



Universidade de Aveiro
2017

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

**Luís Manuel de
Sousa Andias**

**Resistência mecânica de grés porcelânico
extrudido**



Universidade de Aveiro
2017

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

**Luís Manuel de
Sousa Andias**

Resistência mecânica de grés porcelânico extrudido

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas, coorientação científica da Professora Doutora Maria Margarida Tavares Lopes Almeida, professores auxiliares do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e supervisão de estágio do Engenheiro António Lamas, Diretor Industrial Geral na Aleluia Cerâmicas, S.A.

Dedico à minha irmã Rosa, pelo exemplo de persistência.

o júri

presidente

Professor Doutor Augusto Luís Barros Lopes

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Marisa Célia da Silva Resende da Costa

Diretora de Qualidade, Grestel - Produtos Cerâmicos S.A.

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À empresa Aleluia Cerâmicas S.A., por ter possibilitado a realização do estágio nas unidades fabris de Vagos e de Esgueira, em especial ao Eng.º António Lamas, Eng.ª Luciana Grave, Eng.º José Santos e Sr. José Campos, pelo acompanhamento e disponibilidade que demonstraram durante todo o estágio.

Ao departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e a todos os seus funcionários, em especial à Eng.ª Ana Bastos e ao Eng.º João Pedro, pela ajuda prestada no laboratório do departamento durante o estágio.

Ao Prof. Doutor Pedro Mantas, pelos conhecimentos e ensinamentos que me deu durante o estágio e durante o curso, e pelo exemplo de exigência e serenidade que representa.

À Prof.ª Doutora Margarida Almeida, pela disponibilidade, boa disposição e coorientação deste relatório de estágio.

Aos meus pais Luís e Lurdes, e à minha irmã Rosa, por todos os sacrifícios que fizeram por mim, e pela educação e humildade que desde sempre me transmitiram.

À minha namorada Bianca, pela força e motivação que demonstra todos os dias, tornando o caminho mais fácil e proveitoso.

Aos amigos que fiz durante estes cinco anos de curso, por todos os momentos que passámos juntos e por terem contribuído para o meu crescimento.

palavras-chave

grés porcelânico; resistência mecânica; módulo de rotura; microestruturas; mulite; curva de cozedura;

resumo

O presente relatório é o resultado do estágio curricular realizado em duas unidades fabris da empresa Aleluia Cerâmicas, S.A., a Keratec, situada no concelho de Vagos, e a Aleluia, situada no concelho de Aveiro, que produzem grés porcelânico pelos processos de extrusão e prensagem, respetivamente. Durante o estágio foi possível acompanhar diariamente o processo produtivo das empresas, assim como o controlo de qualidade associado ao mesmo.

O trabalho de investigação associado ao estágio foi o de identificar a origem da diminuição da resistência mecânica de peças conformadas por extrusão, um problema com que a empresa se deparou numa produção do ano anterior.

Efetou-se um conjunto de análises a dois lotes de grés porcelânico cozido (lote de referência com boa resistência mecânica e lote problemático com má resistência mecânica) e às pastas atomizadas utilizadas na sua fabricação, para identificar quais as variáveis que poderiam estar na origem da diminuição da resistência mecânica no lote problemático. Foram, ainda, ensaiadas no forno do laboratório da universidade, quatro curvas de cozedura para se observar o efeito do tempo e da temperatura de cozedura em provetes de material seco do lote problemático, para se compreender quais os impactos sobre as microestruturas e consequentemente no desempenho mecânico das peças.

A difração de raios X e as análises térmicas efetuadas às pastas dos dois lotes não evidenciaram diferenças significativas que justifiquem a variação na resistência mecânica dos produtos cozidos. Foi, contudo, observado nas análises granulométricas efetuadas, a presença de materiais mais finos na pasta do lote problemático.

As microestruturas dos produtos cozidos dos dois lotes foram observadas por SEM e comparadas entre si. No lote problemático, observou-se um alinhamento preferencial da porosidade, indicando para a possibilidade de ter ocorrido algum problema aquando da extrusão. Foi também possível constatar a presença de uma maior quantidade de mulite secundária neste lote. A literatura sugere que a percentagem de mulite secundária aumenta com a temperatura e o tempo de cozedura, tendo-se observado neste trabalho que este aumento prejudicou a resistência mecânica dos provetes cozidos no laboratório. Uma vez que a mulite provém da decomposição da argila, uma maior quantidade de mulite no lote problemático (determinada por difração de raios X e pelo método semi-quantitativo de Rietveld) poderá ter origem numa maior quantidade de argilas na pasta em verde. Os materiais argilosos tendem a alinhar-se durante o processo de extrusão e normalmente são compostos por partículas muito finas. Tendo em conta estes resultados, é plausível sugerir que a diminuição da resistência mecânica no lote problemático poderá ter sido originada por uma eventual quantidade superior de minerais finos de argila, presentes na pasta utilizada na conformação dos produtos deste lote.

keywords

porcelain stoneware; mechanical resistance; modulus of rupture; microstructures; mullite; firing curve;

abstract

This report is about the work developed in two plants, Keratec, located in the municipality of Vagos and producing stoneware porcelain floor tiles by extrusion, and Aleluia, located in the municipality of Aveiro and also producing stoneware porcelain floor tiles but by pressing, both belonging to the Aleluia Cerâmicas, S.A. holding, within the frame of internship curricular unit. During the internship, the production processes and their associated quality control were daily followed.

One of the objectives of the work was to identify the origin of the decrease of the mechanical strength of extruded tiles, a problem emerged in Keratec a year ago.

A set of analyses was carried out on two lots of fired products (a 'reference lot', with good mechanical strength, and a 'problematic lot', with bad mechanical strength) and on their original pastes (spray dried powders) in order to identify the parameters associated with the decrease of the mechanical strength. For understanding the effect of microstructures on the mechanical strength, four firing curves were tested in the laboratory, where firing time and temperature were changed.

X-ray diffraction and thermal analyses of original pastes did not give significant differences between the two lots. Only thinner materials could be detected in the problematic lot upon the analysis of particle size.

After firing, microstructures of the two lots were observed by SEM and compared to each other. In the problematic lot, it was observed an alignment of the porosity, a characteristic issue of defective extrusion. A high amount of large secondary mullite crystals could also be observed in this lot. Following the literature, the amount of secondary mullite increases with firing temperature and time and it was observed a matching of this behaviour with the mechanical strength of the samples fired in the laboratory. Since mullite is supposed to come from the reactions in the clay minerals, a higher amount of mullite (determined in the problematic lot by XRD semi-quantitative analysis) should come from a higher amount of clays in the original paste. Clay minerals also tend to align during extrusion and are normally composed by very fine particles. In view of these results, it is plausible to suggest that the observed decrease of the mechanical strength of the problematic lot was originated in a higher amount of fine clay minerals already present in the spray dried powders.

Índice

Índice de figuras	ii
Índice de tabelas	v
Capítulo 1 – Apresentação da empresa.....	1
1.1. Unidade de Vagos	4
1.2. Unidade de Esgueira	12
Capítulo 2 – Trabalho experimental	21
2.1. Introdução.....	23
2.2. Enquadramento	26
2.3. Procedimento experimental.....	27
Capítulo 3 – Análise e discussão de resultados	33
3.1. Caraterização da pasta atomizada.....	35
3.1.1. Difração de raios X da pasta atomizada	35
3.1.2. Análise térmica diferencial, termogravimétrica e dilatométrica	36
3.1.3. Distribuição granulométrica.....	39
3.2. Caraterização dos produtos cozidos	41
3.2.1. Resistência mecânica.....	41
3.2.2. Ensaio de resistência às manchas e escorregamento.....	42
3.2.3. Resistência mecânica de peças recozidas	44
3.2.4. Difração de raios X das peças cozidas	44
3.2.5. Análises dilatométricas de peças cozidas.....	45
3.2.6. Microscopia ótica.....	47
3.2.7. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	48
3.3. Outros ciclos de cozedura.....	54
3.3.1. Resistência mecânica dos provetes.....	55
3.3.2. Difração de raios X dos provetes	56
3.3.3. Microscopia ótica dos provetes cozidos.....	58
Capítulo 4 – Conclusões	63
Referências bibliográficas	67

Índice de figuras

Figura 1 – Vista dos silos de armazenamento da pasta atomizada na unidade de Vagos.	4
Figura 2 – Misturador circular (bagnatrice) de homogeneização das pastas provenientes dos diferentes silos.....	4
Figura 3 – Misturador de duplo eixo (M6) onde ocorre a humedificação e coloração da pasta a extrudir.....	5
Figura 4 – Misturador vertical (ralador) de reaproveitamento de aparas. Na parte do fundo do ralador, pode ver-se a saída da pasta misturada.....	5
Figura 5 – Extrusora industrial onde ocorre a conformação do grés porcelânico.	6
Figura 6 – Secador horizontal de seis módulos, a quatro planos, onde ocorre a secagem do grés.....	7
Figura 7 – Linha de vidragem: (A) onde se aplicam suspensões impermeabilizantes e (B) o engobe do tardo.	7
Figura 8 – Forno de rolos, de 104 m, para a cozedura do grés porcelânico.	8
Figura 9 – Robô que empilha as caixas nas paletes.	8
Figura 10 – Fluxograma do processo de fabrico do grés porcelânico extrudido da unidade de Vagos.	9
Figura 11 – Prensa PH2590 onde ocorre a 13	13
Figura 12 – Secador vertical EVA 992 onde se dá a secagem do grés porcelânico.	13
Figura 13 – Fluxograma do processo de fabrico do grés porcelânico prensado da unidade de Esgueira.	16
Figura 14 – Tipos de deformação manifestadas após cozedura no grés porcelânico ^[1]	19
Figura 15 – Localização de diferentes materiais cerâmicos no diagrama ternário argila (clay) – feldspato (feldspar) – quartzo (quartz) ^[5] . Os campos marcados na figura correspondem a (tradução livre): 1 – tijolos de barro tradicionais; 2 – tijolos de sílica; 3 – revestimentos; 4 – porcelana branca; 5 – porcelana dura; 6 – porcelana para fins elétricos; 7 – grés porcelânico; 8 – sanitários; 9 – pavimentos de grés; 10 – porcelana para aplicações dentárias; 11 – vidrados.	24
Figura 16 – Pêndulo utilizado para determinação do escorregamento das amostras dos lotes em estudo.....	28
Figura 17 – Régua de calibração do patim de borracha para realização do ensaio de escorregamento.....	28
Figura 18 – Equipamento Gabbrielli CR4 onde se.....	29
Figura 19 – Exemplos de provetes preparados para	31
Figura 20 – Difração de raios X efetuada à pasta atomizada do lote de referência e do lote problemático.	35
Figura 21 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica efetuada ao lote de referência.	37
Figura 22 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica efetuada ao lote problemático.	37

Figura 23 – Análises dilatométricas da pasta atomizada utilizada na produção dos lotes problemático e de referência.....	38
Figura 24 - Curvas cumulativas da distribuição granulométrica do pó atomizado dos lotes em estudo. Os pontos assinalados referem-se às malhas de abertura 1000, 500, 250, 212, 150, 106 e 63 μm , e o valor de 0 μm corresponde ao recipiente do fundo da torre de peneiro.	39
Figura 25 – Distribuição do diâmetro das partículas das pastas atomizadas em estudo.....	40
Figura 26 – Representação do módulo de rotura (R) em função da porosidade aberta das peças cozidas dos lotes de referência (■) e problemático (●). Os valores médios para R são de 32 MPa, para o lote de referência, e de 25 MPa para o lote problemático.	41
Figura 27 – Peças do lote de referência e do lote problemático após aplicação das manchas.	42
Figura 28 – Peças do lote de referência (R) e do lote problemático (P) após limpeza com água.	43
Figura 29 – Peças do lote de referência (R) e do lote problemático (P) após limpeza com sabão.....	43
Figura 30 – Difratogramas das peças cozidas de grés porcelânico do lote de referência e do lote.....	45
Figura 31 – Análises dilatométricas realizadas a peças cozidas do lote de referência (linha escura) e do lote problemático (linha vermelha). Não é detetada cristobalite nos dois casos. ...	46
Figura 32 – Microestrutura da superfície polida de uma amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.	47
Figura 33 – Microestrutura da superfície polida de uma amostra do lote.....	47
Figura 34 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.....	48
Figura 35 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático.	49
Figura 36 – Microestrutura da superfície de uma amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.....	49
Figura 37 – Microestrutura da superfície de uma amostra do lote problemático. A linha amarela serve para indicar a direção da orientação dos poros. A seta vermelha indica uma fenda no material que acompanha a orientação dos poros. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.....	50
Figura 38 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático. Foi feita a análise	51
Figura 39 – Espectro da análise química (EDS) realizada no ponto A da figura 38. Este resultado indica que se trata de quartzo.	51
Figura 40 – Espectro da análise química (EDS) realizada no ponto B da figura 38. Este resultado aponta para a possibilidade de se tratar dum cristal de mulite.....	52
Figura 41 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote de referência. Os grãos mais	53
Figura 42 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático. Os grãos bastante.....	53

Figura 43 – Curvas de cozedura ensaiadas no laboratório. As temperaturas máximas de cozedura (T) e o tempo de patamar (t) são os seguintes: U0: T=1190 °C e t= 13 min; U1: T=1200 °C e t= 13 min; U2: T= 1250 °C e t= 13 min; U3: T=1250 °C e t= 40 min.	55
Figura 44 – Difractograma dos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3. É indicado o módulo de rotura de cada caso (R) e os picos de quartzo (Q) e de mulite (M).	56
Figura 45 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U0 (T=1190°C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 36,6 MPa.	58
Figura 46 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U1 (T=1200°C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 51,0 MPa	58
Figura 47 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U2 (T=1250 °C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 29,4 MPa.	59
Figura 48 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U3 (T=1250 °C e t= 40 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 17,5 MPa.	59

Índice de tabelas

Tabela 1 – Intervalos de aceitação do módulo de rotura do grés.....	20
Tabela 2 – Composição típica de pavimentos de grés porcelânico. (Adaptado de [5])......	23
Tabela 3 – Condições de cozedura dos lotes problemáticos e de referência.	26
Tabela 4 – Classes de escorregamento segundo o ensaio de escorregamento – método do pêndulo. ‘x’ é o valor lido no equipamento.	28
Tabela 5 – Classificação do ensaio de resistência às manchas. A melhor classe, 5, corresponde aos.....	29
Tabela 6 – Semi-quantificação das fases cristalinas das pastas atomizadas dos lotes em estudo obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).	36
Tabela 7 – Resultados do ensaio da resistência às manchas.	43
Tabela 8 – Coeficientes de expansão térmica das amostras do lote de	46
Tabela 9 – Valores médios dos módulos de rotura dos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3.	56
Tabela 10 – Quantidades relativas das fases cristalinas (quartzo e mulite) nos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3 (método de Rietveld). Para cada caso é indicado o módulo de rotura.	57

Capítulo 1 – **Apresentação da empresa**

A Aleluia Cerâmicas, S.A., nasceu a 1 de janeiro de 2006 pela fusão da sociedade Aleluia, Cerâmica, Comércio e Indústria, S.A., com a CeramicApolo – Indústria Cerâmica, S.A., esta última composta na altura por duas unidades fabris, uma em Aguada de Baixo (Concelho de Águeda) e outra em Ílhavo.

Em 2006 e 2007, o grupo Aleluia cresceu com a integração de mais duas unidades fabris, uma em Sintra (Fábrica de Cerâmica Viúva de Lamego, L.^{da}) e outra em Vagos (empresa Keratec – Indústria Cerâmica, S.A.), respetivamente. No ano de 2009, a unidade de Aguada de Baixo cessou a sua atividade laboral e desde então funciona apenas para o armazenamento de material e de produto acabado. Em fevereiro de 2017, a unidade de Sintra (Viúva de Lamego) foi vendida e já não pertence ao grupo Aleluia.

A Aleluia Cerâmicas, S.A., encontra-se atualmente sediada em Esgueira e é composta por três unidades fabris no ativo: unidade de Esgueira, unidade de Ílhavo e unidade de Vagos. É detentora de duas marcas de revestimentos e pavimentos cerâmicos, CERAMIC e KERA-TEC, e conta com um total de 303 trabalhadores distribuídos pelas diferentes unidades e setores. Como será perceptível nos parágrafos seguintes, a designação do tipo de produto produzido, em cada unidade fabril, é dada pela norma europeia em vigor.

Na unidade de Esgueira produz-se grés porcelânico vidrado, designado frequentemente no setor da cerâmica como porcelanato vidrado. Estes ladrilhos de grés porcelânico são conformados por prensagem a seco de pós atomizados e encontram-se de acordo com a norma europeia EN 14411 – Ladrilhos e Azulejos Cerâmicos prensados a seco com absorção de água inferior a 0,5 % (grupo BIa, anexo G da referida norma).

Na unidade de Ílhavo produzem-se ladrilhos de revestimento e de pavimento em grés, também conformados por prensagem a seco de pós atomizados. O revestimento está de acordo com a norma europeia EN 14411 – Ladrilhos e Azulejos Cerâmicos prensados a seco com absorção de água superior a 10 % (grupo BIII, anexo L da referida norma) e o pavimento de grés de acordo com a norma europeia EN 14411 Ladrilhos e Azulejos Cerâmicos prensados a seco com absorção de água superior a 0,5 % e inferior a 3 % (grupo BIb, anexo H da referida norma).

Na unidade de Vagos produz-se grés porcelânico não vidrado, conformado por extrusão, estando este de acordo com a norma europeia EN 14411 – Ladrilhos e azulejos cerâmicos extrudidos com absorção de água inferior a 0,5 % (grupo AIa, anexo M da referida norma).

Todos os produtos que o grupo Aleluia comercializa possuem as características físicas, químicas e mecânicas que lhes são exigidas pela norma atribuída.

Nos dois seguintes subcapítulos serão abordados alguns aspetos relativos ao estágio realizado nas unidades de Vagos e de Esgueira, entre eles o processo produtivo e controlo de qualidade realizado ao grés porcelânico.

1.1. Unidade de Vagos

Produção do grés porcelânico extrudido

Para a produção do grés porcelânico extrudido, a empresa fornece-se de pasta atomizada de grés porcelânico, que é armazenada nos cinco silos que a unidade de Vagos tem disponíveis para este efeito (figura 1).



Figura 1 – Vista dos silos de armazenamento da pasta atomizada na unidade de Vagos.

Por baixo de cada silo existem telas pesantes que são responsáveis pela pesagem da pasta e pela condução da mesma até um misturador circular (designado na empresa por *cabine bagnatrice*), onde se misturam as pastas provenientes dos diferentes silos. São usados normalmente dois ou mais silos em simultâneo para efeitos de homogeneização e diluição de possíveis contaminações provenientes do desgaste dos silos. Na figura 2 pode ver-se uma imagem da *bagnatrice*.



Figura 2 – Misturador circular (*bagnatrice*) de homogeneização das pastas provenientes dos diferentes silos.

Em seguida, a pasta circula novamente por telas até chegar ao misturador de duplo eixo (designado na empresa por M6). É no M6 que é adicionada a água e o corante à pasta, na forma de barbotina, para que a homogeneização da humidade e do corante seja mais fácil. A barbotina é preparada em moinhos de bolas e descarregada em tanques de armazenamento até ser solicitada. Na figura 3 mostra-se o misturador M6.



Figura 3 – Misturador de duplo eixo (M6) onde ocorre a humedificação e coloração da pasta a extrudir.

Na figura 4 pode observar-se o misturador vertical, denominado na empresa por ralador. É neste equipamento que se dá a reciclagem dos desperdícios do corte das peças após a extrusão. A pasta proveniente do M6 é misturada com os desperdícios do corte e empurrada contra uma grelha donde resultam pequenos cilindros de pasta, como se observa na figura 4 (parte do fundo do ralador).



Figura 4 – Misturador vertical (ralador) de reaproveitamento de aparas. Na parte do fundo do ralador, pode ver-se a saída da pasta misturada.

Segue-se a conformação por extrusão, realizada na extrusora mostrada na figura 5.



Figura 5 – Extrusora industrial onde ocorre a conformação do grés porcelânico.
A – misturador de duplo eixo; B – cabine de vácuo; C – corpo da fieira; D – cabeçote;
E – molde.

Ao chegar à extrusora, a pasta entra num misturador de duplo eixo (figura 5 – A) que homogeneiza e conduz a pasta para dentro da câmara de vácuo (figura 5 – B), onde ocorre a retirada do ar da mistura. O parafuso que vai desde a câmara de vácuo até ao fim do corpo da fieira (figura 5 – C) comprime a pasta contra as paredes da extrusora em direção ao cabeçote (figura 5 – D), dando-se assim o afunilamento da extrusão. Por fim, tem-se o molde (figura 5 – E), denominado muitas vezes por fieira, que confere as dimensões ao grés porcelânico extrudido.

A pasta extrudida é em seguida cortada por facas que definem o comprimento das peças, dando assim origem aos resíduos do corte que são reciclados no ralador, como referido anteriormente.

Após a conformação das peças, dá-se a etapa de secagem num secador com capacidade de produção de 80 toneladas de material por dia. Na figura 6 pode observar-se uma imagem do secador.



Figura 6 – Secador horizontal de seis módulos, a quatro planos, onde ocorre a secagem do grés porcelânico.

O secador é constituído por seis módulos com controlo de temperatura e de humidade da secagem. A temperatura varia entre 40 e 200 °C e a humidade entre 20 e 40% (humidade relativa), consoante o módulo. Como se pode visualizar na figura 6, o secador é composto por quatro planos de secagem, que permitem uma produção elevada não comprometendo o espaço ocupado pelo mesmo dentro da unidade fabril. A entrada e a saída das peças nos planos de secagem são efetuadas com o auxílio de um elevador automático.

Terminada a secagem, segue-se a linha de vidragem e de aplicação do engobe de tardez (Figura 7 – (A) e (B), respetivamente).



Figura 7 – Linha de vidragem: (A) onde se aplicam suspensões impermeabilizantes e (B) o engobe do tardez.

É nesta linha onde são aplicadas diferentes soluções de impermeabilização que permitem colmatar a microporosidade superficial característica do grés porcelânico extrudido e promover texturas recomendadas para cada tipo de utilização. O engobe aplicado ao tardez das peças tem como função diminuir o atrito entre os rolos e as peças, diminuindo-se assim a energia de transporte do sistema.

A etapa seguinte é a da cozedura do grés porcelânico num forno de rolos (figura 8) de 104 m de comprimento.



Figura 8 – Forno de rolos, de 104 m, para a cozedura do grés porcelânico.

Os ciclos de cozedura realizados pelo forno dependem das dimensões das peças extrudadas. O tempo de cozedura pode variar entre 60 e 180 min e a temperatura entre 1200 e 1250 °C.

Depois de cozidas, as peças são conduzidas até à linha de escolha e embaladas consoante a sua classificação. Podem ser classificadas como material de primeira escolha, material comercial ou material de terceira escolha, mediante os defeitos que apresentam. Cada uma destas classes é ainda diferenciada pelo seu calibre dimensional, para garantir que cada caixa de material embalado tem grés porcelânico aproximadamente com as mesmas dimensões. As caixas são empilhadas em paletes consoante a classe e o calibre, com o auxílio de um robô, como se observa na figura 9.



Figura 9 – Robô que empilha as caixas nas paletes.

Para finalizar o processo, é feito um controlo de qualidade onde se avaliam a uniformidade da cor e da dimensão do grés porcelânico de diferentes caixas, seguindo-se o armazenamento das paletes.

O fluxograma apresentado na figura 10 resume o processo de fabrico da unidade de Vagos.

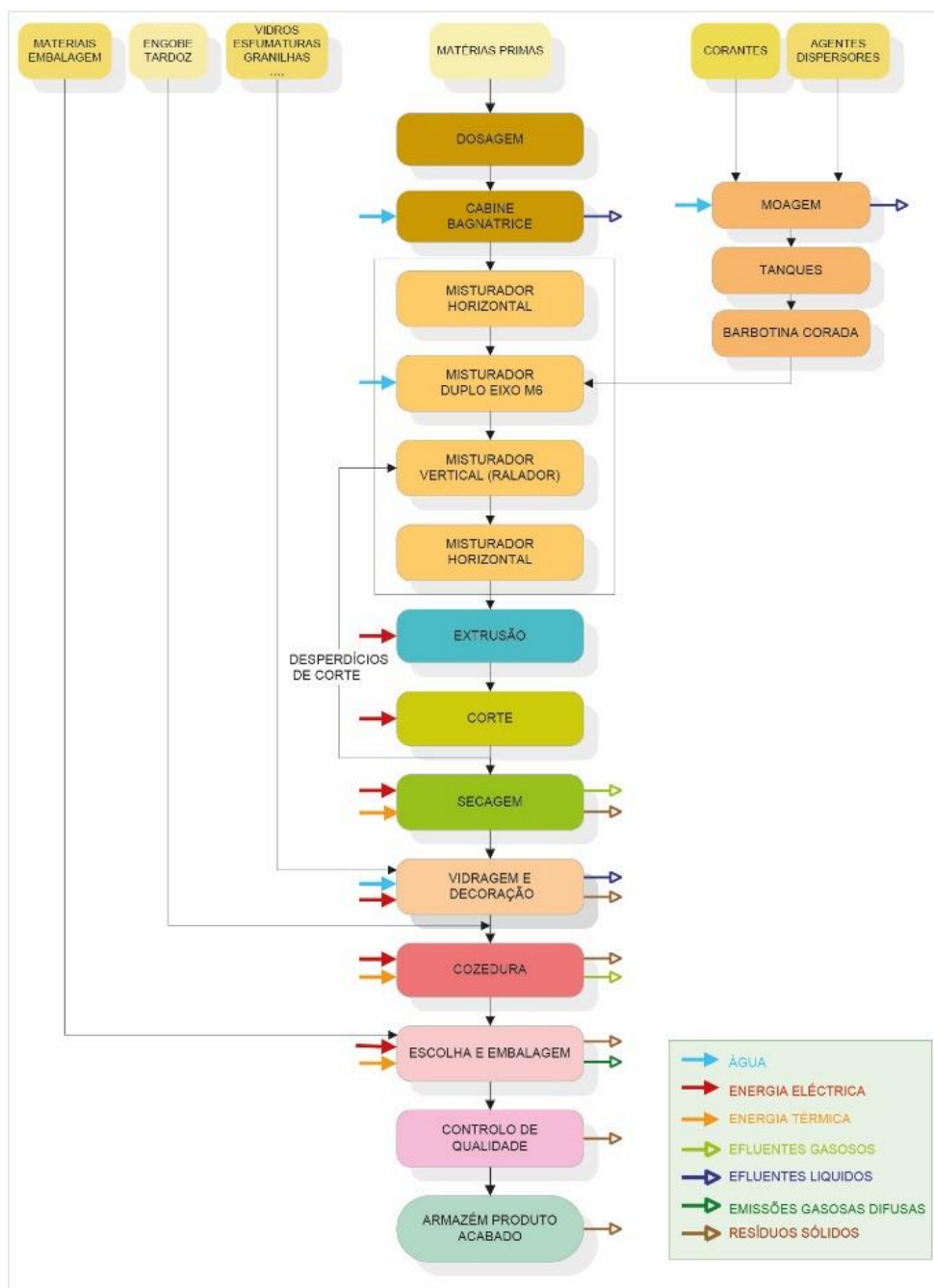


Figura 10 – Fluxograma do processo de fabrico do grés porcelânico extrudido da unidade de Vagos.

Controlo laboratorial do grés porcelânico extrudido

Na unidade de Vagos existe uma técnica no laboratório responsável pelo controlo da pasta atomizada e do produto acabado, assegurando que o grés porcelânico é produzido nas condições desejadas e com as características exigidas. Em seguida, serão abordados de forma sucinta as várias etapas deste controlo laboratorial.

Receção das matérias-primas

A pasta atomizada é o material mais usado na unidade de Vagos e o seu controlo tem início na receção diária das cargas provenientes do fornecedor da pasta. A unidade recebe, normalmente, entre duas a três cargas por dia, de 27 toneladas cada, às quais são efetuadas o controlo da humidade e resíduo ao peneiro de 63 µm após diluição da pasta. Em seguida, é prensada uma pastilha de pó de cada carga para controlar a cor, a retração linear e a perda ao rubro após cozedura. A cor é controlada visualmente por comparação com outros lotes, e a retração e a perda ao rubro são valores comparados com os tabelados pela empresa. Caso qualquer um destes parâmetros se encontre fora do intervalo estipulado, a carga é considerada “não conforme” e o fornecedor é contactado.

É apenas efetuado um controlo documental aos vidros, aos corantes e ao engobe de tardo que são fornecidos por entidades externas, uma vez que são produtos utilizados em menor quantidade. Os vidros já chegam à unidade em forma de suspensão enquanto que o engobe de tardo e os corantes chegam na forma de pó, sendo, posteriormente, preparados em moinhos de bolas nas instalações. Antes da sua utilização em produção, são afinados os parâmetros de densidade e viscosidade.

Monotorização do fabrico

A monotorização do fabrico entende-se como o conjunto de parâmetros que são controlados diariamente nos diferentes estágios de produção do grés porcelânico; entre eles constam a humidade, as dimensões, o peso e a resistência mecânica em seco. A humidade e as dimensões são controladas não só pela técnica do laboratório como também pelos operadores de linha ao longo do dia, garantindo-se assim uma amostragem de resultados significativa. A humidade é controlada em várias etapas do processo – cabine *bagnatrice*, misturador duplo eixo M6, ralador, extrusora e secador – comparada com os valores estipulados para garantir que não haja nem falta nem excesso de água na pasta a extrudir e nas peças a serem cozidas, enquanto que o controlo das dimensões e do peso é realizado uma vez por dia a uma peça em verde, em seco e cozida.

O ensaio de resistência mecânica a produtos em seco é realizado duas vezes por dia a peças retiradas à saída do secador (escolha aleatória) e o valor do módulo de rotura não deverá ser inferior a 2 MPa.

Controlo do produto acabado

O controlo laboratorial do produto acabado é realizado todos os dias, garantindo que o grés porcelânico está a ser fabricado com as propriedades que lhe são atribuídas, e só após serem realizados todos os ensaios é que o produto pode ser expedito.

Para o controlo dimensional, são recolhidas, diariamente, dez peças à saída do forno que são analisadas no calibrador do laboratório, de onde são retirados os valores de dimensão, ortogonalidade, retilinearidade e empeno (curvatura lateral; central e diagonal). Em seguida, e aproveitando estas dez peças, é também efetuada uma análise visual que avalia se existe excesso de engobe de tardo nas peças.

Os ensaios de resistência mecânica são efetuados duas vezes por dia a cinco peças retiradas aleatoriamente à saída do forno, aproveitando-se essas peças para se determinar a percentagem de absorção de água. No equipamento existente no laboratório, é determinado o módulo de rotura e a força de rotura à flexão. O valor mínimo aceitável para o módulo de rotura é de 28 MPa, para a força de rotura à flexão é de 1300 N e o valor máximo de absorção água é de 0,05 %, valores exigidos pela norma EN 14411 para grés porcelânico extrudido.

A resistência aos agentes químicos e às manchas, o escorregamento e a dureza superficial (na escala de Mohs) são ensaios que não se realizam diariamente, mas a cada lote de produto fabricado.

Os produtos Keratec são resistentes às manchas de azeite, crómio verde e solução de iodo, que lhes confere a classe 3 pela norma NP EN ISO 10545-14 – Determinação da resistência às manchas, e o escorregamento é determinado pelo ensaio do pêndulo que classifica os produtos nas classes C0, C1, C2 e C3, pela norma espanhola ENV12633 – Ensaio do pêndulo.

Existem ensaios que são subcontratados (nomeadamente ao Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro, CTCV) tais como: resistência à abrasão profunda, resistência ao gelo e resistência ao impacto. São ainda realizados pontualmente no CTCV ensaios de escorregamento e de resistência aos agentes químicos e às manchas, devido à necessidade de certificação de produtos que requerem que os ensaios sejam realizados por laboratórios certificados.

1.2. Unidade de Esgueira

Produção do grés porcelânico prensado

A unidade fabril de Esgueira está no ativo desde o ano de 1982 e, no passado, era uma referência no setor da cerâmica, nomeadamente na produção de louça doméstica e sanitária, refratários e azulejos pintados à mão que, hoje em dia, constituem ainda uma pequena percentagem de mercado do grupo Aleluia. O estágio realizado nesta unidade fabril permitiu a compreensão e o acompanhamento de todo o processo produtivo de grés porcelânico vidrado conformado por prensagem nas instalações, que atualmente é o principal produto em laboração.

A receção da pasta é a primeira etapa do processo. À semelhança da unidade de Vagos, também aqui o pó atomizado (denominado usualmente como pasta atomizada) é adquirido a um fornecedor externo. Antes de a pasta ser descarregada, é efetuado um primeiro controlo da humidade. Se aceite, a pasta é descarregada numa tremonha e em seguida viaja por tapetes rolantes até chegar a um propulsor, que injeta a pasta nas tubagens ligadas aos silos de armazenamento.

O armazenamento e a gestão da pasta dentro dos silos são efetuados por um técnico do laboratório, que também é responsável pelo restante controlo (determinação do resíduo ao peneiro de 45 μm e distribuição granulométrica). Este controlo é fulcral uma vez que a granulometria da pasta é um fator que influencia o correto enchimento dos moldes. São ainda efetuados outros controlos reológicos à pasta com o objetivo de garantir as condições de prensagem, como é o caso da densidade aparente e viscosidade. De referir ainda que não se misturam lotes de pasta no mesmo silo, para ser mais fácil controlar qualquer problema que esteja associado à mesma, como, por exemplo, contaminações ou variações grandes da composição.

Quando solicitado, o pó (pasta atomizada) é descarregado dos silos para um tapete pesante, que o conduz até um peneiro magnético que tem como função captar vestígios de materiais ferrosos existentes na pasta, que contaminam a produção. Em seguida, a pasta é injetada nas prensas pela ação de um segundo propulsor. Caso haja a necessidade de corar a pasta, esta injeção dá-se para dentro de uma tremonha onde ocorre a homogeneização a seco dos corantes com a pasta atomizada e só em seguida é que é injetada na prensa. Atualmente existem apenas duas prensas em funcionamento, de referência SACMI PH2590. Na figura 11 pode observar-se uma imagem de uma das prensas existentes na unidade de Esgueira.



Figura 11 – Prensa PH2590 onde ocorre a conformação do grés porcelânico.

Consoante o formato que se pretende produzir, os cunhos são colocados e centrados nas prensas e afinadas as condições de trabalho tendo por base o histórico da última produção desse formato. A prensagem pode ocorrer de duas formas: normal e em espelho. No primeiro caso é o cunho superior que incute à peça a marca do tardez, sendo o cunho inferior responsável pela superfície da peça. No segundo caso (prensagem em espelho) ocorre exatamente o oposto. Nesta unidade apenas o formato 45cmx90cm é fabricado por prensagem em espelho.

Após serem conformados, os ladrilhos são sujeitos a um ciclo de secagem a aproximadamente 165 °C durante 2 h, num dos dois secadores verticais de prateleiras que existe à saída de cada uma das prensas, de referência EVA 992 (figura 12).



Figura 12 – Secador vertical EVA 992 onde se dá a secagem do grés porcelânico.

O facto de serem verticais permite uma economia de espaço bastante grande. Cada um dos secadores tem uma capacidade de 200 a 300 m², consoante o formato que está a ser produzido, e permite uma alimentação constante das linhas, dando assim margem de manobra à realização de intervenções de manutenção às prensas, sem a necessidade de parar as linhas de produção.

Terminada a secagem, as peças são descarregadas automaticamente e viajam até à secção de vidragem. É nesta secção onde são aplicados, em cabines de pulverização de suspensões, os engobes, vidros e tintas consoante o produto que está a ser produzido. De notar que antes destas aplicações é feita uma pulverização com água para que a temperatura e humidade sejam uniformes em toda a peça, favorecendo-se assim a aplicação do vidrado. Existem duas linhas de vidragem, cada uma delas associada a um secador e à respetiva prensa, possibilitando a produção em simultâneo de dois tipos de produto.

A meio de cada uma das linhas de vidragem existe uma cabine onde são aplicadas impressões aos ladrilhos. Trata-se de uma tecnologia relativamente recente nesta área, que permite a produção de peças cerâmicas com padrões que reproduzem, quase na perfeição, outro tipo de materiais, como é o caso da madeira. A unidade de Esgueira possui duas impressoras digitais, uma que imprime quatro cores (azul, castanho, ocre e preto) e outra que imprime cinco cores (azul, castanho, ocre, preto e branco). O funcionamento destes equipamentos assemelha-se ao das impressoras comuns. Esta tecnologia digital substitui grande parte dos padrões aplicados por serigrafia ou por *rotocolor*, que atualmente apenas são aplicados num número reduzido de produtos,

A certos produtos são aplicadas gravilhas, denominadas na empresa por "*granilhas*", com o objetivo de fornecer à peça um aspeto mais áspero após o ciclo de cozedura. Para que a deposição de *granilhas* não danifique o padrão da peça, é aplicada anteriormente uma cola, o chamado "fixativo", que para além de proteger o padrão, permite que a *granilhas* se fixe bem na superfície. Por fim, também podem ser aplicadas as "gotas", que são suspensões de vidro que dão o acabamento às peças antes da cozedura.

Terminada a linha de vidragem, as peças são armazenadas automaticamente em vagonetas de prateleiras, cuja capacidade varia entre 70 e 100 m², consoante o formato. Quando uma vagoneta enche, é recolhida por um robô de carga e condução, denominado de LGV, que a leva até ao parque de armazenamento de material para cozer, com capacidade para 45 vagonetas. O material pode ficar armazenado no parque num máximo de oito dias, consoante o plano de produção. A possibilidade de armazenar material seco em parque é uma vantagem que esta unidade possui comparativamente com a unidade de Vagos, porque reduz significativamente os vazios no forno, dando um maior tempo aos operários de realizarem alterações de formato na prensa ou intervenções nas linhas de produção, sem comprometer a alimentação de material do forno.

Em seguida as vagonetas são transportadas do parque para a linha de alimentação do forno, que tem início num secador de vagonetas com aproximadamente 4 m de altura e 2,5 m de largura, onde ocorre uma segunda secagem a cerca de 100 °C durante 2 h, garantindo-se

que as variações de temperatura e humidade resultantes da estadia no parque não comprometem a cozedura do grés porcelânico.

Após a secagem, as peças são descarregadas automaticamente na linha através de um elevador e é aplicado o engobe de tardo, seguindo-se a cozedura num forno de rolos com 90 m de comprimento, de referência SACMI à semelhança do da unidade de Vagos. Os ciclos de cozedura variam consoante o tipo de formato que está em produção; no entanto, é importante realçar que são ciclos muito mais curtos comparativamente com os do material extrudido, variando entre 60 – 70 min, uma vez que a espessura dos ladrilhos é significativamente inferior. A temperatura máxima de cozedura ronda 1200 – 1210 °C. Existe na unidade fabril um forno de 20 m de comprimento destinado ao terceiro fogo que serve para cozer as decorações desenvolvidas pelo departamento dos painéis artísticos, com ciclos de 60 min e temperatura máxima de 1070 °C. Este forno é ligado esporadicamente, uma vez que a produção de painéis artísticos não representa grandes volumes de produção.

Por fim tem-se a secção de escolha e embalagem, onde existem duas linhas para esse efeito, uma de referência *System Ceramics* e outra *Sacmi*. Cada uma destas linhas é composta por uma cabine, onde é realizado o controlo visual de defeitos, um calibrador, que atribui a cada peça o calibre, e uma máquina que embala e coloca as caixas automaticamente em paletes do mesmo calibre.

Posteriormente é feito um controlo a três paletes, por turno, do material em produção, através da montagem de um painel de peças provenientes de várias caixas, para garantir que não existem variações de cor nem cantos partidos.

Na figura 13 é apresentado o fluxograma de fabrico do grés porcelânico da unidade de Esgueira.

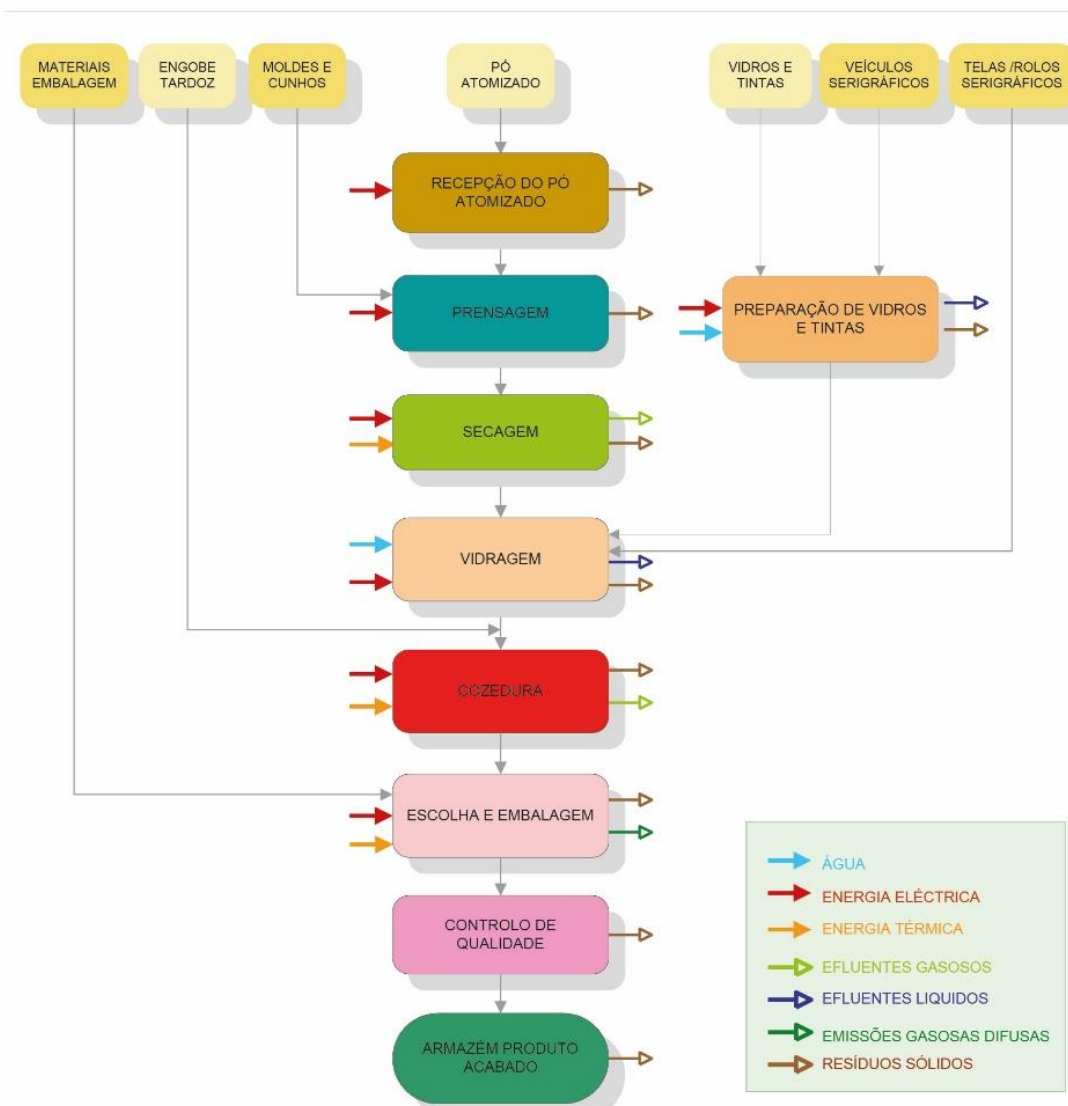


Figura 13 – Fluxograma do processo de fabrico do grés porcelânico prensado da unidade de Esgueira.

Controlo laboratorial do grés porcelânico prensado

Na unidade de Esgueira existem dois técnicos de laboratório responsáveis pelo controlo da qualidade do produto e processo, que efetuam diariamente um conjunto de análises à pasta atomizada e ao grés porcelânico cozido com o objetivo de garantir as especificações atribuídas ao mesmo. Serão em seguida abordados os aspetos principais deste controlo laboratorial.

Controlo da pasta atomizada

Como referido anteriormente, o controlo efetuado à pasta atomizada é fundamental uma vez que o processo de conformação na unidade de Esgueira é a prensagem. A cada lote de pasta recebido pelo fornecedor é efetuado um primeiro controlo de humidade. Este fator é importante uma vez que a humidade influencia a formação de agregados que conduzam a entupimentos da tubagem, e a conformação das peças.

O controlo da granulometria da pasta é também um fator de enorme relevância na qualidade da prensagem, sendo esta determinada através da peneiração de uma toma de pasta (60 g) numa torre de peneiros com diferentes aberturas de malha. Nesta unidade fabril exige-se uma quantidade de finos baixa. Entende-se por “finos” os grânulos de pó atomizado abaixo de 106 µm. Esta exigência deve-se à maior reatividade que estes pós possuem em criar aglomerados, que causam entupimentos na tubagem e desfavorecem a uniformidade da prensagem. Existem ainda as classificações de “médios”, que são os grânulos retidos entre 106 e 355 µm, e de “grossos” retidos nas malhas entre 355 e 1000 µm.

A densidade aparente do pó é determinada pela pesagem de 1000 cm³ de volume de material.

Controlo dos vidros, tintas e engobes

Na unidade de Esgueira produz-se grés porcelânico vidrado e conseqüentemente existe uma grande gama de produtos, variando-se a cor e a textura, conseguida utilizando-se diferentes vidrados, tintas e engobes adquiridos a fornecedores externos. Estes materiais chegam à fábrica em tinas de 800 L de suspensão e é necessário fazer-se um controlo de receção para garantir que a composição esteja correta.

É efetuado o controlo da densidade, determinada utilizando um picnómetro, da viscosidade, através da taça *Ford*, e do resíduo ao peneiro de 45 µm. Estes valores são comparados com o histórico de cada um dos produtos em análise para garantir a sua conformidade. Aplica-se numa peça seca uma amostra do produto em estudo, lado a lado com uma amostra de referência do mesmo produto. Por fim segue-se a cozedura da peça e observa-se se a cor e textura do produto em estudo é igual ao de referência e só então é aprovada a sua utilização.

De referir ainda que também se utilizam pigmentos de cor para corar a pasta, os vidros ou os engobes e que estes pigmentos também têm de ser analisados pelo laboratório. Para isso, são preparadas duas suspensões em moinhos de bolas de ágata, com 5 g do pigmento a ser analisado e 5 g de pigmento de referência que já tenha sido controlado anteriormente. Em seguida aplicam-se estas suspensões numa peça seca, que é cozida e analisada para se aprovar ou não o pigmento.

Depois do controlo laboratorial estar feito e aprovado são preparados, pelos operadores da secção dos vidros, potes mais pequenos destes produtos que servirão para ensaiar na linha de vidragem, numa quantidade reduzida de peças. Desta forma, é possível detetar se são

necessários ajustes às composições, densidades ou gramagens sem desperdiçar uma grande quantidade de peças. Realizam-se normalmente três ou quatro ensaios de linha até as condições estarem afinadas. Só depois do ensaio de linha ser aprovado é que se dá início à produção industrial desse padrão.

Controlo do forno

Como referido anteriormente, os ciclos de cozedura mais comuns têm uma duração de 60 a 70 min com temperaturas máximas de 1200 a 1210 °C. Cada formato produzido, seja ele 30cmx60cmx1,2cm, 60cmx60cmx1,0cm ou 45cmx90cmx1,0cm, entre outros, tem atribuído um ciclo de cozedura específico que é o resultado de um histórico de produções anteriores. Dentro de cada formato pode ainda haver variações mediante o padrão de vidrados a ser utilizado.

O forno é constituído por três zonas: zona de pré-aquecimento, zona de queima e zona de arrefecimento. No pré-aquecimento as peças são aquecidas pelo ar quente proveniente da zona de queima, que é a zona onde estão instalados os queimadores. A zona do arrefecimento está dividida em duas: arrefecimento rápido, conseguida pela injeção de ar frio diretamente nas peças; e zona de arrefecimento final, conseguida pela injeção de ar frio no forno e extração de ar quente efetuada pela chaminé à saída do forno.

A existência destas três zonas no forno conduz à criação de um estado de pressão dentro do mesmo. O aumento da injeção de gás nos queimadores promove um aumento de temperatura e, conseqüentemente, aumento de pressão, enquanto a injeção de ar frio e a extração de ar quente pelas chaminés conduzem à diminuição da temperatura e conseqüente diminuição de pressão. O forno pode então estar sob pressão, em depressão, ou neutro quando ocorre equilíbrio de pressões.

Ao longo de todo o forno existem termopares que trabalham em parceria com os queimadores, garantindo que as temperaturas indicadas no *set point* se mantêm o mais estáveis possível. Existem também várias válvulas de entrada de ar frio que, ao contrário dos queimadores de gás, trabalham manualmente. Tanto os queimadores como as válvulas de ar existem na parte lateral, superior e inferior do forno.

Na unidade de Esgueira o principal defeito registado no grés porcelânico cozido é a curvatura central com incremento positivo. Existem vários tipos de deformação que se manifestam após cozedura, como se pode verificar na figura 14.

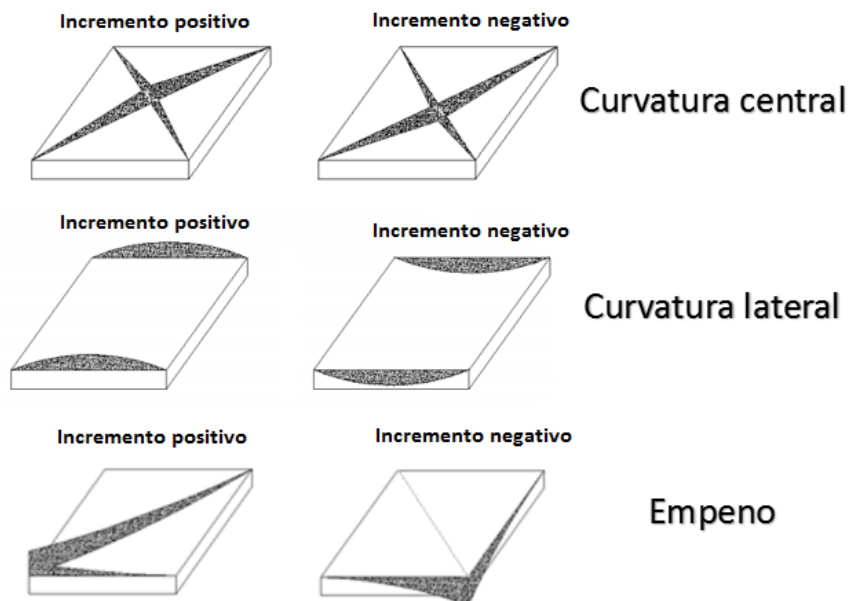


Figura 14 – Tipos de deformação manifestadas após cozedura no grés porcelânico [1].

Uma vez que se trata de grés porcelânico vidrado, existe uma diferença de comportamento durante o arrefecimento da base cerâmica em comparação com o do vidrado, uma vez que têm coeficientes de expansão térmica diferentes. Em geral, o vidrado apresenta um coeficiente de expansão térmica ligeiramente inferior ao da pasta, para que este se mantenha à compressão relativamente à base, diminuindo assim a possibilidade de fendilhamento.

Para controlar a curvatura central positiva atua-se no forno de duas maneiras: aumentando ligeiramente a temperatura máxima de cozedura nos queimadores inferiores do forno; ou aumentando a quantidade de ar frio injetada no tardo da peça na zona de arrefecimento rápido, diminuindo ao mesmo tempo a injeção de ar na superfície das mesmas.

Controlo do produto acabado

Depois da cozedura, é necessário fazer-se o controlo ao produto acabado para garantir a conformidade do grés porcelânico com as propriedades que lhe estão atribuídas. Este processo tem várias etapas e serão abordadas, em seguida, aquelas que foram acompanhadas mais de perto durante o estágio.

À semelhança do que se verifica na unidade de Vagos, nesta unidade fabril realiza-se o controlo: dimensional, de resistência mecânica, de resistência aos agentes químicos e manchas e de absorção de água. Adicionalmente é efetuado o ensaio de abrasão superficial (PEI).

O controlo efetuado à resistência mecânica é realizado diariamente e nos três estágios do processo: em verde, seco e cozido. Por cada um destes estágios é determinada a força de rotura. Este valor é, posteriormente, convertido no módulo de rotura e na força de rotura à flexão. Os intervalos de aceitação do módulo de rotura nos diferentes estágios de produção do grés porcelânico prensado são indicados na tabela 1.

Tabela 1 – Intervalos de aceitação do módulo de rotura do grés porcelânico prensado.

Grés porcelânico	Módulo de rotura (MPa)
Verde	0,5 a 0,7
Seco	1,8 a 3,0
Cozido	35

O controlo realizado à resistência mecânica em cozido é efetuado a uma fila completa de peças à saída do forno, enquanto que na unidade de Vagos é realizado a peças aleatórias. Esta alteração permite compreender se a posição de cozedura no forno influencia, ou não, as resistências mecânicas do grés porcelânico.

A absorção de água também é controlada diariamente nos diferentes lotes de produtos que são fabricados.

O ensaio do PEI é efetuado para determinar a classe de resistência à abrasão superficial dos ladrilhos vidrados. Para isso, são preparados provetes de dimensão 11cmx11cm dos diferentes lotes em produção e colocados num equipamento que os fixa, com o auxílio de uma peça metálica, sob a superfície dos mesmos. Esta peça metálica é rodeada de uma borracha que permite a adição de 175 g de esferas de aço de diâmetros diferentes, 5 mL de água destilada e 3 g de coríndon (pó branco de alumina), isolando esta mistura na superfície de cada peça. Em seguida, o equipamento inicia uma agitação circular que tem como objetivo causar abrasão na superfície das peças, fazendo-se variar o número de rotações por minuto executadas: 250, 600, 1500 ou 2100 rpm. Por fim, repousam 5 min em ácido clorídrico, com concentração 5%, são passadas por água corrente e colocadas numa estufa a 125 °C. O resultado final é avaliado visualmente recorrendo a uma câmara iluminada, numa sala com a luz apagada.

O controlo de resistência às manchas e aos agentes químicos, assim como o controlo da absorção de água, são realizados diariamente e de forma semelhante ao efetuado na unidade de Vagos.

No capítulo seguinte será abordada a parte experimental associada ao estágio. São introduzidos inicialmente alguns conceitos relacionados com o grés porcelânico e a sua resistência mecânica, em seguida é feito um enquadramento de um problema que existe na unidade de Vagos e por fim é apresentado o procedimento experimental.

Capítulo 2 – Trabalho experimental

2.1. Introdução

O grés porcelânico é um material cerâmico bastante utilizado em pavimentos e revestimentos de superfícies devido às boas propriedades que apresenta. É conhecido por ser um material química e mecanicamente resistente, com baixa percentagem de absorção de água, que o torna apelativo no mercado da construção civil, conduzindo à sua produção a nível industrial [2].

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em dois grupos grandes: cerâmicos tradicionais, constituídos essencialmente por matérias-primas naturais de origem argilosa, e cerâmicos técnicos, compostos essencialmente à base de matérias-primas sintéticas. Dentro do grupo dos cerâmicos tradicionais é ainda possível fazer-se uma distinção mais pormenorizada dependendo da finalidade que se pretende. Estes podem ser utilizados para a construção civil, para uso doméstico, como refratários, abrasivos e ainda como cimentos. O grés porcelânico é então considerado um cerâmico tradicional utilizado na construção civil para pavimentos e revestimentos de superfícies [3].

Os materiais porcelânicos, como é o grés porcelânico, são conhecidos por terem na sua composição cerca de 50% de argilas, 25% de material fundente e 25% de material de enchimento [4]. Após cozedura, e por conterem estas matérias-primas, os materiais porcelânicos apresentam uma microestrutura de grãos de quartzo, juntamente com uma matriz de cristais de mulite dispersos numa fase vítrea de sílica.

Quando se fala em matérias-primas para a produção de pastas cerâmicas, é usual que se faça uma divisão em três grandes grupos: materiais argilosos, materiais inertes e materiais fundentes. Os materiais argilosos têm como função conferir plasticidade à pasta, os inertes são responsáveis pela estabilidade dimensional da pasta a cozer e os fundentes promovem a formação de composições eutéticas a temperaturas mais baixas, que resultam na presença de fase líquida a uma menor temperatura de cozedura. A tabela 2 mostra as percentagens das matérias-primas usadas na fabricação de pavimentos em grés porcelânico.

Tabela 2 – Composição típica de pavimentos de grés porcelânico. (Adaptado de [5]).

	Matérias-primas	Quantidade (%)
Básicas	Feldspatos	25 – 50
	Argilas plásticas	25 – 55
	Areia feldspática	0 – 20
	Caulinos	0 – 20
Aditivos	Corantes	0 – 8
	Agentes fundentes	0 – 4

Na figura 15 pode observar-se a localização de diferentes produtos cerâmicos no diagrama ternário argila – feldspato – quartzo [5]. A percentagem destes três componentes varia consoante as propriedades finais que se pretende obter.

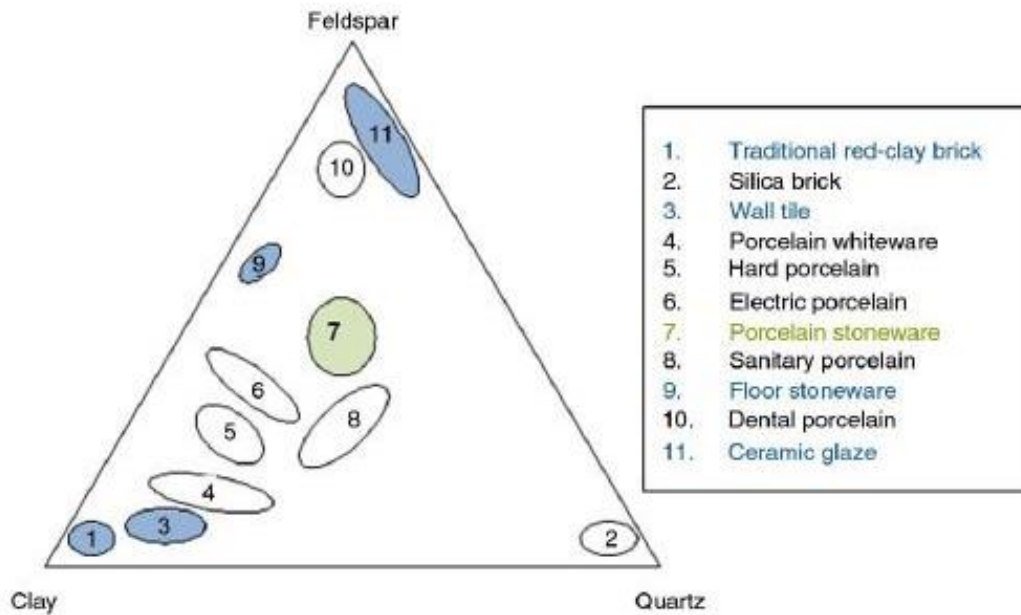


Figura 15 – Localização de diferentes materiais cerâmicos no diagrama ternário argila (*clay*) – feldspato (*feldspar*) – quartzo (*quartz*) [5]. Os campos marcados na figura correspondem a (tradução livre): 1 – tijolos de barro tradicionais; 2 – tijolos de sílica; 3 – revestimentos; 4 – porcelana branca; 5 – porcelana dura; 6 – porcelana para fins elétricos; 7 – grés porcelânico; 8 – sanitários; 9 – pavimentos de grés; 10 – porcelana para aplicações dentárias; 11 – vidrados.

Por conter esta composição de matérias-primas, o grés porcelânico apresenta-se como um material constituído por três fases: quartzo, mulite e fase vítrea, as mesmas presentes na porcelana. A diferença entre o grés porcelânico e a porcelana prende-se no ciclo de cozedura utilizado. No caso do grés porcelânico, como referido anteriormente, são utilizados ciclos de cozedura bastante rápidos, 90 – 170 min, comparativamente com as 6 – 7 h utilizadas na cozedura da porcelana. Por este motivo, a mulite e a fase vítrea são as fases mais abundantes na porcelana, enquanto no grés porcelânico o quartzo é mais abundante que a mulite [4].

O grés porcelânico é um material cuja aplicação exige uma resistência mecânica elevada, e sendo esta propriedade o problema associado a este trabalho, é importante que se faça um levantamento dos fatores que estão diretamente relacionados com este assunto. A resistência mecânica dos materiais porcelânicos é um assunto muito controverso na comunidade científica. Encontram-se na literatura vários artigos que estudam as propriedades mecânicas de cerâmicos e que atribuem o seu aumento, ou diminuição, a fatores diferentes, observando-se várias vezes resultados contraditórios. É importante referir-se ainda que existe pouca investigação publicada nesta área dos cerâmicos tradicionais (onde se inclui o grés porcelânico), quando comparada com a investigação realizada noutros materiais cerâmicos.

A fratura nos materiais ocorre devido à propagação de fissuras no material. Nos materiais de fratura frágil, como é o caso do grés porcelânico, o aumento da resistência mecânica está diretamente relacionado com o aumento da dificuldade de propagação de fissuras pelo material. Se a propagação de fissuras é difícil, a energia de fratura é elevada. O aumento da energia de fratura pode ocorrer de duas formas: aumentando a resistência do meio de propa-

gação da fissura (fase vítrea, no caso dos materiais porcelânicos) ou por dissipação da energia da fissura [5].

Marquês *et al.* [4] associaram a resistência mecânica de grés porcelânicos à presença de mulite, devido à dispersão de agulhas finas que esta apresenta por toda a matriz, e verificaram que quanto maior a razão de aspeto dessas agulhas (razão entre o comprimento e a largura das agulhas) maior a força de rotura à flexão do material. Agenor de Noni Junior *et al.* [6] verificaram, no entanto, uma diminuição da energia de fratura por influência da mulite, contrariando o resultado anteriormente apresentado. Durante o aquecimento das pastas de grés, desenvolvem-se dois tipos de mulite, a primária e a secundária, que são diferenciáveis pela razão de aspeto que apresentam [5]. A mulite primária desenvolve-se a partir de aproximadamente 1000 °C e possui uma razão de aspeto de (1 – 3):1, isto é, grãos esferóides, com tamanho inferior a 0,5 µm, enquanto que a mulite secundária forma-se a temperaturas mais elevadas e com razão de aspeto de (3 – 10):1, com a forma de agulhas referida [5].

Outros autores sugerem que o aumento da resistência mecânica dos materiais porcelânicos, que por associação poderá ter influência nos pavimentos e revestimentos de grés porcelânico, é devido às diferenças dos coeficientes de expansão térmica da fase de quartzo ($\alpha \approx (15 - 26) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e a fase vítrea ($\alpha \approx (5 - 8) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) que geram tensões de compressão, tensões estas que reforçam mecanicamente as peças [4]. Esta condição também foi confirmada por Agenor de Noni Junior *et al.* [6], que verificaram que os grãos de quartzo contribuem para o aumento da energia de fratura, quer por aumento do estado de compressão residual da fase vítrea quer por deflexão das fissuras.

Agenor de Noni Junior *et al.* [6], num outro estudo que realizaram, demonstraram que o arrefecimento rápido, que é normalmente utilizado na produção de produtos porcelânicos, gera tensões residuais compressivas que reforçam a estrutura, sendo considerado um mecanismo de reforço mecânico nestes materiais. Este reforço é, no entanto, menor que o teoricamente esperado, devido ao crescimento de fissuras associada à retração volúmica resultante da transição do quartzo- β – quartzo- α durante o arrefecimento, a 573 °C, que fragiliza os materiais [7].

O aparecimento de fissuras poderá também estar associado à presença de cristobalite na composição dos cerâmicos. A cristobalite, à semelhança do quartzo, é uma fase cristalina da sílica (SiO₂) que apresenta uma transformação de cristobalite- β , com estrutura cristalina cúbica, para cristobalite- α , com estrutura cristalina tetragonal, durante o arrefecimento a 250 °C, transformação acompanhada por uma variação de volume de 5% [8].

Quanto à porosidade, esta pode ter um efeito positivo ou negativo na resistência mecânica das peças, consoante o tamanho e geometria destes. Marquês *et al.* [4] observaram que a diminuição da porosidade aberta de amostras de grés porcelânico refletiu-se num aumento da força de rotura à flexão das amostras, que se mostrou independente da percentagem da porosidade fechada. Poros com tamanho entre 5 e 20 µm bem dispersos numa matriz de grés porcelânico demonstraram ter um efeito positivo na força de rotura à flexão das amostras [5]. Este contributo positivo pode ser explicado pela dispersão da energia da fissura pela matriz.

2.2. Enquadramento

Um dos propósitos que conduziu à realização deste estágio no grupo Aleluia Cerâmicas, S.A., foi a diminuição da resistência mecânica que se verificou numa produção de grés porcelânico 1014Cl de dimensões 11,7cmx24cmx1,4cm, na unidade de Vagos. No ano de 2016 realizaram-se duas campanhas de produção deste produto, uma em fevereiro e outra em maio, e os valores de resistência mecânica registados foram consideravelmente diferentes, embora as condições de produção se tenham mantido as mesmas. Em fevereiro o grés porcelânico registava valores do módulo de rotura superiores a 30 MPa e em maio baixou para valores inferiores a este valor, sendo o mínimo exigido pela norma europeia EN 14411 de 28 MPa.

No trabalho experimental realizado durante o estágio, foi efetuado um conjunto de análises ao produto acabado de dois lotes de peças 1014Cl com as dimensões acima indicadas, um proveniente da campanha de fevereiro e o outro da campanha de maio, na tentativa de compreender as diferenças observadas no comportamento mecânico. Realizaram-se também uma série de análises às pastas atomizadas utilizadas na fabricação dos lotes. De referir que os produtos de ambos os lotes são produtos não corados.

Daqui em diante as designações utilizadas para os dois lotes serão de: “lote problemático”, o lote proveniente da produção de maio com resistências mecânicas baixas e “lote de referência”, o proveniente da produção de fevereiro e com bons valores de resistência mecânica.

Na tabela 3 podem ser analisadas as condições de cozedura dos lotes em estudo.

Tabela 3 – Condições de cozedura dos lotes problemáticos e de referência.

Lote	Tempo de ciclo (min)	Temperatura máxima (°C)
Problemático	168	1200
Referência	160	1195

As peças dos dois lotes foram cozidas no mesmo forno de rolos que existe na unidade de Vagos. O tempo e a temperatura do ciclo foram aumentados no lote problemático na tentativa de solucionar o problema da baixa resistência mecânica que se verificou durante a campanha de produção.

2.3. Procedimento experimental

Efetuarão-se análises por difração de raios X às pastas atomizadas que deram origem aos produtos do lote problemático e do lote de referência e a pó de grés porcelânico cozido de ambos os lotes, para identificação de fases cristalinas. O pó foi obtido por moagem do grés porcelânico num almofariz de ágata. Os ensaios decorreram num difratómetro Rigaku Geigerflex D/Max – C series, que utiliza radiação $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,541 \times 10^{-10} \text{ m}$) e monocromador de grafite e filtro de níquel, e o ângulo de varrimento do ensaio variou de 5 a 80° (2θ). A identificação dos picos foi feita de acordo com a base de dados “*International Centre for Diffraction Data*” e a semi-quantificação realizada pelo método de Rietveld.

Utilizou-se o equipamento *Setaram-Labsys*, operando a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, para a realização de análises térmicas diferenciais e gravimétricas (ATD/TG) às pastas atomizadas dos lotes em estudo. A análise térmica diferencial permite identificar a presença de reações (endotérmicas ou exotérmicas) em função da temperatura, enquanto a análise térmica gravimétrica informa sobre a variação de massa que a amostra sofre durante o ensaio.

Realizaram-se análises dilatométricas às pastas atomizadas que deram origem aos produtos do lote problemático e do lote de referência e a amostras cozidas de ambos os lotes, para compreensão da retração linear em função do aumento da temperatura. Para se fazer as dilatométricas às pastas foi necessário compactar pastilhas numa prensa uniaxial, seguindo-se o desbastamento numa lixa de $500 \text{ }\mu\text{m}$ até obtenção de provetes retangulares de dimensão reduzida. Os provetes dos materiais cozidos foram obtidos por desbaste numa roda de diamante. O equipamento utilizado foi o *Bahr DIL 801L* operando a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com o intuito de caracterizar a distribuição granulométrica das pastas atomizadas foram peneirados 60 g de cada uma das pastas numa torre de peneiros, sob agitação durante 30 minutos, com aberturas de peneiros de: 1000, 500, 250, 212, 150, 106 e $63 \text{ }\mu\text{m}$. A distribuição do diâmetro das partículas foi obtida por dispersão laser no equipamento *Beckman Coulter LS 230*, após preparação de suspensões diluídas, 0,1% em volume, agitadas em banho de ultrasons durante 1 min.

Para comparar os valores de escorregamento do lote de peças problemáticas com o lote de referência, efetuou-se o ensaio de escorregamento – método do pêndulo, que classifica os produtos quanto ao seu escorregamento de acordo com a norma espanhola ENV 12633-Ensaio do pêndulo. Na figura 16 é apresentada uma imagem do equipamento.



Figura 16 – Pêndulo utilizado para determinação do escorregamento das amostras dos lotes em estudo.

Este equipamento tem um pêndulo com um patim de borracha numa das extremidades e é calibrado antes do ensaio (consoante a espessura da peça), para que o varrimento seja de 125 a 127 mm, como se observa na figura 17.

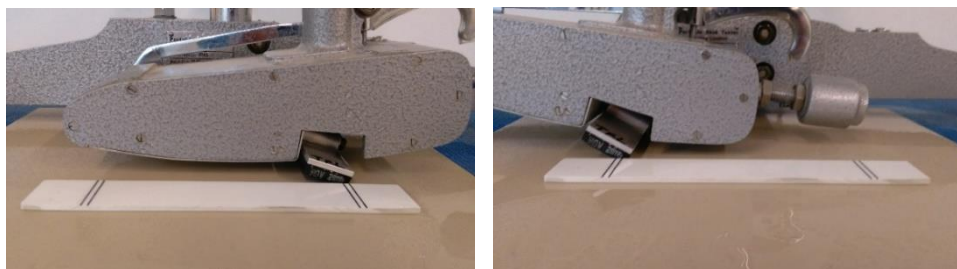


Figura 17 – Régua de calibração do patim de borracha para realização do ensaio de escorregamento.

As peças são imersas em água fria durante 30 min antes da realização do ensaio, medindo-se a temperatura da água para posteriores correções. Em seguida, retiram-se as peças de dentro da água e borrija-se o patim de borracha com água. Para a realização do ensaio, o pêndulo é libertado da posição a 90° e pela força da gravidade desce em direção à peça, fazendo com que o patim de borracha faça o varrimento na superfície da amostra. O valor do escorregamento é obtido pela leitura da escala adimensional do equipamento, através de um ponteiro que oscila consoante a interação do patim com a superfície. As amostras são classificadas em quatro classes de escorregamento, consoante o valor lido na escala do equipamento, como é possível verificar na tabela 4.

Tabela 4 – Classes de escorregamento segundo o ensaio de escorregamento – método do pêndulo. 'x' é o valor lido no equipamento.

Valor lido no equipamento	Classe de escorregamento
$x \leq 15$	0
$15 < x \leq 35$	1
$35 < x \leq 45$	2
$x > 45$	3

Para caracterizar as peças cozidas quanto à resistência às manchas realizou-se o ensaio segundo a norma NP EN ISSO 10545-14 – Determinação da resistência às manchas. Embora a norma classifique os produtos utilizando as manchas de azeite, tintura de iodo e solução de crómio verde, a empresa adapta o ensaio substituindo a solução de crómio verde por solução de azul de metileno, porque é mais penetrante e por ser uma exigência das normas francesas NF-UPEC. Quando solicitado pelos clientes, faz-se este ensaio usando outras soluções para as manchas. Durante o estágio, foram experimentadas as soluções de: tinta da China, tinta *Edding*, *Betadine*, azeite, tintura de iodo, lápis de grafite, óleo queimado, *graffito* [tinta de spray], marcador preto, solução de azul metileno, tinta de calibre [tinta utilizada na marcação do calibre das peças]. As amostras foram manchadas e ficaram 24 h em repouso. Em seguida as peças foram limpas. O método de limpeza (existem quatro) define a classe de resistência às manchas (tabela 5).

Tabela 5 – Classificação do ensaio de resistência às manchas. A melhor classe, 5, corresponde aos casos em que a mancha é removida por simples passagem de água.

Método de remoção da mancha	Descrição	Classe
A	Lavagem com água durante 5 min	5
B	Lavagem com agente de limpeza fraco (sabão) e esponja	4
C	Lavagem com agente de limpeza forte (limpa vidros) e esponja	3
D	Lavagem com solvente (acetona) e papel	2
	Mancha não removida	1

A resistência mecânica à flexão das peças foi determinada num equipamento de referência *Gabbrielli CR4*. Na figura 18 pode observar-se uma imagem do equipamento.



Figura 18 – Equipamento *Gabbrielli CR4* onde se realizaram os ensaios de resistência mecânica.

Após o ensaio, o equipamento fornece o valor da carga de rotura, em kg_f , e o valor do módulo de rotura e da força de rotura à flexão são calculados tendo por base este valor e as

dimensões do provete, através das equações 1 e 2, sendo a espessura (h), a largura da peça (b), a distância entre os apoios do equipamento (L) e a carga de rotura (Fcr):

$$\text{Módulo de rotura (R)} = \frac{3 \times L \times F_{cr} \times 9,8}{2 \times b \times h^2} \quad (1)$$

$$\text{Resistência à flexão (S)} = \frac{F_{cr} \times 9,8 \times L}{b} \quad (2)$$

A conformação dos corpos cerâmicos deixa poros entre os grãos da matriz, introduzindo-se, portanto, o conceito de densidade aparente e densidade real. A densidade aparente corresponde ao quociente entre a massa e o volume da amostra contando com a sua porosidade aberta. A real não tem em conta a porosidade aberta da amostra. O quociente entre estas duas densidades chama-se densidade relativa, que traduz a percentagem do volume da amostra sem poros abertos. Posto isto, determinaram-se os pesos em seco dos provetes (P1), peso em húmido (P2) obtido após duas horas de fervura em água e duas horas em água fria e o peso aparente (P3) que corresponde ao peso do provete quando imerso em água. As densidades aparente, real e relativa são dadas pelas equações (3 – 5), respetivamente, e a percentagem de porosidade aberta é dada pela equação 6:

$$\rho_{aparente} = \frac{\text{massa seco}}{\text{volume total}} = \frac{P1}{P2 - P3} \quad (3)$$

$$\rho_{real} = \frac{\text{massa seco}}{\text{volume total} - \text{volume de poros}} = \frac{P1}{(P2 - P3) - (P2 - P1)} \quad (4)$$

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (5)$$

$$\text{Porosidade aberta}(\%) = (1 - \rho_{relativa}) \times 100 \quad (6)$$

Para calcular a percentagem de porosidade fechada das amostras recorreu-se à análise de imagens do microscópio eletrónico de varrimento (SEM). Utilizou-se uma grelha de 200 pontos sobre as microestruturas,

A densificação das amostras é dada pela equação 7.

$$\text{Densificação}(\%) = 100 - (\% \text{ porosidade aberta} + \% \text{ porosidade fechada}) \quad (7)$$

As microestruturas foram capturadas ótica e eletronicamente, num microscópio ótico (*Nikon Microphot EPI-UA*) e num microscópio eletrónico de varrimento (*Hitachi S4100*). Para ambas as microscopias foram usadas amostras polidas. A análise química por EDS (*energy*

dispersive X-ray spectroscopy) foi obtida através dum detetor acoplado ao microscópio eletrónico de varrimento.

Realizaram-se ainda quatro recozeduras a produtos cozidos dos lotes em estudo recorrendo a um forno existente no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC). As peças foram recozidas a 700 °C durante 2 h, com uma taxa de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C/min.

Por fim, foram ensaiadas (no forno do laboratório do DEMaC) quatro curvas de cozedura diferentes às quais se fez variar a temperatura e o tempo de cozedura. Foram preparados seis provetes de material seco do lote problemático, para cada um dos ciclos, com o auxílio de um disco de corte mantendo a orientação do tardoz paralela ao comprimento da peça, como se pode observar na figura 19.

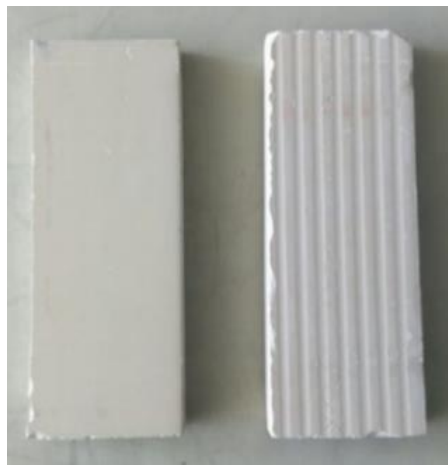


Figura 19 – Exemplos de provetes preparados para ensaiar curvas de cozedura: à esquerda, superfície; à direita, tardoz.

No capítulo que se segue serão analisados e discutidos os resultados obtidos no trabalho experimental desenvolvido durante o período de estágio.

Capítulo 3 – Análise e discussão de resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados associados à parte experimental do estágio. O problema em análise, como referido anteriormente, é a baixa resistência mecânica de um lote de grés porcelânico produzido na unidade de Vagos. Para identificar a origem deste problema foram efetuadas um conjunto de análises a este lote e a um lote de grés porcelânico com boa resistência mecânica (lote de referência), podendo assim ter-se um termo de comparação. Posteriormente ensaiaram-se quatro ciclos de cozedura, fazendo-se variar a temperatura máxima de cozedura e o tempo do patamar, para avaliar os efeitos que estas alterações causariam no desenvolvimento da fase cristalina mulite e consequentemente na resistência mecânica das peças.

3.1. Caraterização da pasta atomizada

3.1.1. Difração de raios X da pasta atomizada

Na figura 20 pode observar-se os difratogramas obtidos nas difrações de raios X efetuadas aos lotes de pasta atomizada de grés porcelânico em estudo e na tabela 6 a análise semi-quantitativa das fases cristalinas presentes (realizada pelo método de Rietveld). Esta análise foi realizada com o propósito de encontrar fases cristalinas pouco comuns à composição de pastas de grés porcelânico, uma vez que poderia ser esta a causa do problema em estudo.

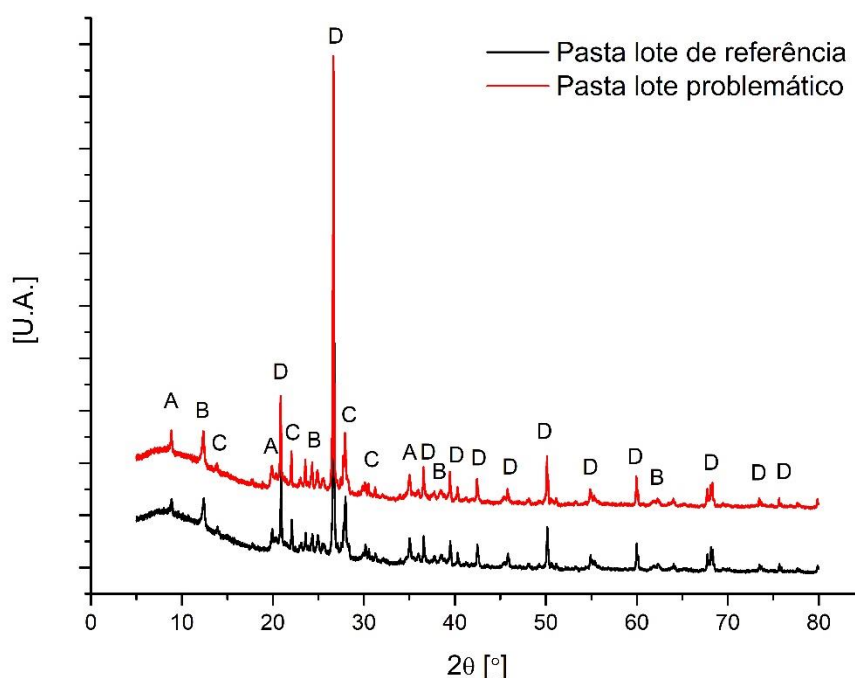


Figura 20 – Difração de raios X efetuada à pasta atomizada do lote de referência e do lote problemático. A – moscovite $[(K,Na)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2]$; B – caulinite $[Al_2SiO_5(OH)_4]$; C – albite $[Na(AlSi_3O_5)]$; D – quartzo $[SiO_2]$.

Tabela 6 – Semi-quantificação das fases cristalinas das pastas atomizadas dos lotes em estudo obtidas pelo método de Rietveld (percentagens ponderais).

Lote	Moscovite (K,Na)Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (%)	Caulinite Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄ (%)	Albite Na(AlSi ₃ O ₈) (%)	Quartzo SiO ₂ (%)
Referência	26	9	20	45
Problemático	17	8	19	56

Nos difratogramas da figura 20 observa-se a presença das mesmas fases cristalinas na pasta atomizada dos dois lotes em estudo: moscovite [(K,Na)Al₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂], caulinite [Al₂SiO₅(OH)₄], albite [Na(AlSi₃O₈)] e quartzo [SiO₂]. A moscovite é uma mica que se encontra muitas vezes na composição das argilas, a albite é um feldspato sódico, a caulinite é um mineral argiloso que resulta da decomposição dos feldspatos e o quartzo provém essencialmente das areias, embora seja uma fase cristalina associada à maior parte das matérias-primas utilizadas na formulação das pastas cerâmicas. Pela análise dos resultados do método de Rietveld (tabela 6), evidencia-se uma percentagem (ponderal) maior de quartzo (56%) e menor de moscovite (17%) na composição do lote problemático comparando com a composição do lote de referência, com quartzo (45%) e moscovite (26%). As percentagens de albite e de caulinite são aproximadamente as mesmas em ambos os lotes.

Não foram assim encontradas fases cristalinas pouco comuns à composição do grés porcelânico. É, no entanto, perceptível uma diferença na percentagem das fases cristalinas presentes nos dois lotes, com o lote problemático a apresentar mais quartzo na sua composição. Esta diferença poderá conduzir a um desenvolvimento microestrutural diferente durante a cozedura das peças e consequentemente a diferenças na resistência mecânica final das mesmas. Para já, contudo, não se podem tirar mais ilações deste resultado.

3.1.2. Análise térmica diferencial, termogravimétrica e dilatométrica.

As análises térmicas diferenciais e termogravimétricas (ATD/TG), apresentadas em seguida nas figuras 21 e 22, efetuaram-se com o propósito de compreender se existiriam variações significativas (entre os dois lotes em estudo) na perda de massa após a queima das pastas atomizadas ou nas reações que acompanham este processo. As análises dilatométricas (figura 23), informam sobre a retração das pastas dos lotes em estudo que afetam diretamente a densificação do grés porcelânico após a cozedura. Com estas análises referidas anteriormente, pode antever-se se existe alguma diferença entre o lote problemático e do lote de referência que possa originar resistências mecânicas diferentes após a cozedura das peças.

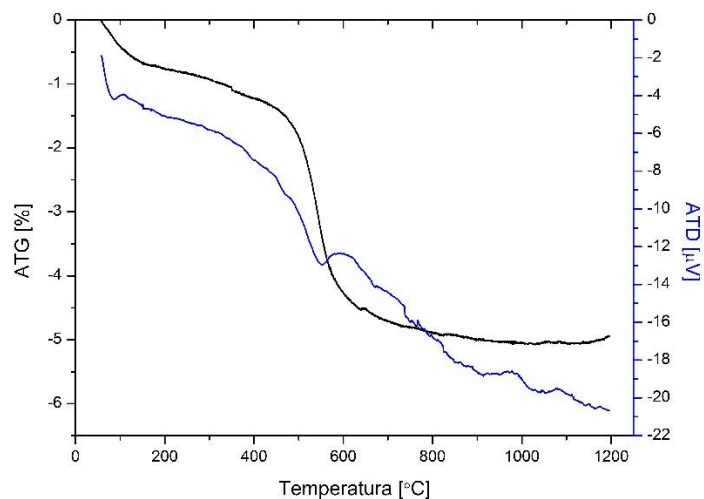


Figura 21 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica efetuada ao lote de referência.

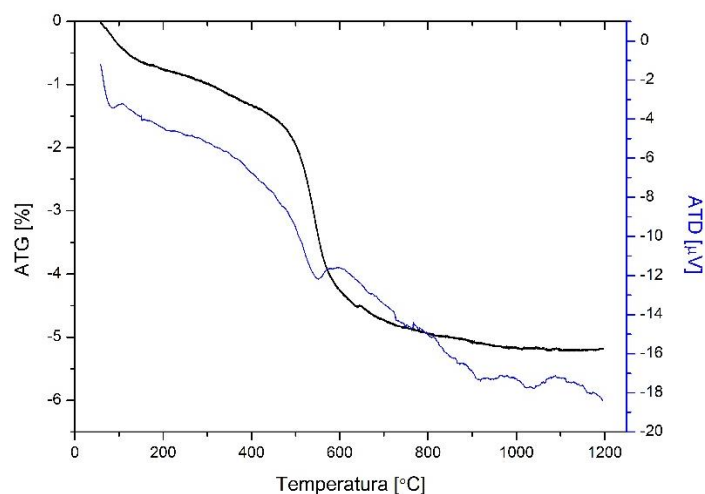


Figura 22 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica efetuada ao lote problemático.

Nestas figuras verifica-se que o comportamento das curvas dos dois lotes é semelhante. Até 400 °C ocorre uma ligeira perda de massa (aproximadamente 1,0% no lote de referência e 1,5% no lote problemático) que se deve a perda de água adsorvida na pasta. Entre 500 e 600 °C, observa-se uma perda de massa significativa resultante da desidroxilação, isto é, da perda de água de constituição das matérias-primas. Após 600 °C e até 1200 °C a perda de massa é ligeira e o comportamento das curvas da análise térmica diferencial não permite analisar com exatidão a presença de reações nesse intervalo.

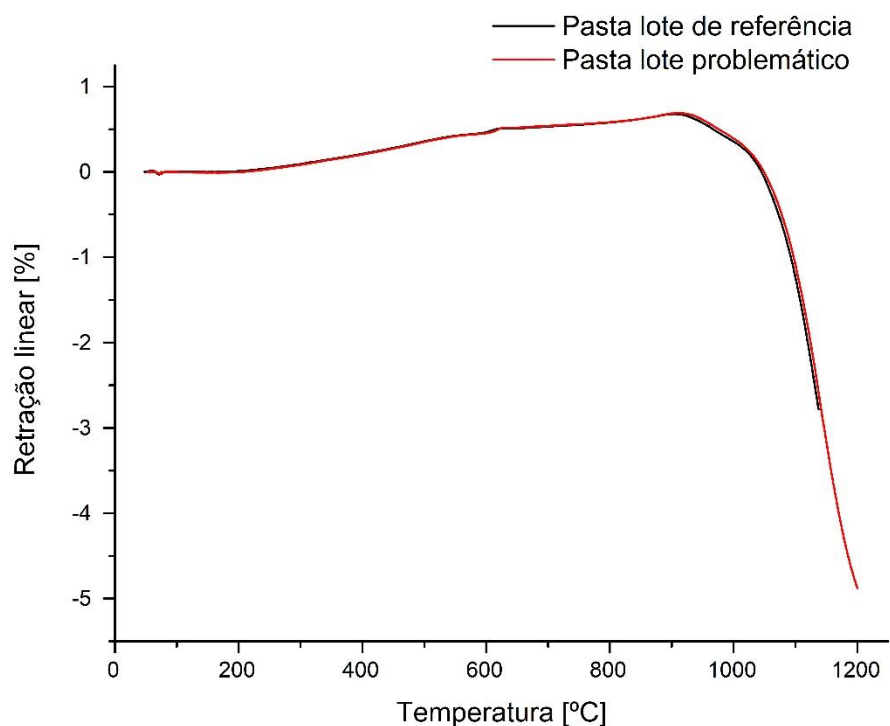


Figura 23 – Análises dilatométricas da pasta atomizada utilizada na produção dos lotes problemático e de referência.

Na figura 23 constata-se que ambos os lotes apresentam expansão com o aumento de temperatura atingindo o máximo de 0,7% a 900 °C. A partir dessa temperatura dá-se a retração devida à densificação dos corpos, registrando-se uma retração linear máxima de 4,8% a 1200 °C. É perceptível que o comportamento dos lotes é igual e por esta razão seria expectável que a densificação das peças de ambos os lotes após cozedura fosse a mesma.

Não se registam variações significativas nas análises térmicas referidas anteriormente. Na eventualidade de existir alguma anomalia com a pasta atomizada que deu origem ao lote problemático, esta não se manifestou nas análises térmicas apresentadas (ATD/TG e dilatometria), uma vez que o comportamento dos dois lotes foi praticamente igual. Relacionando estes resultados com a difração de raios X apresentada anteriormente, a maior percentagem de quartzo na composição do lote problemático não afetou o comportamento da pasta quando submetida às análises térmicas efetuadas.

3.1.3. Distribuição granulométrica

Diferenças no tamanho das partículas usadas na formulação das pastas podem conduzir a desenvolvimentos microestruturais diferentes (que podem estar na origem do problema), uma vez que afeta a reatividade da mistura (pós mais finos são mais reativos). Na unidade de Vagos a pasta GPR é recebida na forma de pó atomizado (capítulo 1). Por esta razão, fez-se a distribuição granulométrica dos pós (figura 24), utilizando uma bateria de peneiros, e a distribuição das partículas após diluição (figura 25). Os resultados serão discutidos em seguida.

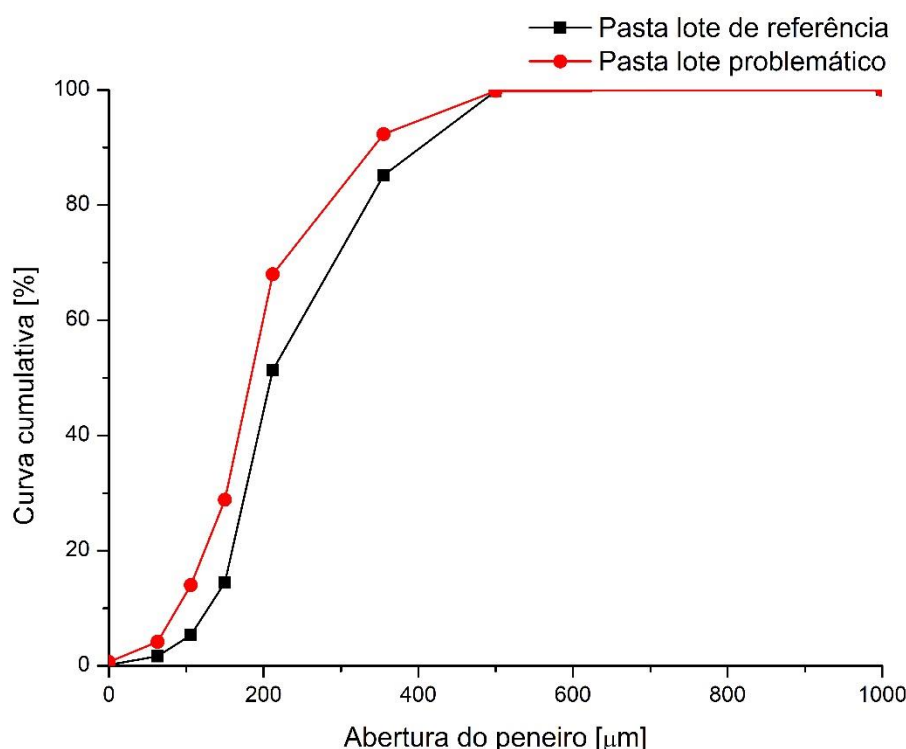


Figura 24 - Curvas cumulativas da distribuição granulométrica do pó atomizado dos lotes em estudo. Os pontos assinalados referem-se às malhas de abertura 1000, 500, 250, 212, 150, 106 e 63 μm , e o valor de 0 μm corresponde ao recipiente do fundo da torre de peneiro.

Verifica-se que a pasta atomizada do lote problemático possui mais finos comparativamente ao do lote de referência, uma vez que os peneiros com malhas de abertura menores [63, 106 e 150 μm] e o recipiente de fundo [0 μm] apresentam percentagens de grãos retidos superiores. Ambos os lotes registam a maior percentagem de massa retida no peneiro de 212 μm .

É, no entanto, importante referir que na unidade de Vagos o pó atomizado é misturado com água até à quantidade necessária para extrudir, como mencionado no capítulo 1. O comportamento diferente dos dois lotes após cozedura poderá estar relacionado com distribuições de partículas diferentes nos dois casos, resultantes da diluição das pastas, sendo esta distribuição mais relevante do que a distribuição dos grânulos. Na figura 25 apresenta-se a variação do número de partículas com a variação do diâmetro de partícula para os dois lotes.

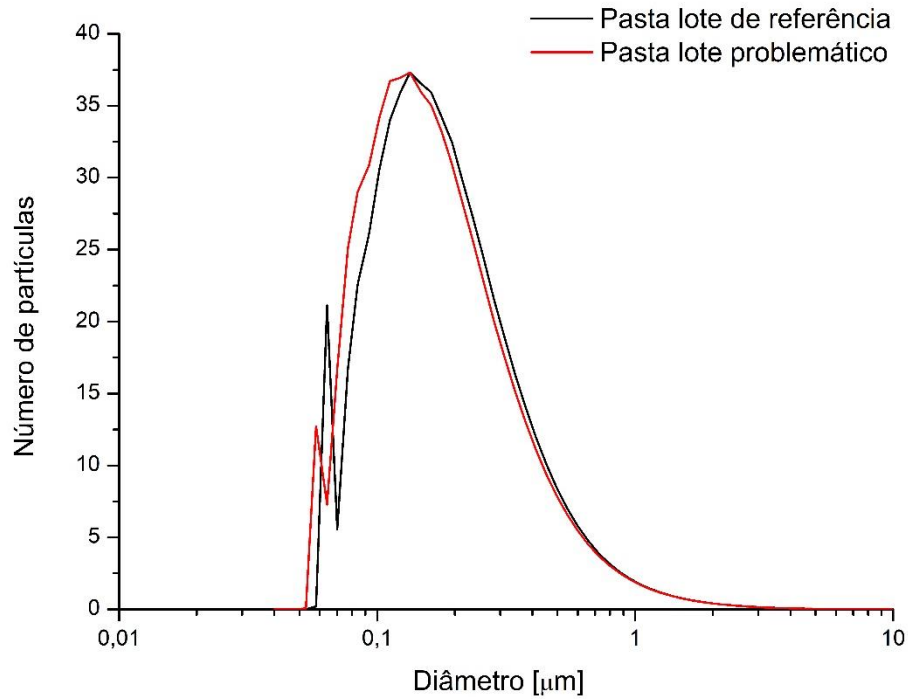


Figura 25 – Distribuição do diâmetro das partículas das pastas atomizadas em estudo.

Em ambos os casos a moda situa-se a aproximadamente $0,13 \mu\text{m}$. Comparando as curvas, é possível dizer-se que a curva de distribuição do lote problemático encontra-se ligeiramente deslocada para diâmetros mais pequenos. Esta pequena diferença no tamanho das partículas poderá dever-se, por exemplo, a uma maior quantidade de argila, já que se trata da matéria-prima com menor tamanho de partícula ^[9]. Este resultado será importante mais à frente na discussão das microestruturas dos dois lotes em estudo.

3.2. Caracterização dos produtos cozidos

As análises efetuadas às pastas atomizadas não permitiram, por si só, identificar a origem da diminuição da resistência mecânica do lote problemático, embora tenham dado indicações de algumas diferenças que podem ser relevantes neste estudo. Segue-se, assim, a apresentação dos resultados referentes aos produtos cozidos dos dois lotes (problemático e de referência).

3.2.1. Resistência mecânica

Um dos fatores mais importantes para a resistência mecânica dos materiais é a presença de porosidade na sua microestrutura [4]. Mediu-se o módulo de rotura (R) de diversas peças dos dois lotes em análise, medindo-se em simultâneo a porosidade aberta de cada um. Os resultados são mostrados na figura 26, podendo constatar-se que, para o intervalo de porosidade aberta apresentado, este fator não é relevante para o desempenho mecânico das peças. Mas verifica-se, contudo, que R para o lote de referência é sempre superior (ca. 32 MPa) ao do lote problemático (ca. 25 MPa).

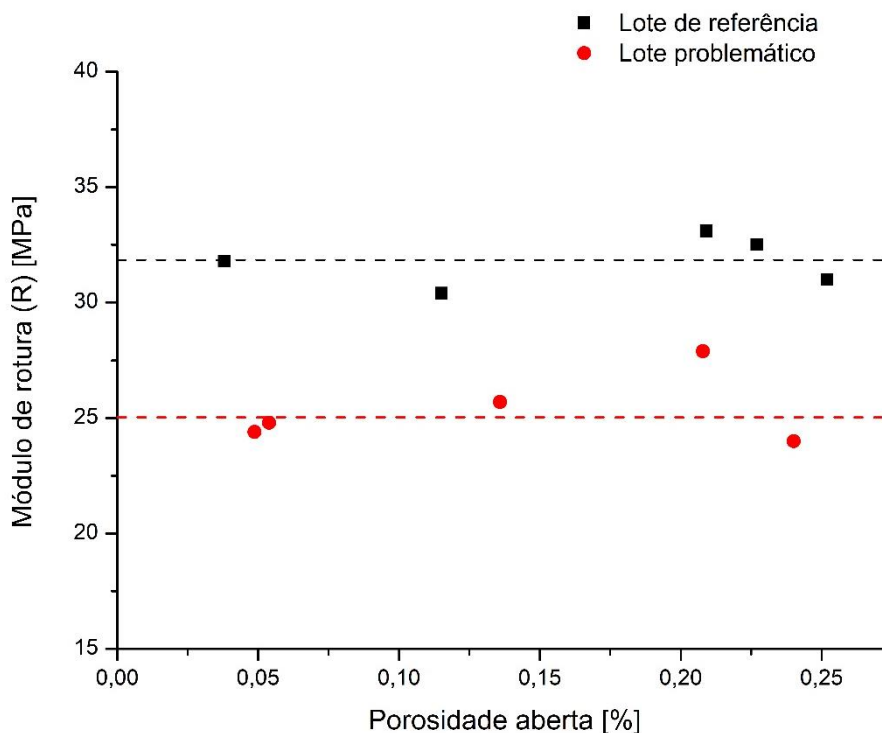


Figura 26 – Representação do módulo de rotura (R) em função da porosidade aberta das peças cozidas dos lotes de referência (■) e problemático (●). Os valores médios para R são de 32 MPa, para o lote de referência, e de 25 MPa para o lote problemático.

O módulo de rotura do grés porcelânico do lote de referência assume valores superiores a 30 MPa, enquanto que no lote problemático todos os valores do módulo de rotura são inferiores ao exigido pela norma EN 14411 para grés porcelânico extrudido (28 MPa). A porosidade aberta das peças de ambos os lotes apresenta uma variação relativa pequena, variando entre 0,05 e 0,25%.

3.2.2. Ensaio de resistência às manchas e escorregamento

A qualidade da superfície é um fator muito importante nos ladrilhos de grés porcelânico, não só pela estética necessária para o produto ser comercializado, mas também por influenciar o comportamento mecânico das peças. Na unidade de Vagos, como referido anteriormente, é feito o controlo da qualidade da superfície recorrendo aos ensaios de escorregamento (pelo método do pêndulo) e de resistência aos agentes químicos e manchas. Ao integrar estes ensaios no trabalho experimental desenvolvido durante o estágio, realizaram-se os ensaios de escorregamento e de resistência às manchas com o objetivo de analisar se as superfícies dos dois lotes em estudo se comportariam da mesma maneira. Todas as peças dos dois lotes apresentaram classe 3 no ensaio do escorregamento, tratando-se, portanto, de uma superfície áspera e, através do ensaio de resistências às manchas, seria perceptível a existência de fissuras na superfície dos ladrilhos que pudessem estar na origem da baixa resistência mecânica do lote problemático.

Na figura 27 podem observar-se imagens da aplicação das manchas efetuada a uma peça do lote de referência (R) e a uma peça do lote problemático (P) e nas figuras seguintes (figuras 28 e 29) os resultados dos métodos de remoção de manchas aplicados.



Figura 27 – Peças do lote de referência e do lote problemático após aplicação das manchas.

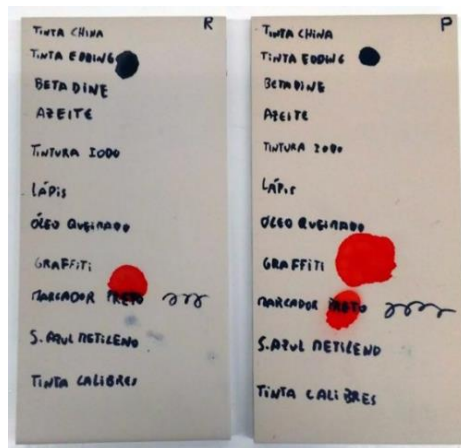


Figura 28 – Peças do lote de referência (R) e do lote problemático (P) após limpeza com água.

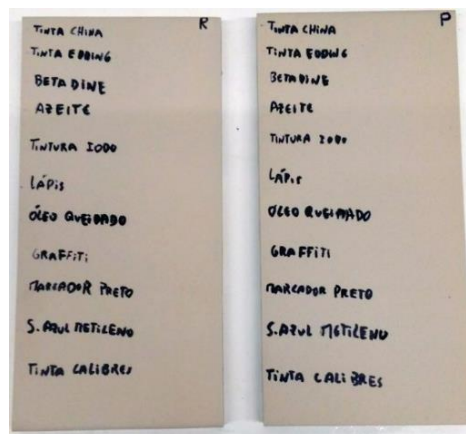


Figura 29 – Peças do lote de referência (R) e do lote problemático (P) após limpeza com sabão.

Na tabela 7 apresenta-se a classificação das peças quanto à resistência às manchas utilizadas, tendo por base a tabela 5 presente no procedimento experimental (capítulo 2).

Tabela 7 – Resultados do ensaio da resistência às manchas.

Mancha	Classificação	
	Peça problemática	Peça de referência
Tinta da China	5	5
Tinta <i>edding</i>	4	4
<i>Betadine</i>	5	5
Azeite	5	5
Tintura de iodo	5	5
Lápis	5	5
Óleo queimado	5	5
<i>Graffito</i>	4	4
Marcador preto	4	4
Solução azul metileno	4	4
Tinta de calibres	5	5

Analisando os resultados da tabela 7 é possível constatar-se que as peças do lote problemático e do lote de referência possuem a mesma resistência às manchas em estudo e que, recorrendo apenas a água corrente (classe 5) e a uma esponja e sabão (classe 4), todas as manchas foram removidas. Na eventualidade de existirem fendas na superfície das peças, estas não são identificáveis por este ensaio e, portanto, não se pode atribuir a origem da diminuição da resistência mecânica a este fator.

3.2.3. Resistência mecânica de peças recozidas

Uma das razões possíveis para a diminuição da resistência mecânica prende-se com tensões acumuladas na superfície das peças causadas, por exemplo, por arrefecimentos excessivamente bruscos na cozedura das peças. Para testar essa possibilidade, foram recozidas, a 700 °C durante 2 h, algumas peças dos lotes em estudo e medidas as suas resistências mecânicas, com o objetivo de aliviar eventuais tensões que estivessem a prejudicar o comportamento mecânico das peças.

A resistência mecânica média das peças do lote de referência recozidas é de 28,7 MPa e do lote problemático é de 24,5 MPa. Pode constatar-se que os valores do módulo de rotura baixaram nos dois lotes, comparando com os resultados apresentados anteriormente (figura 26), sendo possível afirmar que ter recozido a 700 °C durante 2 h não beneficiou a resistência mecânica das peças e não foi eficiente para eliminar eventuais tensões (caso estas existissem).

3.2.4. Difração de raios X das peças cozidas

Na figura 30 pode observar-se os difratogramas das peças cozidas de grés porcelânico do lote de referência e do lote problemático e as quantidades relativas das fases cristalinas presentes obtidas pelo método de Rietveld. Esta análise permite confirmar que as fases cristalinas presentes nas duas amostras são exatamente as mesmas: quartzo (SiO_2) e mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e ainda a presença de fase vítrea (pela boça existente entre 15 e 30°). A análise semi-quantitativa realizada pelo método de Rietveld mostra existir uma variação percentual entre as fases cristalinas dos dois lotes, apontando para um decréscimo na relação quartzo/mulite no lote problemático comparativamente ao do lote de referência. Este resultado é indicativo dum desenvolvimento microestrutural diferente entre as peças dos dois lotes em estudo, que poderá estar relacionado com o ciclo de cozedura a que estas foram sujeitas. Márquez *et al.* ^[10] mostraram experimentalmente que o aumento da temperatura de cozedura de grés porcelânico no intervalo de temperaturas 1100 – 1260 °C conduz a uma diminuição da quantidade de quartzo, acompanhada do aumento das quantidades de mulite e de fase vítrea. Embora seja a condição verificada nestes resultados, a variação da temperatura de cozedura

dos lotes problemático (1200 °C) e de referência (1195 °C) não parece ser suficiente para que ocorra um aumento da quantidade de mulite secundária como o observado.

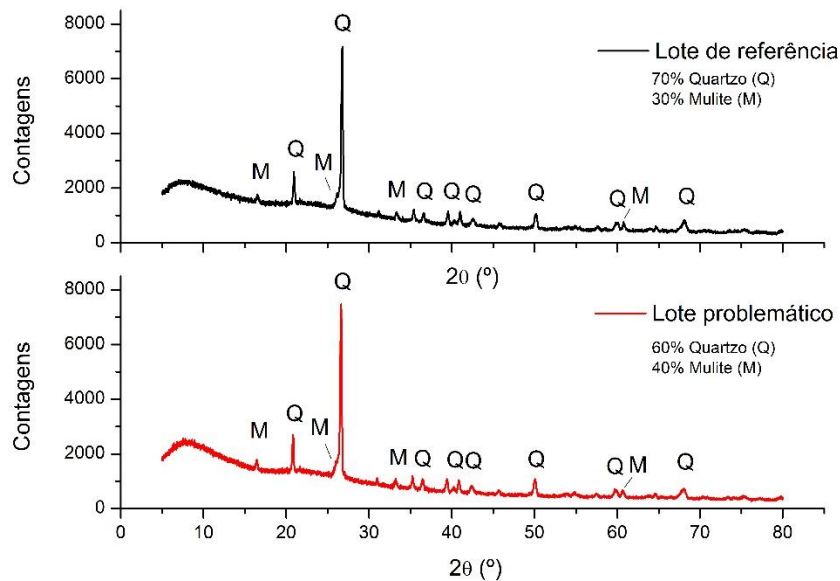


Figura 30 – Difratogramas das peças cozidas de grés porcelânico do lote de referência e do lote problemático. No texto inserido encontram-se as quantidades relativas das fases cristalinas presentes (método de Rietveld, semi-quantitativo).

Estas diferenças nas percentagens das fases cristalinas poderão ser a causa da baixa resistência mecânica do lote problemático. Mais à frente a questão da mulite será discutida com mais profundidade quando analisadas as microestruturas de SEM dos dois lotes.

3.2.5. Análises dilatométricas de peças cozidas

Como referido anteriormente, uma das fases cristalinas que por vezes se encontra na estrutura do grés porcelânico é a cristobalite que, devido à sua transição da fase β para a fase α a aproximadamente 250 °C e respetiva expansão volúmica associada (5%), poderá contribuir para um estado de tensão desfavorável à resistência mecânica das peças [8]. Embora esta fase não tenha sido observada nos difratogramas da figura 30, realizou-se uma dilatometria aos provetes dos lotes em estudo com o intuito de verificar a sua eventual existência. Os resultados são apresentados na figura 31.

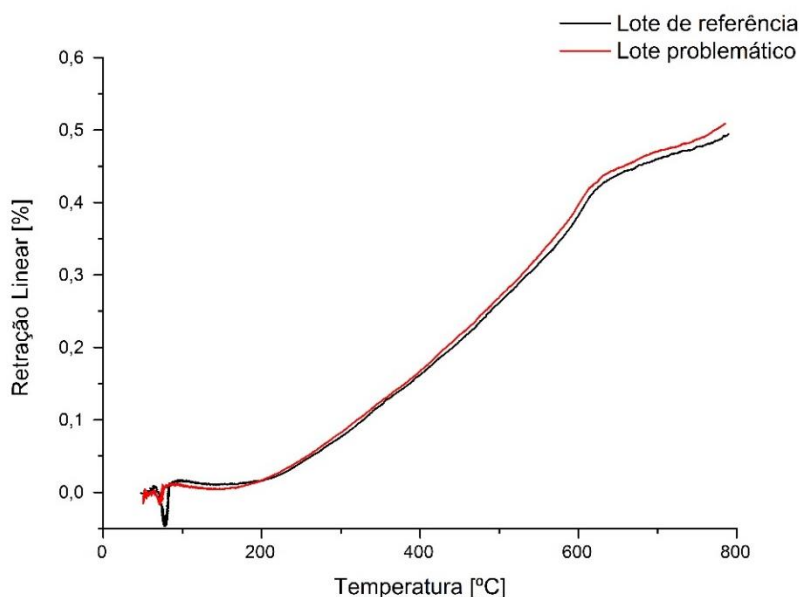


Figura 31 – Análises dilatométricas realizadas a peças cozidas do lote de referência (linha escura) e do lote problemático (linha vermelha). Não é detetada cristobalite nos dois casos.

Das curvas dilatométricas é possível concluir que não existe cristobalite nas peças dos lotes em estudo ou que, caso exista, é numa quantidade bastante residual pois não se observa nenhuma variação de volume significativa a 250 °C. Atendendo às temperaturas de cozedura (ca. 1200 °C), este é um resultado esperado, pois a cristobalite forma-se a temperaturas superiores a 1275 °C [8]. Na figura 31, as variações iniciais que se verificam a 90 °C são ajustes do equipamento e podem ser desprezadas.

Da figura 31 também se pode concluir que os coeficientes de expansão térmica dos cozidos são aproximadamente iguais. Na tabela 8 são apresentados os valores dos coeficientes de expansão térmica calculados para diferentes intervalos de temperatura.

Tabela 8 – Coeficientes de expansão térmica das amostras do lote de referência e do lote problemático.

Lote	Intervalo de temperaturas, ΔT (°C)	Coeficiente de expansão térmica linear ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Referência	250 – 600	9,75
Referência	600 – 800	5,83
Problemático	250 – 600	10,10
Problemático	600 – 800	5,98

Através da análise destes resultados pode concluir-se que a resistência mecânica baixa do lote problemático não tem origem na presença da cristobalite.

3.2.6. Microscopia ótica

Nas figuras 32 e 33 apresentam-se imagens, recolhidas no microscópio ótico, das superfícies polidas do grés porcelânico dos lotes em estudo. É indicado na legenda de cada figura o valor registado do módulo de rotura (R) da peça.

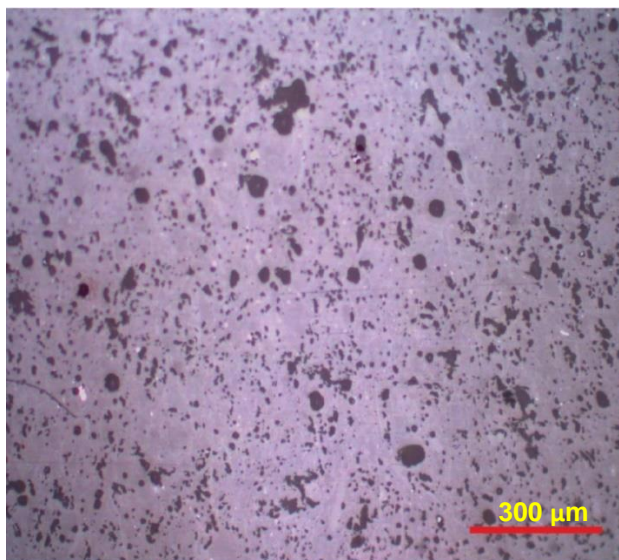


Figura 32 – Microestrutura da superfície polida de uma amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.

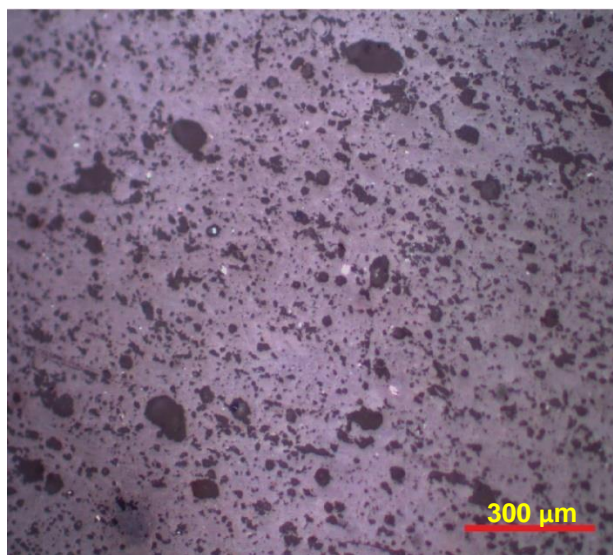


Figura 33 – Microestrutura da superfície polida de uma amostra do lote problemático. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.

Nestas microestruturas observa-se essencialmente três tipos de zonas: uma clara, que corresponde ao grés porcelânico; outra escura, de dimensão reduzida, espalhada uniformemente pela estrutura, que é a porosidade presente nas amostras; e por fim uma zona também escura, mas de dimensão grande, que corresponde a arrancamentos provocados pelo polimen-

to das superfícies. Comparando as duas imagens, é possível concluir-se que a peça do lote de referência aparenta ter poros de dimensão menor e espalhados mais homogênea pela estrutura do que a peça do lote problemático. É também visível a existência de mais arrancamentos na microestrutura da peça do lote problemático.

À semelhança dos resultados obtidos anteriormente na difração de raios X, confirma-se a hipótese de um desenvolvimento microestrutural diferente entre os dois lotes, que consequentemente se traduziu num comportamento mecânico diferente entre ambos. Nas microestruturas obtidas por SEM, apresentadas em seguida, estas diferenças são mais notórias e poderão ser observadas em pormenor as fases cristalinas que constituem as peças e a densificações das amostras.

3.2.7. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Nas figuras 34 – 37 pode observar-se as microestruturas das superfícies polidas de uma amostra do lote de referência e do lote problemático, obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). É indicado na legenda de cada figura o valor do módulo de rotura (R) registado na peça.

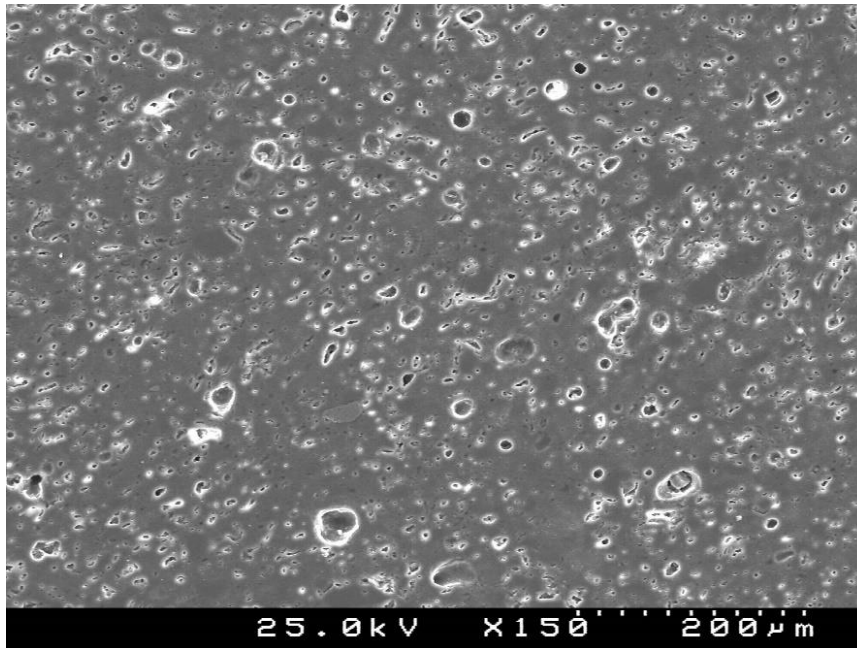


Figura 34 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.

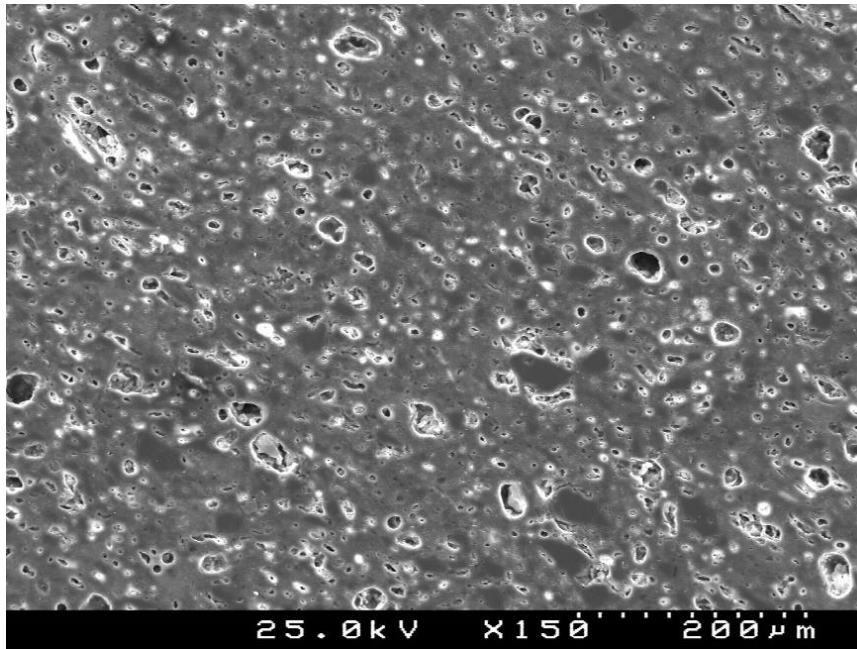


Figura 35 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.

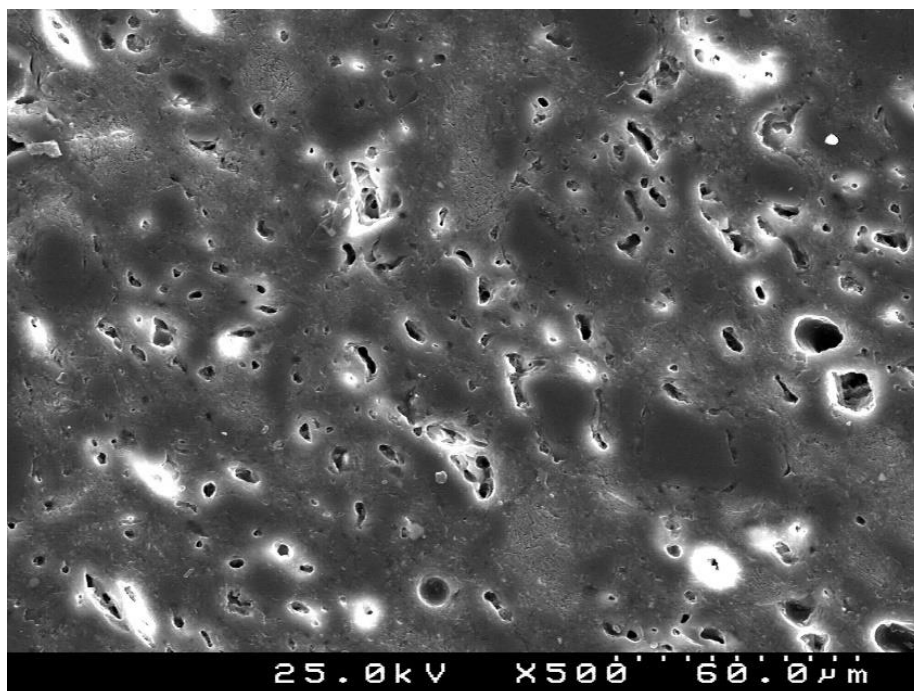


Figura 36 – Microestrutura da superfície de uma amostra do lote de referência. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.

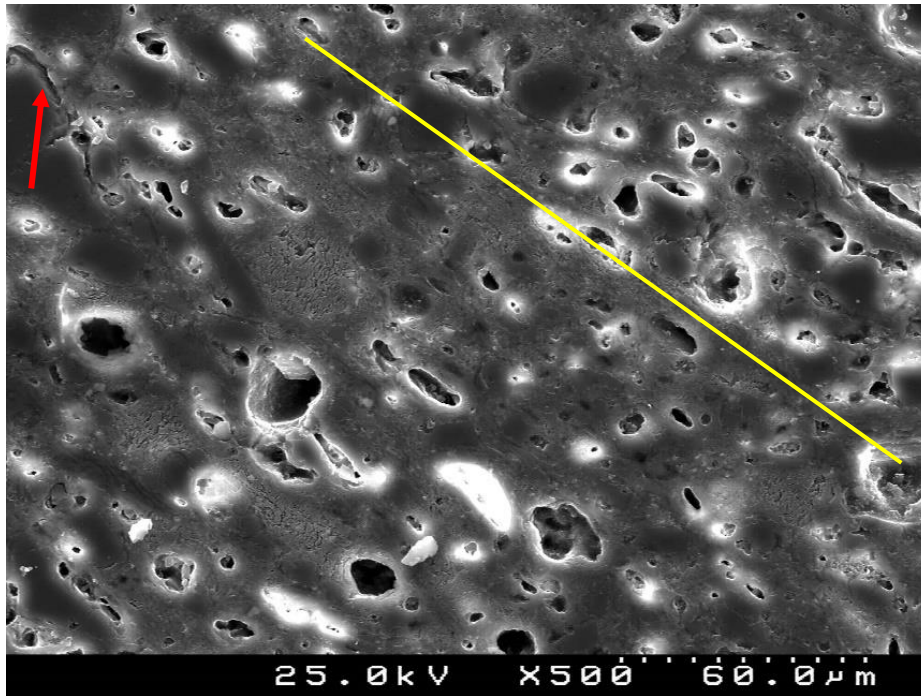


Figura 37 – Microestrutura da superfície de uma amostra do lote problemático. A linha amarela serve para indicar a direção da orientação dos poros. A seta vermelha indica uma fenda no material que acompanha a orientação dos poros. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.

Pela observação das microestruturas é possível constatar-se a presença de três zonas diferentes: zonas negras rodeadas de com uma auréola branca, que indicam a presença de poros; zonas de cor cinza escuro que aparentam ser grãos de quartzo; e zonas de cor cinza claro, que envolvem toda a microestrutura, sendo esta zona a matriz de fase vítrea onde eventualmente também se encontrará a mulite.

Comparando as microestruturas de ambos os lotes, evidencia-se que o lote problemático possui uma microestrutura com poros significativamente maiores, enquanto que a amostra do lote de referência possui poros mais pequenos e mais uniformemente dispersos pela microestrutura. A percentagem calculada de porosidade fechada foi de 6% e 10%, para o lote de referência e para o lote problemático, respetivamente. Pela equação (7), a amostra do lote de referência possui aproximadamente 94% de densificação e a amostra problemática 90%. Ambos os valores são aceitáveis, uma vez que o grés porcelânico costuma atingir valores de densificação acima de 90% [4].

É ainda possível constatar-se que no lote problemático existe orientação dos poros na microestrutura. A linha amarela, na figura 37, dá a indicação dessa orientação, algo que não é evidente na microestrutura do lote de referência. No canto superior esquerdo da microestrutura (figura 37, seta vermelha) observa-se também uma fenda que acompanha a orientação dos poros. Esta fenda aparenta propagar-se na fase vítrea, contornando os grãos de quartzo.

Na figura 38 é apresentada uma microestrutura mais ampliada da amostra do lote problemático. Foram realizadas duas análises químicas (EDS) nos locais assinalados por A e B para identificação da composição elemental e os resultados são apresentados nas figuras 39 e 40.

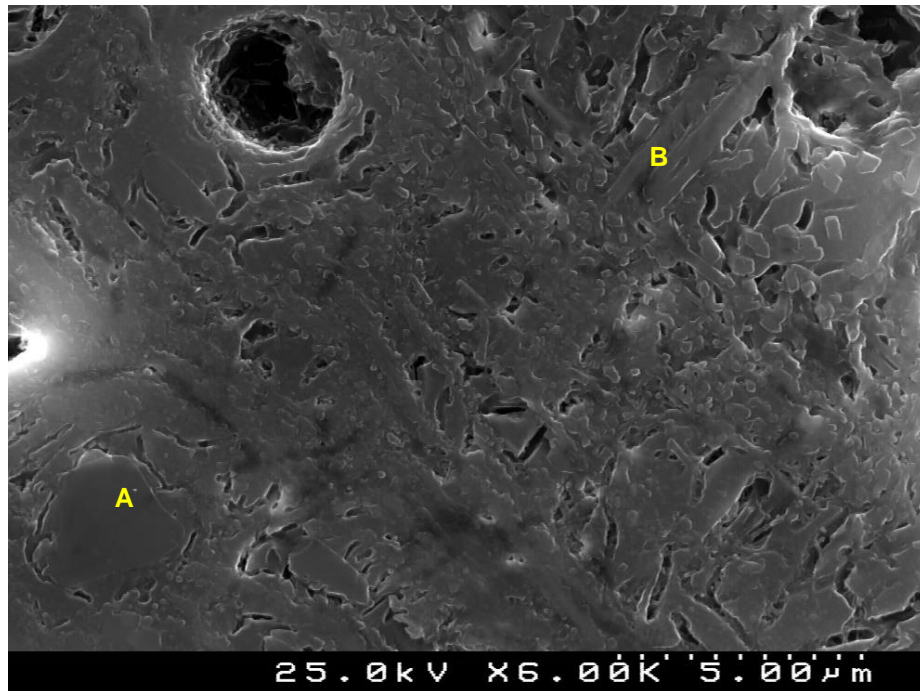


Figura 38 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático. Foi feita a análise química dos pontos A e B, assinalados a amarelo, por EDS, cujos resultados (figuras 39 e 40) permitem concluir que: A – cristal de quartzo; B – mulite. Pela forma dos cristais de mulite, agulhas, trata-se de mulite secundária [5]. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.

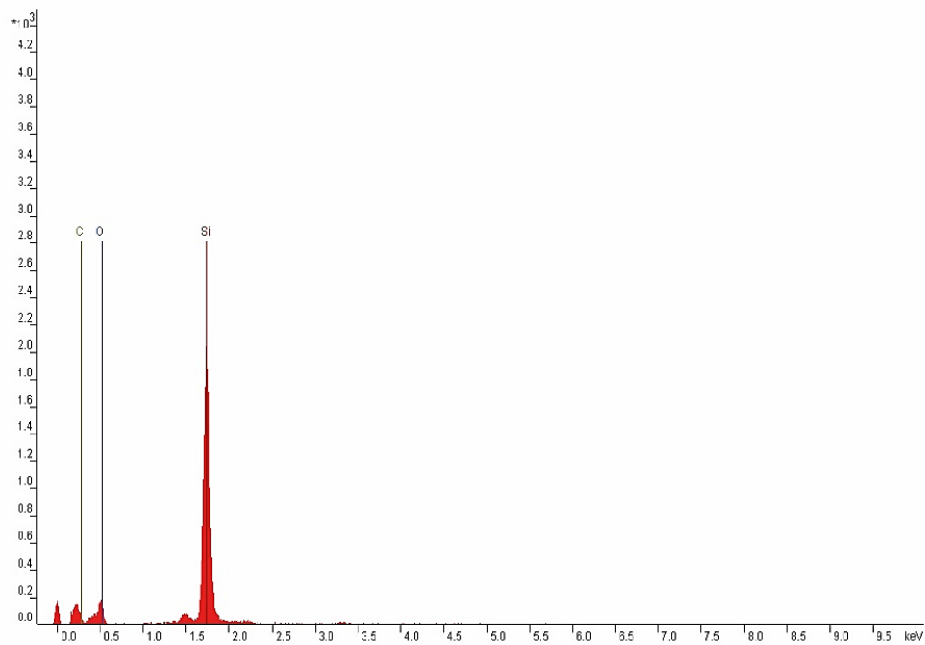


Figura 39 – Espectro da análise química (EDS) realizada no ponto A da figura 38. Este resultado indica que se trata de quartzo.

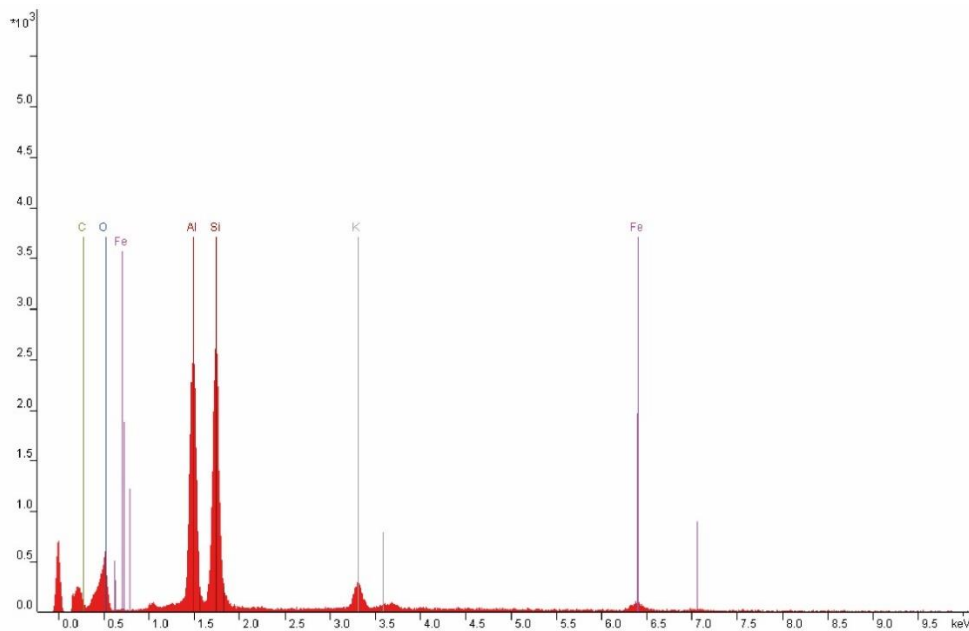


Figura 40 – Espectro da análise química (EDS) realizada no ponto B da figura 38. Este resultado aponta para a possibilidade de se tratar dum cristal de mulite.

Ao relacionar a figura 38 com os resultados obtidos pela análise química (EDS), é possível afirmar que no ponto “A” situa-se um grão de quartzo, devido à presença única do pico de silício (Si). Este grão de quartzo está rodeado de algumas fendas que poderão dever-se à diferença entre coeficientes de expansão térmica do quartzo e da matriz vítrea. No ponto B, a intensidade do pico do alumínio (Al) e do silício (Si) é bastante alta, tratando-se possivelmente de mulite. A forma em agulha da microestrutura nesse ponto confirma a existência de mulite, uma vez que é a forma que esta fase cristalina apresenta [5]. Observa-se também a presença de ferro (Fe) e potássio (K), que são elementos comuns na composição química das matérias-primas utilizadas na produção do grés porcelânico.

Nas figuras 41 e 42 pretende-se mostrar a presença de mulite com razões de aspeto (razão entre o comprimento e a largura) diferentes. Na microestrutura da amostra de referência as agulhas de mulite são pouco alongadas e, por esta razão, consideram-se como mulite primária (razão de aspeto 1-3:1), ao contrário da microestrutura da amostra problemática onde se podem observar agulhas mais alongadas, de mulite secundária (razão de aspeto 3-10:1) [5].

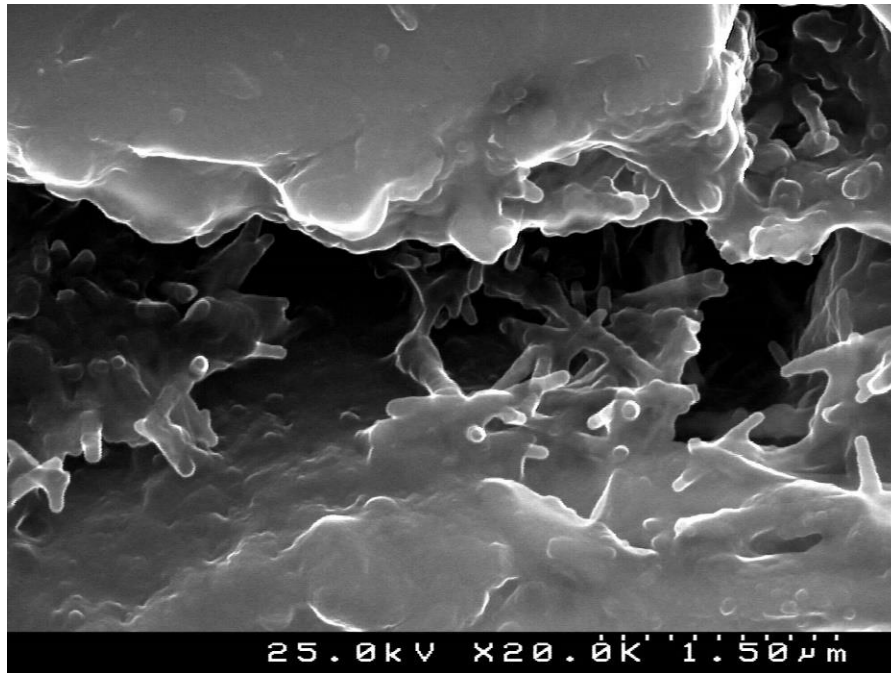


Figura 41 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote de referência. Os grãos mais alongados são de mulite primária. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 33,1 MPa.

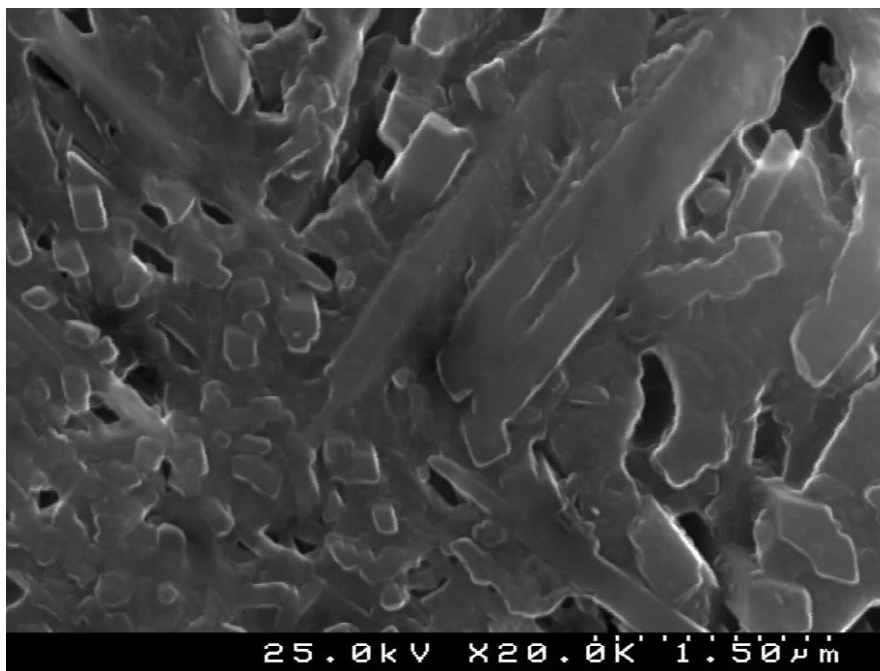


Figura 42 – Microestrutura da superfície polida da amostra do lote problemático. Os grãos bastante alongados são de mulite secundária. Observam-se ainda alguns cristais de mulite primária. Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 24,8 MPa.

As microestruturas apresentadas permitem o levantamento de dois fatores que poderão ser os responsáveis pela resistência mecânica mais baixa nas peças do lote problemático de grés porcelânico em estudo. São elas a orientação preferencial dos poros e a presença de mulite secundária na microestrutura da peça do lote problemático.

A orientação dos poros na microestrutura é uma condição que é desfavorável à resistência mecânica dos cerâmicos, pois tornam-se locais propícios à formação e consequente propagação de fendas pela estrutura, fragilizando as peças. Esta orientação presente nas peças do lote problemático poderá ter origem ou nas condições de extrusão da pasta ou na composição da pasta. Foram discutidas anteriormente algumas diferenças entre as pastas atomizadas que deram origem aos lotes de grés porcelânico em estudo, tendo-se verificado (entre outros aspetos) a presença de uma pasta com maior quantidade de finos no lote problemático. Esta diferença de granulometria poderá ter promovido o alinhamento dos poros durante a extrusão da pasta; no entanto, não existe evidência experimental neste trabalho que possa confirmar esta hipótese. Uma outra hipótese é ter existido uma deficiência no vazio da extrusora, mas não há registo na fábrica de tal ocorrência.

Quanto à hipótese da mulite, os resultados apontam para uma quantidade superior de mulite secundária no lote problemático. A mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) forma-se pela decomposição da caulinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quando a temperatura é superior a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Quanto maior a temperatura e o tempo de reação, mais facilmente se dá a decomposição e maior será a razão de aspeto da mulite [5]. Como referido anteriormente (capítulo 2), na literatura existem autores que defendem que a mulite favorece a resistência mecânica do grés porcelânico (Marquês *et al.* [4]) e outros que defendem o contrário (Agenor de Noni Junior *et al.* [6]). Neste trabalho, através da análise das microestruturas e dos difratogramas apresentados, pode dizer-se que o aumento da percentagem de mulite e da sua razão de aspeto não favoreceu a resistência mecânica das peças do lote problemático.

Até ao momento, estas duas diferenças (orientação preferencial dos poros e presença de mulite secundária), registadas entre os lotes problemático e de referência, apresentam-se como as causas mais prováveis para a diminuição da resistência mecânica do lote problemático.

Com o intuito de compreender o desenvolvimento de mulite em peças secas do lote problemático e consequente influência na resistência mecânica dos provetes, foram realizados quatro ciclos de cozedura, onde se fez variar a temperatura e o patamar de cozedura, cujos resultados são apresentados seguidamente.

3.3. Outros ciclos de cozedura

Quando, em maio de 2016, se registaram valores de resistência mecânica inferiores a 30 MPa, foram armazenadas amostras de pasta atomizada e peças em seco do formato $11,7\text{cm} \times 24\text{cm} \times 1,4\text{cm}$ que estava a ser produzido. Recorrendo a um forno de laboratório, cozearam-se provetes destas peças em quatro ciclos de cozedura diferentes (designados U0, U1, U2 e U3), fazendo-se variar a temperatura máxima de cozedura e o tempo do patamar, para avaliar os efeitos que estas alterações causariam no desenvolvimento da fase cristalina mulite e, consequentemente, na resistência mecânica das peças.

Na figura 43 mostram-se as curvas de cozadura ensaiadas. As taxas de aquecimento e arrefecimento foram construídas tendo por base a curva de cozadura utilizada na unidade fabril para cozer este formato, mas adaptadas ao forno do departamento.

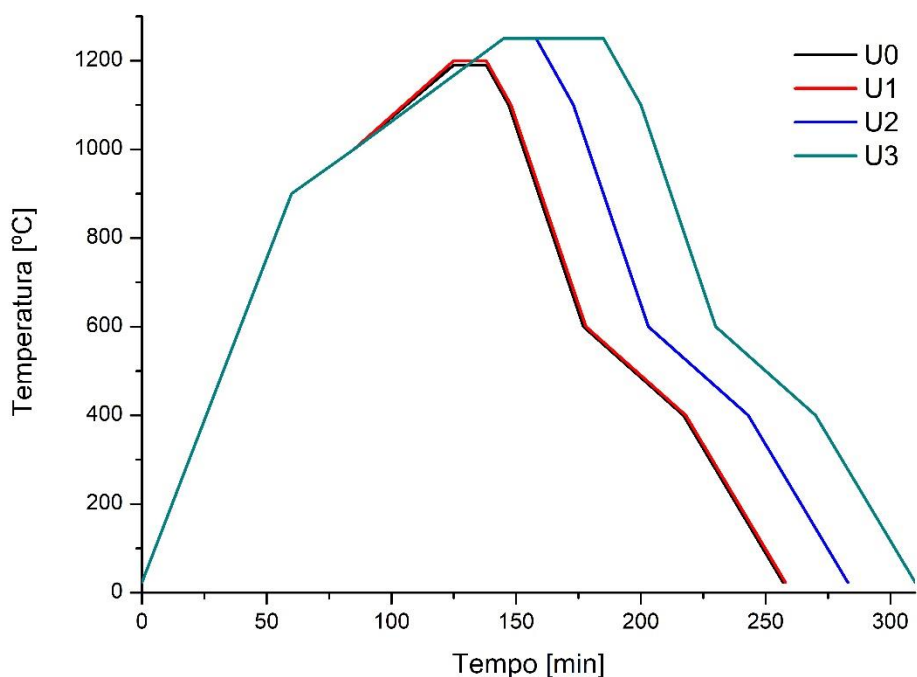


Figura 43 – Curvas de cozadura ensaiadas no laboratório. As temperaturas máximas de cozadura (T) e o tempo de patamar (t) são os seguintes: U0: T=1190 °C e t= 13 min; U1: T=1200 °C e t= 13 min; U2: T= 1250 °C e t= 13 min; U3: T=1250 °C e t= 40 min.

Foram utilizados seis provetes por cada uma das curvas e os resultados das resistências mecânicas dos mesmos são apresentados em seguida. É importante referir-se que estes resultados não podem ser comparados diretamente com os obtidos nos produtos cozidos na Keratec, uma vez que para além do forno ser diferente e, conseqüentemente, as taxas de cozadura não serem as mesmas (porque o forno do departamento não é capaz de ter taxas de aquecimento e de arrefecimento tão altas como as da empresa), os provetes têm dimensões muito mais reduzidas que os produtos fabricados na unidade.

3.3.1. Resistência mecânica dos provetes

Na tabela 9 são apresentados os valores médios do módulo de rotura dos provetes cozidos segundo as diferentes curvas de cozadura ensaiadas. Como referido anteriormente no procedimento experimental (capítulo 2), os provetes foram obtidos por corte de peças secas do lote problemático armazenadas em maio de 2016.

Tabela 9 – Valores médios dos módulos de rotura dos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3.

Curva de cozedura	Módulo de rotura médio [MPa]
U0	38,6 ± 8,3
U1	43,5 ± 5,8
U2	28,2 ± 5,6
U3	22,0 ± 3,7

Em termos médios, evidenciou-se experimentalmente que o aumento de temperatura de 1190 para 1200 °C, mantendo o tempo de patamar a 13 min, conduziu a um aumento de resistência mecânica dos provetes (U0 para U1). Por outro lado, o aumento de temperatura de 1200 para 1250 °C mantendo o patamar de cozedura a 13 min (U1 para U2) diminuiu a resistência mecânica dos provetes; e aumentando o tempo do patamar de cozedura de 13 para 40 min à temperatura de 1250 °C diminui-se ainda mais a resistência dos mesmos (de U2 para U3). Com estes resultados conclui-se que, para o intervalo estudado, o aumento de temperatura e de tempo de patamar acima de 1200 °C prejudica a resistência mecânica dos provetes. Esta condição pode ser justificada pelas alterações nas percentagens de fases cristalinas que se formam, nomeadamente da mulite, que será discutida nos resultados seguintes.

3.3.2. Difração de raios X dos provetes

Na figura 44 são apresentados os difratogramas dos provetes cozidos nos diferentes ciclos de cozedura. É indicado na legenda do gráfico o valor do módulo de rotura de cada um dos casos analisados. Na tabela 10 encontram-se as quantidades relativas das fases cristalinas presentes nos respetivos provetes, obtidas pelo método de Rietveld.

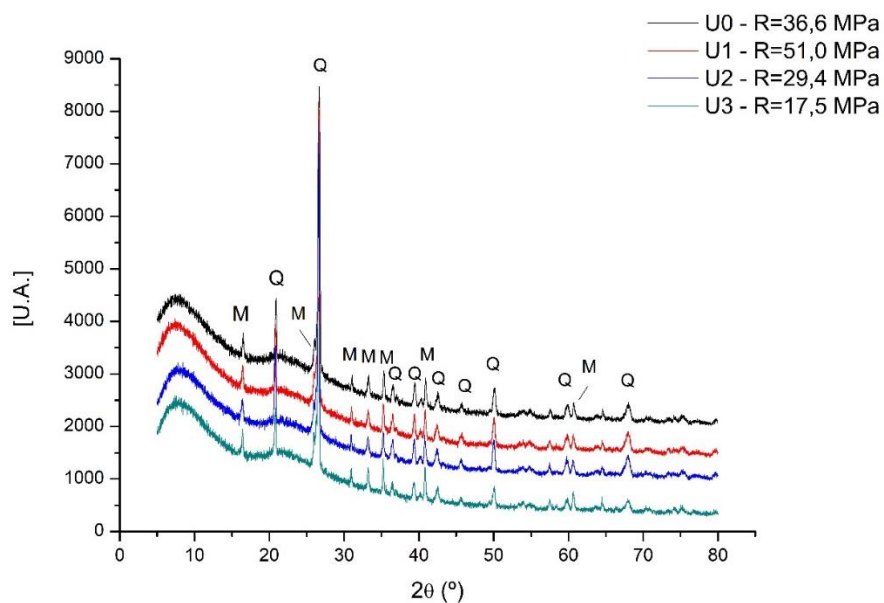


Figura 44 – Difratograma dos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3. É indicado o módulo de rotura de cada caso (R) e os picos de quartzo (Q) e de mulite (M).

Tabela 10 – Quantidades relativas das fases cristalinas (quartzo e mulite) nos provetes cozidos com as curvas U0, U1, U2 e U3 (método de Rietveld). Para cada caso é indicado o módulo de rotura.

Curva de cozedura do provete	Módulo de rotura [MPa]	Quartzo (%)	Mulite (%)
U0	36,6	66	34
U1	51,0	68	32
U2	29,4	68	32
U3	17,5	51	49

Através dos resultados da figura 44 e da tabela 10, verifica-se que todos os provetes apresentam apenas as fases cristalinas mulite e quartzo e ainda fase vítrea (mostrada pela boça entre 15 e 30° no difratograma). Os provetes cozidos segundo as curvas U0, U1 e U2 têm sensivelmente a mesma relação de percentagens entre as fases cristalinas (70% quartzo – 30% mulite), enquanto o provete cozido com a curva U3, que é a da cozedura mais longa e com temperatura mais alta (temperatura máxima de 1250 °C com patamar de 40 min), possui estas fases cristalinas aproximadamente na mesma proporção (50% de cada). Embora os provetes provenientes de U0, U1 e U2 apresentem a mesma percentagem de mulite na sua composição, a resistência mecânica entre eles varia. Esta diferença na resistência mecânica pode estar relacionada com a morfologia que os cristais de mulite apresentam na estrutura. Inicialmente a mulite desenvolve-se na forma de cristais de forma aproximadamente cúbica (mulite primária) espalhados uniformemente pela microestrutura. Quando há aumento do tempo e da temperatura de cozedura, os cristais tendem a crescer na forma de agulhas (mulite secundária) e, consequentemente, o número de cristais de mulite primária diminui. Embora não se tenha observado ao microscópio eletrónico estes provetes, será expectável que a quantidade de mulite secundária nos provetes cozidos segundo as curvas U0, U1, U2 e U3 se encontre por ordem crescente (menor quantidade em U0 e maior quantidade em U3).

Pela análise dos resultados obtidos, entre os provetes cozidos segundo as curvas U0 e U1, o aumento da quantidade de mulite secundária foi benéfico para a resistência mecânica. Verifica-se, contudo, que entre U1, U2 e U3 o aumento da quantidade de mulite secundária é prejudicial, tal como verificado na comparação dos lotes problemático e de referência. À semelhança do reportado na literatura (introdução do capítulo 2), os resultados apontam que a influência da mulite na resistência mecânica do grés porcelânico é um assunto controverso necessitando de mais investigação.

3.3.3. Microscopia ótica dos provetes cozidos

Nas figuras 45 – 48 podem observar-se microestruturas (microscopia ótica) das superfícies polidas dos provetes cozidos segundo as curvas U0, U1, U2 e U3, respetivamente.

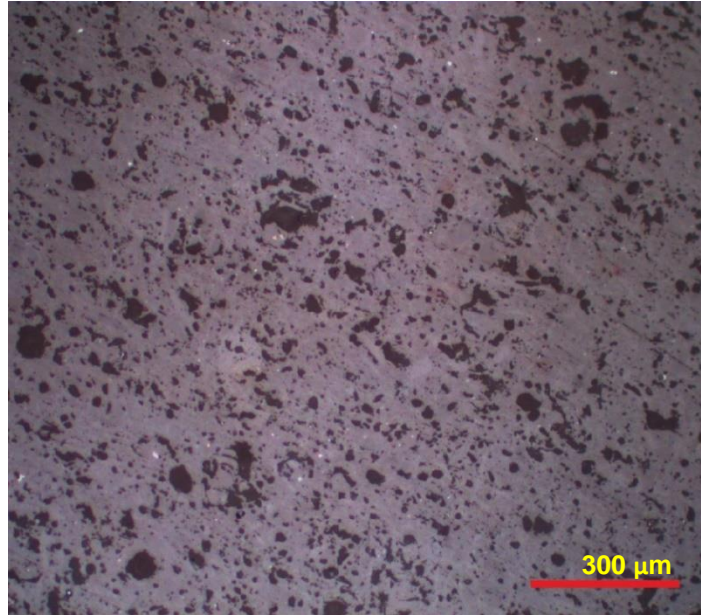


Figura 45 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U0 (T=1190°C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 36,6 MPa.

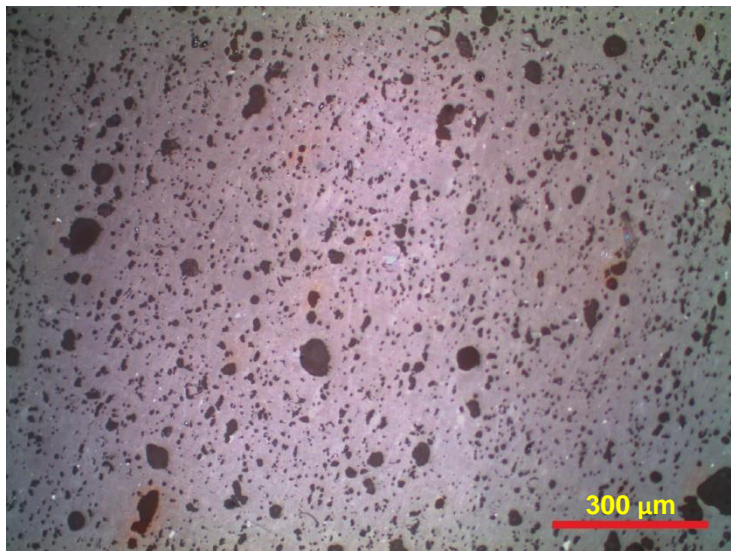


Figura 46 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U1 (T=1200°C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 51,0 MPa

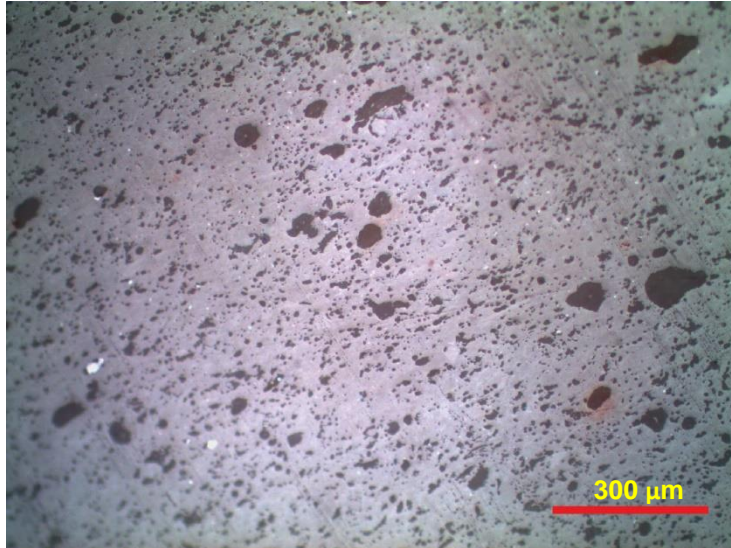


Figura 47 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U2 (T=1250 °C e t=13 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 29,4 MPa.

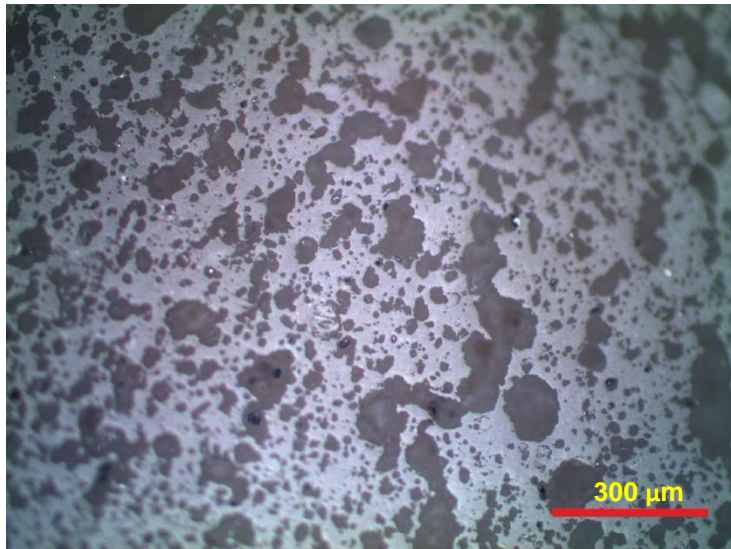


Figura 48 – Microestrutura da superfície polida de um provete cozido na curva U3 (T=1250 °C e t= 40 min). Esta amostra apresentou um módulo de rotura de 17,5 MPa.

Pela análise destas figuras é possível constatar-se que as características das microestruturas variam consoante as condições de cozedura. Na figura 45, correspondente ao provete cozido segundo a curva U0, observa-se uma microestrutura densa, embora os poros se apresentem pouco redondos. Por outro lado, nas figuras 46 e 47 correspondentes aos provetes cozidos segundo as curvas U1 e U2, a porosidade aparenta estar com uma forma geométrica mais redonda, comparativamente com as restantes microestruturas recolhidas. Por fim, na figura 48 apresenta-se a microestrutura do provete cozido segundo a curva U3 e, embora seja notória a existência de um maior número de arrancamentos, analisando com atenção a microestrutura constata-se que os poros possuem um tamanho significativamente superior tor-

nando a estrutura pouco densa, comparativamente com as microestruturas recolhidas nas restantes curvas (U0; U1 e U2), que indicia a presença de maior coalescência de poros.

Com estes resultados pode afirmar-se que, no intervalo estudado, o aumento do tempo de patamar e da temperatura de cozedura não contribuíram para a resistência mecânica das peças, quer pelo aumento da mulite secundária, quer pela maior coalescência de poros.

Após a análise e discussão dos resultados referentes às pastas atomizadas e aos produtos cozidos dos lotes problemático e de referência, constataram-se algumas diferenças que poderão ser responsáveis pela baixa resistência mecânica das peças do lote problemático. Verificou-se, através da difração de raios X, uma percentagem ponderal superior de quartzo e inferior de moscovite na pasta atomizada do lote problemático, acompanhada por uma quantidade superior de finos na sua composição. Estas diferenças, no entanto, não influenciaram o comportamento das pastas quando estas foram submetidas às análises térmicas (ATD/TG e dilatométrica) e por esta razão não explicam por si só a baixa resistência mecânica no lote problemático. Foi, contudo, observado, através das microestruturas das peças cozidas, que no lote problemático os poros se encontram alinhados, comparativamente ao lote de referência, e que as agulhas de mulite também se encontram mais alongadas (mulite secundária). O alinhamento dos poros deverá estar relacionado com o processo de extrusão. É razoável admitir-se que um aumento da quantidade de material fino, que corresponderá em princípio a um aumento da quantidade de argilas na formulação em verde, possa contribuir para um alinhamento mais acentuado dos grãos no material durante a extrusão devido à forma dos minerais argilosos. A diferença detetada nas distribuições granulométricas é, porém, pequena e não é claro que tenha sido este o motivo para o alinhamento dos poros observado após cozedura. Uma outra hipótese é ter ocorrido uma deficiência no vazio da extrusora, mas não há registo na fábrica de tal ocorrência.

As curvas de cozedura realizadas em laboratório permitiram observar que um aumento da quantidade de mulite secundária (promovido por um aumento de temperatura ou por um aumento do tempo de patamar) faz diminuir a resistência mecânica dos materiais. Tentando relacionar este resultado com o problema em causa, poder-se-á então afirmar que a diminuição da resistência mecânica no lote problemático se deveu a um aumento da quantidade de mulite secundária no material. Isto está de acordo com as observações experimentais, tendo-se visto que são maiores (forma de agulha) os cristais de mulite no lote problemático. As flutuações das temperaturas de cozedura na fábrica (ca. 5 °C) não parecem suficientes para que ocorra um aumento da quantidade de mulite secundária como o observado. A mulite secundária desenvolve-se a partir dos cristais de mulite primária e esta, por sua vez, tem origem nas transformações da metacaulinite. Sendo assim, o aumento da mulite secundária deverá estar relacionada com um aumento da quantidade dos minerais argilosos nas pastas, pois são estes que durante a queima dão origem à metacaulinite. Este resultado encaixa-se razoavelmente bem no anterior-

ormente discutido relativo ao alinhamento dos poros. De uma forma sucinta, um aumento da quantidade de minerais argilosos na pasta verde, ainda que pequeno, pode levar a um aumento do alinhamento dos grãos durante o processo de extrusão, originando o aparecimento de poros alinhados após cozedura e um aumento da quantidade de mulite secundária. Estes dois fatores (alinhamento de poros e mulite secundária) são diretamente responsáveis pela diminuição da resistência mecânica do material. Esta hipótese, contudo, necessita de maior suporte experimental de modo a pôr em evidência que de facto assim é. Tal não foi possível de ser feito no tempo disponível para este estágio.

Capítulo 4 – **Conclusões**

O estágio curricular que decorreu na empresa Aleluia Cerâmicas, S.A., nas unidades fabris de Vagos e de Esgueira, permitiu a aprendizagem na prática do processo produtivo do grés porcelânico conformado por extrusão e por prensagem. Foi uma experiência bastante positiva, tanto a nível de conhecimentos adquiridos como a nível de relações interpessoais desenvolvidas.

Um dos objetivos associados ao estágio foi identificar a origem associada à diminuição da resistência mecânica do grés porcelânico extrudido. Para isso foi feita uma caracterização de produtos de dois lotes distintos, um com boa resistência mecânica (lote de referência) e outro com baixa resistência mecânica (lote problemático), e às pastas atomizadas utilizadas na fabricação dos lotes referidos.

Através da caracterização efetuada às pastas atomizadas, foi possível constatar a presença de mais quartzo e menos moscovite na composição da pasta do lote problemático comparativamente com a composição da pasta do lote de referência, com o lote problemático a apresentar também uma quantidade de finos superior ao lote de referência. Estas diferenças poderão ter tido impacto no desenvolvimento microestrutural dos produtos cozidos e consequentemente serem um fator prejudicial à resistência mecânica do lote problemático. Por outro lado, as análises térmicas (diferencial, gravimétrica e dilatométrica) efetuadas às pastas não registaram diferenças significativas entre as pastas dos dois lotes. Seria, portanto, de esperar um comportamento semelhante dos dois lotes após cozedura das peças.

Após o estudo dos produtos cozidos dos dois lotes constatou-se que:

- para o intervalo de porosidade aberta apresentado, este fator não foi relevante para o desempenho mecânico das peças;
- o ensaio de resistência às manchas permitiu eliminar a hipótese de possíveis fendas superficiais que pudessem estar na origem da resistência mecânica inferior no lote problemático;
- eventuais tensões na superfície das peças geradas por arrefecimento excessivamente rápido, não foram possíveis de ser eliminadas (caso existissem) através do recozimento das peças a 700 °C durante 2h.
- existem as mesmas fases na composição das peças de grés porcelânico dos dois lotes: quartzo, mulite e fase vítrea, eliminando-se assim a hipótese da cristobalite estar na origem da baixa resistência mecânica.
- no lote problemático existe uma percentagem superior da fase cristalina mulite e através das microestruturas de SEM foi possível observar que esta se apresenta na forma de agulhas mais alongadas (mulite secundária) comparativamente com a do lote de referência.
- A microestrutura do lote problemático, cuja densificação é de 90%, apresenta orientação preferencial dos poros, algo que não se verifica no lote de referência, cuja densificação é de 94%.

Neste trabalho foi ainda efetuado o estudo da cozedura de provetes de material seco, onde se fez variar a temperatura e o tempo de patamar em quatro curvas de cozedura distintas. Concluiu-se que o aumento da percentagem de mulite secundária é um fator prejudicial à resistência mecânica, à semelhança do verificado na comparação dos lotes problemático e de referência.

Em suma, e dando resposta ao problema inicial, evidenciou-se neste trabalho que a origem da baixa resistência mecânica do grés porcelânico do lote problemático prende-se com diferenças microestruturais relacionadas com a orientação preferencial dos poros e com o desenvolvimento de mulite secundária. A origem mais plausível que se encontrou para estas duas diferenças foi a eventual presença de maior quantidade de materiais argilosos na pasta em verde do lote problemático, embora seja uma hipótese que necessite de maior amostragem e aprofundamento experimental.

Referências bibliográficas

- [1] D. Schuller, E.C. Bianchi, P.R. Aguiar, “Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas,” *V Congr. Bras. ro Eng. Fabr.*, vol. 54, pp. 435–442, 2008.
- [2] C. Heck, “Gres Porcelanato,” *Cerâmica Ind.*, vol. 01, no. 04/05, pp. 21–24, 1996.
- [3] L.F.M. Da Silva, F.J.L. Alves, A.T. Marques, “Materiais de Construção,” p. 442, 2013.
- [4] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, “Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 15, pp. 3063–3069, 2010.
- [5] M. Romero, J.M. Pérez, “Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review, Mater. Construcc.” vol. 65, no. 320, 2015.
- [6] A. De Noni, D. Hotza, V.C. Soler, E.S. Vilches, “Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: Mechanical properties and microscopic residual stress,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 7–8, pp. 1736–1743, 2010.
- [7] A. De Noni, D. Hotza, V.C. Soler, E.S. Vilches, “Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 13, pp. 2463–2469, 2008.
- [8] R.C. Breneman, J.W. Halloran, “Effect of cristobalite on the strength of sintered fused silica above and below the cristobalite transformation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 5, pp. 1611–1617, 2015.
- [9] E. J. M. de O. Ferraz, “Caulinos de Alvarães: propriedades e aplicações cerâmicas,” Universidade de Aveiro, 2004.
- [10] J. Martín-Márquez, J.M. Rincón, M. Romero, “Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 7, pp. 1599–1607, 2010.