta$ a 570 °C [17, 18].

Caracterização das misturas

As barbotinas foram preparadas com o percentual em volume de 50% v/v, definido em ensaios experimentais prévios, de maneira que tivessem fluidez adequada ao processamento. Foi utilizado 0,5% m/m de PAA-Na, valor previamente otimizado. As barbotinas das misturas M_1 , M_3 e M_{13} apresentaram as menores viscosidades, 140, 100 e 110 mPa.s, respectivamente, e deve-se provavelmente ao aumento da proporção de quartzo e feldspato com relação ao caulim, elevando o tamanho médio de partícula no sistema, diminuindo a área superficial total, e proporcionando um maior conteúdo líquido para dispersão. Neste sistema, manteve-se agitação continuada para realização das medidas reológicas, de maneira a evitar a decantação das partículas. Nas misturas M_{123} , M_{23} , M_{12} e M_2 não foi observada decantação durante os ensaios reológicos, com viscosidades de 200, 240, 290 e 960 mPa.s, respectivamente. Nos argilominerais, há forças atrativas entre as partículas de sólidos, levando a uma viscosidade consideravelmente mais alta que nas suspensões de partículas não atrativas com mesma concentração [19]. Por outro lado, a existência dessa atração evita o processo de decantação.

O modelo matemático mais simples para exprimir o comportamento dos fluidos não-newtonianos é a lei de potência ($\tau = \kappa\dot{\gamma}^\phi$), onde ϕ é o índice de escoamento e caracteriza o desvio em relação ao comportamento newtoniano [15]. Os sistemas pseudoplásticos apresentam $\phi < 1$ e os dilatantes $\phi > 1$ (Tabela IV).

Os resultados obtidos indicam que as misturas com elevada concentração de argila (M_2) ou de feldspato (M_1) são levemente pseudoplásticas (valores próximos a 1), indicando uma boa dispersão das partículas. Por outro lado, a mistura com elevada concentração de quartzo (M_3) é dilatante, indicando que as partículas do quartzo devem apresentar elevada densidade de carga negativa, pois uma das causas deste comportamento deve-se principalmente a suspensões com elevada energia de repulsão entre as partículas. Nesse

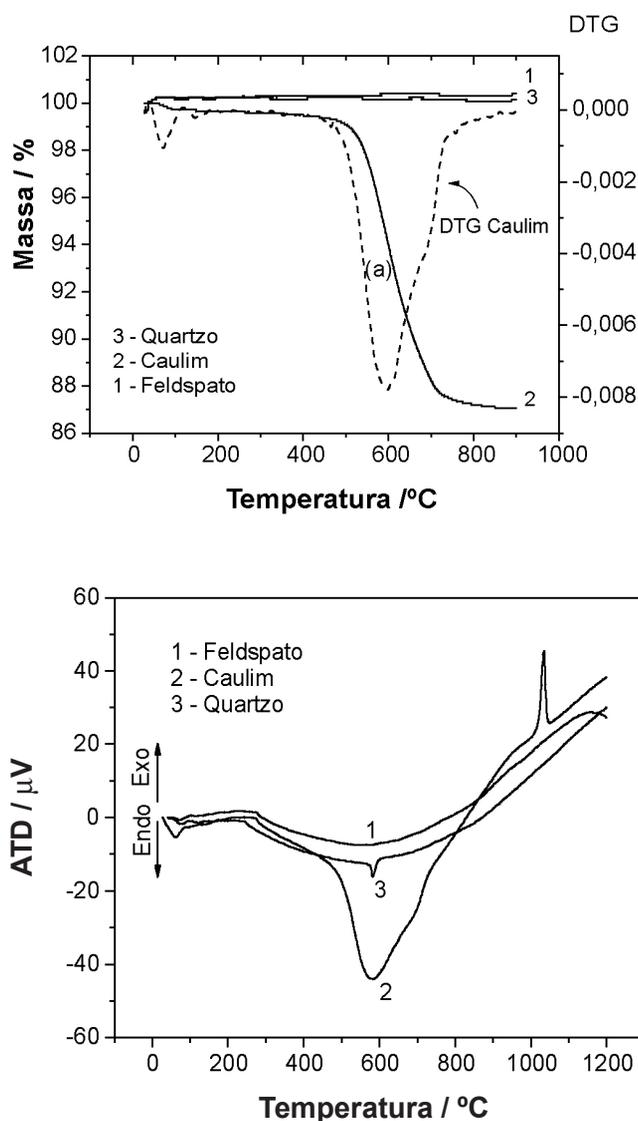


Figura 2: Análise térmica do quartzo, feldspato e caulim. a) Curvas TG/DTG. b) Curvas ATD.
[Figure 2: Thermal analysis of quartz, feldspar and kaolin. a) TG curves. b) DTA curves.]

Tabela IV - Índices de escoamento (ϕ) das barbotinas.
[Table V - Flow indices (ϕ) of the slips.]

Misturas	ϕ
M_1	0,945
M_2	0,981
M_3	1,168
M_{12}	0,362
M_{13}	1,056
M_{23}	0,931
M_{123}	0,967

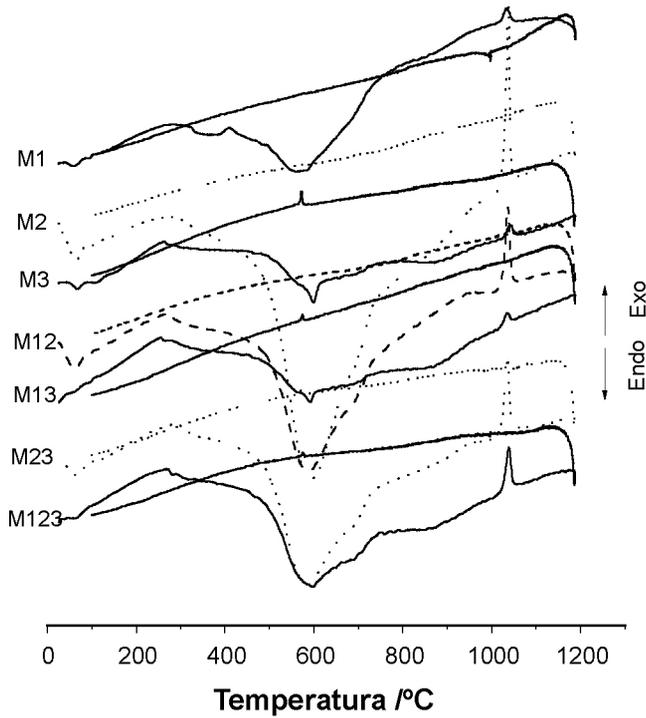


Figura 3: Curvas ATD das misturas M_1 , M_2 , M_3 , M_{12} , M_{13} , M_{23} e M_{123} .
[Figure 3: DTA curves of the mixtures M_1 , M_2 , M_3 , M_{12} , M_{13} , M_{23} and M_{123} .]

caso, o processo de decantação é explicado pela baixa área superficial do quartzo (ou tamanho de partícula relativamente alto), aumentando a distância entre partículas e reduzindo a sua interação e, conseqüentemente, a tixotropia. Deste modo, a decantação ocorre, simplesmente, devido à ação da gravidade. Quando as suspensões apresentam maiores teores de quartzo e feldspato (M_{13}), o índice de escoamento é simplesmente a média dos índices das suspensões M_1 e M_3 , indicando uma baixa interação entre as partículas. Por outro lado, nas amostras com presença de argila e feldspato e/ou quartzo (M_{23} , M_{12} , M_{123}), observa-se um aumento na pseudoplastia, indicando a formação de aglomerados na suspensão.

Nas curvas ATD das misturas (Fig. 3), constata-se a formação de mulita em torno de 1000 °C, e durante o resfriamento, verifica-se a transição do quartzo β para quartzo α , que fragiliza peças cerâmicas em decorrência da diminuição do volume da célula unitária. A exceção deste fenômeno ocorre na mistura M_1 , o que provavelmente deve-se ao efeito de matriz devido ao início do processo de fusão do feldspato.

Efeitos das variáveis de processo na sinterabilidade

Na Fig. 4a, tem-se o gráfico da porosidade aparente (PA) para as diferentes misturas, e pode-se constatar a ação do feldspato no processo de sinterização via líquido reativo, sendo que o quartzo e caulim têm atuação secundária neste processo. A redução brusca na PA das peças M_1 , M_{12} e M_{13} quando a temperatura alcança 1200 °C se deve ao fato de que a fusão da mistura de feldspato e caulim ocorre acima de 1050 °C, enquanto que o quartzo se dissolve lentamente acima de

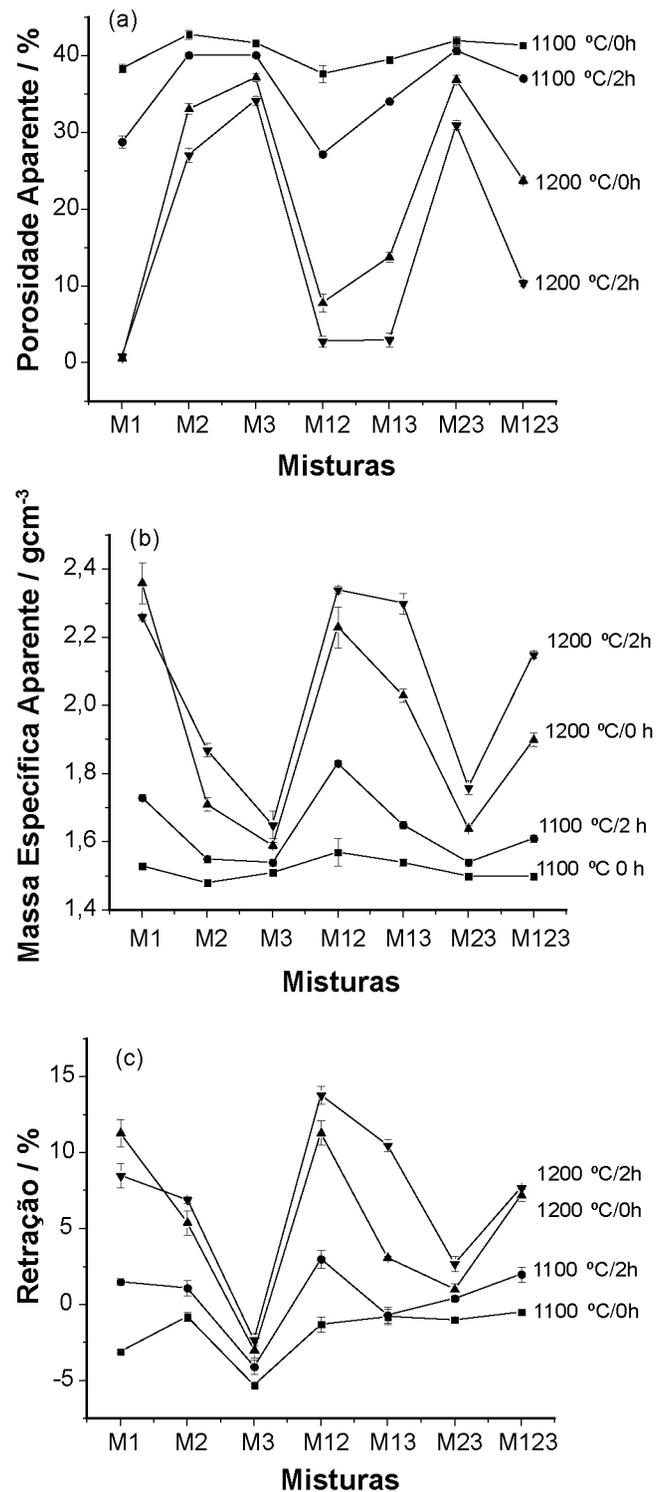


Figura 4: Propriedades das misturas para diferentes valores de temperatura e de patamar de sinterização. a) porosidade; b) massa específica aparente (MEA); c) retração das peças cerâmicas.

[Figure 4: Properties of the mixtures for different values of temperature and sintering time. a) porosity; b) apparent specific gravity (MEA); c) linear retraction of the ceramic pieces.]

1250 °C [8], sendo que estas temperaturas podem ser reduzidas devido à presença de impurezas. De um modo geral, a redução na PA está diretamente relacionada ao teor de feldspato.

Tabela V - Efeitos principais da temperatura (T) e do patamar de calcinação (t) e os efeitos de interação (Tt) sobre a Porosidade Aparente (PA), Massa Específica Aparente das Misturas (MEA) e Retração (R%) das peças cerâmicas obtidas das misturas. [Table V - Main effects of temperature (T) and calcinations time (t) and the interaction effects (Tt) on apparent porosity (PA), apparent specific gravity (MEA) and retraction of ceramics pieces.]

Misturas	Porosidade Aparente (PA /%)			Massa Específica Aparente (MEA / gcm ⁻³)			Retração Linear (R(%))		
	Efeitos			Efeitos			Efeitos		
	Efeito T	Efeito t	Efeito Tt	Efeito T	Efeito t	Efeito Tt	Efeito T	Efeito t	Efeito Tt
M ₁	-32,9 ± 0,2	-4,7 ± 0,2	4,9 ± 0,2	0,68 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-0,15 ± 0,01	10,7 ± 0,3	0,9 ± 0,3	-3,7 ± 0,3
M ₂	-11,3 ± 0,3	-4,3 ± 0,3	-1,7 ± 0,3	0,27 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,01	6,0 ± 0,2	1,7 ± 0,2	-0,2 ± 0,2
M ₃	-5,2 ± 0,2	-2,3 ± 0,2	-0,7 ± 0,2	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	2,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	-0,3 ± 0,2
M ₁₂	-27,1 ± 0,4	-7,8 ± 0,4	2,7 ± 0,4	0,59 ± 0,02	0,19 ± 0,02	-0,08 ± 0,02	11,7 ± 0,3	3,4 ± 0,3	-0,9 ± 0,3
M ₁₃	-28,4 ± 0,3	-8,1 ± 0,3	-2,7 ± 0,3	0,58 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,08 ± 0,01	7,6 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,6 ± 0,2
M ₂₃	-7,4 ± 0,3	-3,6 ± 0,3	-2,3 ± 0,3	0,18 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0,01	2,2 ± 0,2	1,6 ± 0,2	0,2 ± 0,2
M ₁₂₃	-22,1 ± 0,2	-8,9 ± 0,2	-4,5 ± 0,2	0,47 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,07 ± 0,01	6,7 ± 0,2	1,5 ± 0,2	-1,0 ± 0,2

Na Tabela V, estão os efeitos do patamar de calcinação, temperatura e efeitos de interação das variáveis na porosidade aparente (PA). Quando a temperatura aumenta de 1100 °C para 1200 °C, verifica-se uma redução da ordem de 33% na PA da peça M₁, confirmando a ação do feldspato na sinterização. No sistema mais inerte, M₃, a redução na PA foi de cerca de 5%; Observa-se que o efeito termodinâmico é superior ao cinético na redução da PA, uma vez que o efeito da mudança do patamar de 0 para 2 h não chega a reduzir em 10% a PA das peças cerâmicas. Das interações entre as variáveis de processo, tem-se que, quanto maior o teor de feldspato, maior a relação entre patamar e temperatura de sinterização (Tabela V).

As massas específicas aparentes (MEA) das peças são apresentadas na Fig. 4b. Os resultados da MEA estão relacionados ao conteúdo de feldspato e à reatividade do sistema, especificamente na temperatura de 1200 °C. As misturas M₂, M₂₃ e M₃ apresentam MEA muito inferior a dos componentes das misturas, indicando que o processo de sinterização nestas peças não é eficiente, devido à ausência do feldspato. O efeito da temperatura (Tabela V) na MEA é maior na peça M₁, onde a mudança de 1100 °C para 1200 °C aumentou a MEA em cerca de 0,68 g/cm⁻³ (Tabela V). O efeito do tempo tem maior influência na MEA das peças M₁₂ e M₁₃, provavelmente em decorrência do processo difusional da fase líquida. Os efeitos crescentes de interação das variáveis de processo na MEA acompanham o teor de feldspato, mas chega a ser insignificante na peça M₃.

As retrações são demonstradas graficamente na Fig. 4c. A 1100 °C / 0 h todas as peças expandem, e a peça M₃ chega a expandir cerca de 5,3%. A peça M₃ apresenta expansão em todos os tratamentos térmicos, em decorrência do elevado teor de quartzo. Verificou-se que, na temperatura de 1200 °C/2 h de patamar, a peça M₁ começou a colapsar, fato que explica a retração inferior a 1200 °C/0 h. Observa-se que não há uma diferenciação expressiva da retração das peças na temperatura de 1200 °C, exceto para a peça M₁₃. Na Tabela

V, verifica-se que a mudança da temperatura de 1100 para 1200 °C é responsável pela retração das peças.

As fases presentes nas peças tratadas termicamente a 1200 °C / 0 h e por 2 h são apresentadas nos difratogramas de raios X das Figs. 5a e 5b, respectivamente. Verifica-se que as peças produzidas sem patamar de queima são compostas pelas fases mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) e quartzo (SiO₂). Observa-se na peça M₁, a presença da fase sanidina (KNaAlSi₃O₈), que é uma fase metaestável do feldspato. Com o patamar de queima de 2 h, observa-se uma redução no teor de quartzo das peças, indicando a dissolução do quartzo no

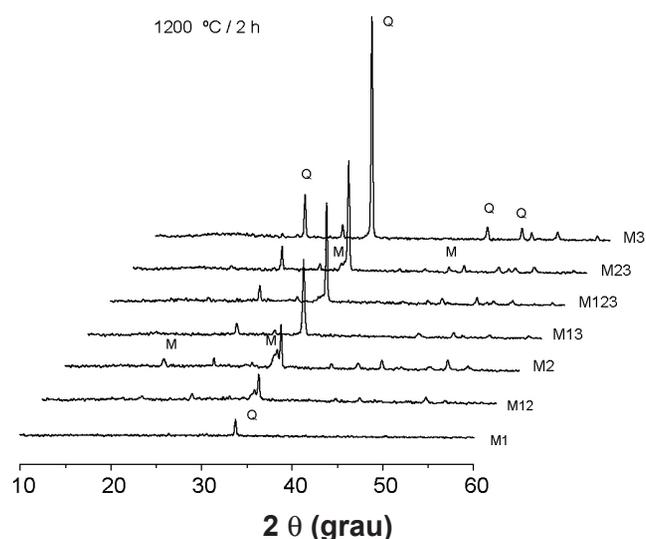


Figura 5: DRX das misturas após tratamento térmico a 1200 °C (Q – quartzo; M – mulita; S – sanidina): a) sem patamar de queima; b) com patamar de 2 h.

[Figure 5: XRD patterns after heat treatment at 1200 °C (Q – quartz; M – mullite; S – sanidine): a) without sintering step. b) with a sintering step of 2 h.]

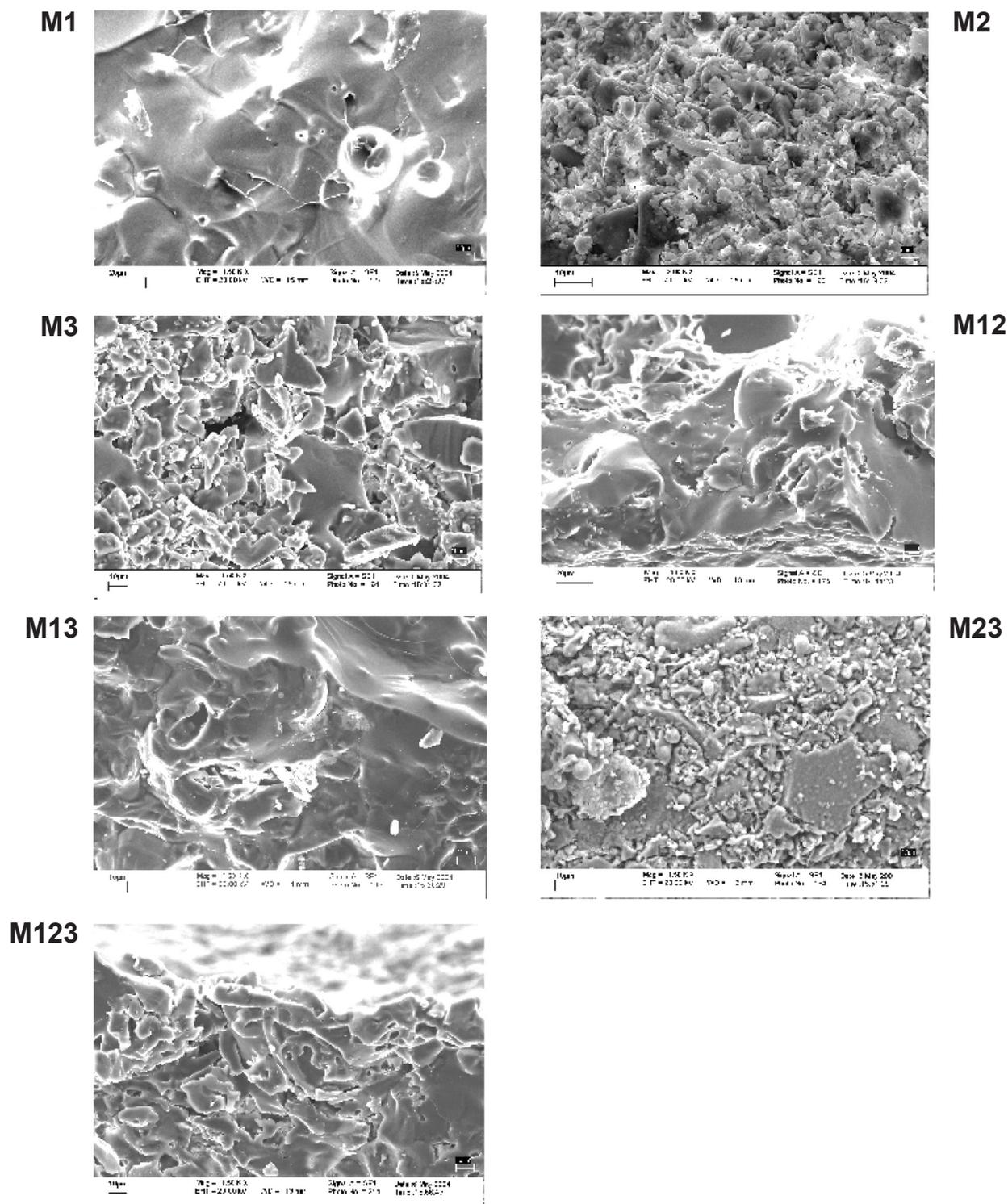


Figura 6: Micrografias MEV das peças cerâmicas sinterizadas a 1200 °C por 2 h.
 [Figure 6: SEM images of the ceramic pieces sintered at 1200 °C for 2 h.]

líquido viscoso, com exceção para a peça M_3 . A peça M_2 apresentou um aumento no teor de quartzo, e este fato deve-se provavelmente ao quartzo exsudado durante a mudança de fase da caulinita para mulita. Este efeito não é observado na peça M_{23} . A peça M_{123} não apresenta uma diferença perceptível na quantidade de α -quartzo com o tempo.

As micrografias das peças cerâmicas produzidas a 1200 °C com 2 h de patamar são apresentadas na Fig. 6. Na região de fratura da peça M_2 há pontos isolados de uma fase fundida. A quantidade de feldspato nesta peça não é suficiente para promover a sinterização via líquido reativo ou por reação no estado sólido. Na região superficial da peça

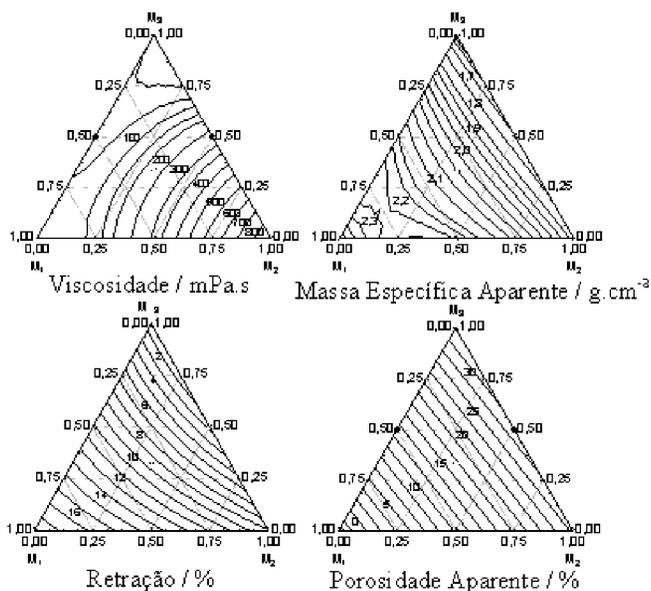


Figura 7: Representação no simplex da viscosidade das barbotinas; massa específica aparente, retração e porosidade aparente das peças tratadas a 1200 °C/ 2 h (M_1 -80% feldspato, M_2 - 80% caulim; M_3 -80% quartzo).

[Figure 7: Simplex representation of the suspension viscosity; apparent specific gravity (MEA), linear retraction (R%) and apparent porosity (PA) of the ceramic pieces manufactured at 1200 °C/2 h (M_1 -80% feldspar; M_2 - 80% kaolin; M_3 -80% quartz).

M_3 , não há evidências de sinterização, entretanto observa-se a coalescência entre algumas partículas, como conseqüência da difusão promovida pela presença de fase líquida, proveniente do feldspato. Na peça M_{23} , pode-se observar uma distribuição bastante larga do tamanho de partículas, ocorrendo a coalescência entre algumas partículas. Na peça M_{123} , há formação de uma fase líquida, que mantém as partículas juntas, rearranjando-as em uma configuração mais densa. Entretanto, pode-se observar poros que não foram preenchidos pelo líquido viscoso, levando a uma superfície rugosa e uma PA da ordem 10,4%. As peças M_{13} e M_{12} encontram-se sinterizadas, apresentando uma matriz vítrea homogênea. Para a peça M_1 , observa-se uma superfície homogênea que provavelmente é composta por uma matriz vítrea contendo quartzo disperso.

Para a confecção de peças cerâmicas, muitas vezes, procura-se formulações que apresentem baixa porosidade aparente, elevada densidade, baixa retração linear. Entre os diversos tratamentos térmicos estudados, o que levou à obtenção das melhores propriedades, anteriormente citadas, foi o de 1200 °C/2 h. A rede simplex desse tratamento é apresentada na Fig. 7. Também é apresentado o simplex da viscosidade das barbotinas. As superfícies de resposta permitem uma avaliação das propriedades das peças com base nas composições do sistema, podendo-se, para isto, utilizar a intersecção das superfícies de resposta das redes simplex para proposição de formulações com propriedades pré-estabelecidas. A partir dessa intersecção, observa-se

que peças produzidas com cerca de 45% v/v de feldspato, 45% v/v de caulim e 10% v/v de quartzo apresentaram propriedades reológicas e de sinterabilidade mais adequadas para processamento cerâmico.

CONCLUSÕES

O estudo reológico das composições indicou que as misturas que continham teor de caulim inferior a 33,3% v/v sofreram decantação durante os ensaios reológicos, como também tiveram comportamento dilatante. As propriedades das peças produzidas com teor de 80% v/v de caulim ou de quartzo indicaram que estas não foram sinterizadas, e as com 80% v/v de feldspato começaram a colapsar. As peças produzidas contendo 45% v/v de feldspato, 45% v/v de caulim e 10% v/v de quartzo apresentaram propriedades reológicas e de sinterabilidade mais adequadas para processamento cerâmico. Com o emprego das superfícies de resposta do simplex, é possível propor formulações com propriedades específicas. Verificou-se que o efeito de interação entre temperatura e tempo é significativo no processamento cerâmico, apesar do efeito cinético ser inferior ao termodinâmico. Basicamente as fases mullita e quartzo foram identificados nas peças sinterizadas a 1200 °C com patamares de 0 h e 2 h.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo suporte financeiro e à empresa ARMIL - Mineração do Nordeste Ltda., pelo fornecimento e análises quantitativas das matérias-primas naturais.

REFERÊNCIAS

- [1] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, M. Petterson, R. Bergman, Chemom. Intell. Lab. Syst. **42** (1998) 3.
- [2] R. T. Zauberas, P. L. S. Gomes, C. A. R. Diniz, A. O. Boschi, Cerâmica **50** (2004) 33.
- [3] Sumário Mineral 2005, desenvolvido pelo DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral / Ministério de Minas e Energia. Disponível em www.dnpm.gov.br, acesso em 19/11/2006.
- [4] J. R. Kelly, I. Nishimura, S. D. Campbell, J. Prosthet. Dent. **75**, 1 (1996) 18.
- [5] M. J. Potter, Am. Ceram. Soc. Bull. **8** (1999) 129.
- [6] H. H. Murray, Appl. Clay Sci. **17** (2002) 207.
- [7] J. Zussman, R. A. Howie, W. A. Deer, An introduction to rock-forming minerals, 2nd Ed., Pearson Education Ltd. , Edinburgh (1992) 457.
- [8] W. D. Kingery, D. P. Birnie, Y. Chiang, Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York (1997) 532.
- [9] E. Sanchez, M. J. Orts, J. Garcia-Ten, V. Cantavella, Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 6 (2001) 43.
- [10] C. O. Ingamells, Anal. Chem. **38**, 9 (1966) 1228.
- [11] W. W. M. Wendlandt, Thermal Analysis, John Wiley &

Sons, New York (1986) vol. 19.

[12] B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Editora da Unicamp, S. Paulo, Brasil (2001) 83.

[13] D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York (2001) 170.

[14] J. A. Cornell, Experiments with mixture, John Wiley & Sons, New York (1981) 2.

[15] M. F. Bahia, I. F. Almeida, Cosmet. Toilet. **15** (2003) 96.

[16] A. Barba, V. Beltran, C. Feliu, J. Garcia, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, Matérias primas para fabricação de

suportes de baldosas cerâmicas, Instituto de Tecnología Cerámica, Espanha (1997).

[17] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1995).

[18] M. C. Mayoral, M. T. Izquierdo, J. M. Andrés, B. Rubio, Thermochim. Acta **373** (2001) 173.

[19] J. E. E. Navarro, J. L. A. Albaro, M. M. Fuster, Tecnología Cerámica: vol. II, Pastas Cerámicas, Instituto de Química Técnica (1999).

[20] D. J. Donald, W. P. Gary, T. Soc. Rheol. **15**, 1 (1971) 51. (*Rec.* 08/01/2007, *Ac.* 13/04/2007)