



**Universidade de Aveiro**  
Ano 2021

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**CARLA MARINA  
OLIVEIRA CASTILHO  
FREITAS**

**AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE PIROPLASTICIDADE  
DE UMA PASTA DE PORCELANA**



**CARLA MARINA  
OLIVEIRA CASTILHO  
FREITAS**

**AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE PIROPLASTICIDADE DE  
UMA PASTA DE PORCELANA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Susana Maria Henriques Olhero, equiparada a Investigadora Principal no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC), Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO) da Universidade Aveiro e Doutora Marisa Célia Silva Resende da Costa, R&D Manager na empresa Mesa Ceramics.

Dedico este trabalho aos meus filhos, Rodrigo e João

## **o júri**

Presidente

Professor Doutor Pedro Manuel Lima de Quintanilha Mantas  
Professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

Vogais

Arguente Principal: Doutora Sofia Alexandra Ferreira Batista  
Diretora Executiva, Mota II Soluções Cerâmicas S.A

Orientador: Doutora Susana Maria Henriques Olhero  
Equiparada a Investigadora Principal, Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Às minhas orientadoras por todo o apoio, carinho, disponibilidade para ajudar e incentivar a ultrapassar as minhas frustrações e todos os desafios e a tornarem este projeto pessoal em uma experiência prazerosa e inexplicável

À Joana Baltazar e à Tânia Santos pela ajuda na construção de alguns gráficos.

Aos técnicos do DEMaC pela ajuda prestada na realização dos ensaios.

À empresa Mota Soluções Cerâmicas, S.A pela disponibilidade e apoio em algumas análises e pela oferta das matérias-primas utilizadas no trabalho.

À engenheira Sónia Santos pela realização de alguns ensaios

Ao engenheiro Teodorico Pais, administrador da Vista Alegre, por me ter ajudado a selecionar o tema deste trabalho, pela disponibilidade pessoal e autorização de utilização de todos os meios da fábrica, necessários à sua concretização

A todas as pessoas da fábrica que direta ou indiretamente participaram neste projeto

Aos meus filhos que são o meu orgulho e o meu amor maior

À minha mãe por todo o empenho e carinho na minha formação como ser humano e apoio incondicional

Ao meu pai que não estando fisicamente, sei que me está sempre a proteger

À minha irmã que é muito importante na minha vida

Aos meus amigos por existirem

## palavras-chave

Índice de piroplasticidade, enchimento tradicional, porcelana, suspensões/barbotinas

## Resumo

Atualmente, a fábrica da Vista Alegre (VA) produz peças por enchimento tradicional em moldes de gesso, com as seguintes dimensões máximas: diâmetro 50 cm e altura 40 cm, tendo como objetivo produzir peças com dimensões superiores. Um dos problemas que dificultam a obtenção de peças de grandes dimensões é a deformação piropástica que ocorre durante a sinterização de uma porcelana.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar e otimizar o índice de piroplasticidade (IP) da pasta de porcelana da Vista Alegre através da: (i) variação dos ciclos de sinterização, tais como monocozedura e bicozedura, com e sem vidrado, diferentes velocidades de aquecimento e patamar, e diferentes temperaturas máximas, (ii) variação de uma matéria-prima na formulação da pasta atual da VA.

A VA utiliza duas barbotinas no processo de enchimento tradicional, em moldes de gesso: barbotina com retorno (70 % retorno + 30 % rececionada) e barbotina rececionada. Para este estudo foi selecionada a barbotina com retorno por ter maior expressão de consumo no fabrico de peças por enchimento tradicional na Vista Alegre, designada em todo o trabalho como barbotina padrão VA. Todas as barbotinas foram caracterizadas através da densidade, viscosidade, tixotropia, distribuição granulométrica, análises térmicas e fluorescência de raios X. Posteriormente estas barbotinas, foram usadas para preparar provetes por enchimento em moldes de gesso. Os provetes foram secos e sinterizados em forno rápido industrial VA e em forno de laboratório da Universidade de Aveiro, (UA) e posteriormente caracterizados através da medição da percentagem de absorção de água, índice de piroplasticidade, densidade aparente em cru e cozido e análise da microestrutura por microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Da avaliação do índice de piroplasticidade dos provetes da barbotina padrão VA, sinterizados nas condições industriais VA de monocozedura e bicozedura, com e sem vidrado, os melhores resultados (menor deformação), foram obtidos para as condições de monocozedura sem vidrado (1400 °C, 7 h). Em forno de laboratório UA, avaliou-se a variação da temperatura máxima, verificando-se que o abaixamento da temperatura se revelou eficaz na redução do índice de piroplasticidade, tendo sido selecionada temperatura de 1340 °C para os estudos seguintes. A esta temperatura também se registaram valores de percentagem de absorção de água, (% AA) dentro dos valores aceitáveis para uma porcelana (% AA <0.5) Para o estudo da variação de uma matéria-prima na formulação da pasta, foi feita adição de caulino ou argila à barbotina padrão VA, nomeadamente 10 % caulino, 5 % caulino e 5 % argila (em peso). Os provetes foram sinterizados nas condições que revelaram os melhores resultados no índice de piroplasticidade: (i) condições industriais VA, em monocozedura sem vidrado, e (ii) condições laboratoriais UA, 1340 °C também em monocozedura sem vidrado.

Os resultados obtidos revelaram uma redução na deformação piropástica para a formulação com adição de 10 % de caulino. Com esta formulação também se obteve uma redução do índice de piroplasticidade nas condições de sinterização industriais VA (monocozedura sem vidrado). Para além da caracterização mencionada acima, foi também avaliada nesta formulação a retração e a resistência mecânica à flexão.

## keywords

Pyroplastic deformation; slip casting; porcelain, ceramic suspensions/slip

## abstract

Currently, the Vista Alegre factory (VA) produces pieces by traditional casting in plaster moulds with maximum diameter of 50 cm and maximum height of 40 cm but intend to produce larger pieces than the current ones. One of the problems that make it difficult is the pyroplastic deformation that occurs during the sintering of porcelain.

The objective of this work was to evaluate and optimize the pyroplasticity index of the test pieces made in plaster moulds with the VA slurry through: (i) variation of the sintering cycles such as mono-firing and double-firing, with and without glaze at different sintering speeds and holding time, and different maximum sintering temperatures, (ii) variation of a raw material in the VA slurry formulation.

VA uses two slurries in traditional slip casting process such as: as-received slurry and another one (containing 70 % return and 30 % as-received). For this work was selected the second one since is the one that presents higher use in VA for traditional casting process, designated in all the work as VA standard slurry. All the suspensions were characterized by density, viscosity, thixotropy, particle size distribution, thermal analysis, and x-ray fluorescence. After, these slurries were used to prepare test pieces by slip casting in plaster moulds. The test pieces were dried and sintering in VA industrial conditions and in the laboratory furnaces from University of Aveiro (UA) and characterized by measuring the: percentage of water absorption, pyroplasticity index, apparent density in raw and sintered bodies, and analysis of the microstructure by scanning electron microscopy (SEM).

From the evaluation of the pyroplasticity index of the standard VA slip test pieces, sintered under industrial VA conditions, single and double sintering with and without glaze, the best results (less deformation) were obtained for the single firing without glaze (1400 °C, 7 h). Then, the variation of maximum temperature in UA laboratory furnace It was evaluated, being verified that lowering the maximum temperature is effective in reducing the IP. According to this, for the following studies, 1340 °C was selected as sintering temperature. At this temperature the percentage of water absorption were also acceptable for a porcelain (% AA < 0.5).

The variation of a raw material in the body formulation was attained by adding kaolin or clay to the standard VA slurry, namely, 10 % kaolin, 5 % kaolin and 5 % clay (in weight). The test pieces were sintered under the conditions that revealed the best results in IP: (i) industrial VA conditions, in single-firing without glaze and, (ii) laboratory UA conditions, 1340 °C also in single-firing without glaze.

The results obtained revealed a reduction in the pyroplasticity index for the formulation with the addition of 10 % kaolin. This new formulation also revealed less deformation in the industrial VA conditions, single firing without glaze. In addition to the characterization mentioned above, shrinkage and flexural strength resistance were also evaluated in this formulation.

# Índice

<i>Enquadramento</i> .....	1
<i>Capítulo 1</i> .....	3
1.1 Vista Alegre – história e unidade industrial .....	3
1.2. Pasta de porcelana .....	5
1.2.1. Matérias-primas plásticas ou argilosas .....	7
1.2.2. Matérias-primas não plásticas ou não argilosas (duros) .....	13
1.3. Vidrado.....	20
1.4. Conformação por enchimento tradicional.....	21
1.5. Secagem .....	30
1.6. Cozedura do chacote.....	31
1.7. Vidragem .....	33
1.8. Cozedura final (ou do vidrado).....	35
1.9. Deformação pirolástica da porcelana .....	39
<i>Capítulo 2</i> .....	46
2. Procedimento experimental .....	46
2.1. Caracterização da barbotina padrão VA e das matérias-primas selecionadas para variação da composição da barbotina.....	46
2.2. Preparação e caracterização das barbotinas .....	47
2.3. Preparação dos provetes por enchimento tradicional em moldes de gesso.....	50
2.4. Cozedura dos provetes .....	51
2.5. Caracterização dos provetes.....	57
2.5.1. Método para determinação do índice de piroplasticidade (IP).....	57
2.5.2. Método para determinação da absorção de água (% AA) .....	58
2.5.3. Método para determinação da densidade aparente em cozido.....	58
2.5.4. Método para determinação da densidade aparente em cru .....	59
2.5.5. Método para determinação da microestrutura .....	59
2.5.6. Método para determinação da retração .....	59
2.5.7. Método para determinação da resistência mecânica à flexão .....	60
2.5.8. Método para determinação da taxa de formação de parede .....	60
2.5.9. Método para determinação da curva distribuição granulométrica.....	61
<i>Capítulo 3</i> .....	62
3. Resultados e Discussão .....	62
3.1. Caracterização das barbotinas e das duas matérias-primas usadas nas novas formulações .....	62
3.2. Caracterização das barbotinas .....	64
3.3. Caracterização dos provetes após secagem (cru/seco) .....	68
3.4. Caracterização dos provetes após cozedura.....	69

3.4.1. Influência do ciclo cozadura no IP dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, com e sem vidrado.....	69
3.4.2. Influência da variação da curva de cozadura no IP dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, sem vidrado .....	72
3.4.3. Influência da variação da composição da barbotina padrão VA no índice de piroplasticidade, IP .....	78
<i>Capítulo 4</i> .....	90
4. Conclusões e trabalhos futuros .....	90
4.1. Conclusões .....	90
4.2. Trabalhos futuros .....	91
<i>Bibliografia</i> .....	92

## Índice de figuras

Figura 1 – Imagem da frente da fábrica da Vista Alegre, onde atualmente funciona o museu e a capela setecentista .....	4
Figura 2 - Diagrama de fases leucite-mulite-sílica com identificação dos intervalos para composições comerciais típicas de porcelana <sup>[16]</sup> .....	7
Figura 3 – imagem duma argila de coloração cinza, que adquire cor branca após cozedura .....	8
Figura 4 – imagem de um caulino usado em porcelana .....	11
Figura 5 – estrutura cristalina da caulinite, $[Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8]$ <sup>[4]</sup> .....	12
Figura 6 – caulinite: a) estrutura de uma camada (Barak e Nater, 2003) e b) partículas de forma hexagonal (Souza Santos, 1992) <sup>[13]</sup> .....	12
Figura 7 -imagens de feldspatos: a) ortoclásio - feldspato potássico e b) plagioclásio – feldspato cálcico e sódico .....	15
Figura 8 - Característica estrutural do mineral feldspático semelhante a um cristal tetraedro de empacotamento denso <sup>[25]</sup> .....	15
Figura 9 - a) microestrutura de um feldspato ortoclásio (57,3% em massa) (Klein e Hurlbut, 2002); b) estrutura da albite (Barak e Nater, 2003) <sup>[13]</sup> .....	16
Figura 10 - lascas de quartzo natural <sup>[28]</sup> .....	18
Figura 11 – (a) Quartzo- $\alpha$ direito e (b) quartzo - $\alpha$ esquerdo com eixos ortogonais definidos de acordo com a norma IRE (1949) e (c) projeção das posições atômicas no plano basal (0001) <sup>[28]</sup> .....	19
Figura 12 – Imagem de um molde de gesso cheio com barbotina no processo de conformação de peças de porcelana, por enchimento tradicional .....	22
Figura 13 – Imagem de um molde de resina porosa para conformação de peças de porcelana, por enchimento sob pressão: a) peça no fim do enchimento, pronta para ser desmoldada e b) desmoldagem da peça com auxílio duma ferramenta própria, designada por “aparadeira” .....	22
Figura 14 – Etapas do processo de enchimento tradicional: a) enchimento do molde com barbotina, b) formação de parede pela absorção de água da barbotina, pelo molde, c) vazamento do excesso de barbotina (retorno), d) desmoldagem da peça, do molde <sup>[35]</sup> .....	23
Figura 15 – processo enchimento tradicional: a) peça no interior do molde em gesso, b) a peça já tem a consistência para ser desmoldada, podendo ser retiradas as partes constituintes do molde (tampo, partes laterais e fundo) .....	24
Figura 16 – Operação de acabamento duma peça de porcelana seca, conformada por enchimento tradicional: a) retirar as rebarbas e acabamento da beira com lamina, b) acabamento final de toda a superfície da peça, com esponja húmida .....	25
Figura 17 – Comportamentos reológicos de fluidos em função da velocidade de corte aplicada <sup>[40]</sup> .....	26
Figura 18 – Processo de gelificação de suspensões: a) formação dos aglomerados, b) aglomerados de partículas <sup>[37]</sup> .....	27
Figura 19 – forma lamelar dos argilominerais e representação esquemática da carga superficial para diversos valores de pH da suspensão argilosa. ....	28
Figura 20 – Gráfico genérico representativo de uma curva de desfloculação <sup>[37]</sup> .....	29
Figura 21 – peças conformadas por enchimento tradicional a secar na estufa. ....	31
Figura 22 – Curva de chacote típica de uma porcelana: o traço grosso identifica os três momentos críticos: entre 500 e 600 °C, 900 e 1050 °C durante o aquecimento e os 600 e 400°C durante o arrefecimento <sup>[44]</sup> .....	32
Figura 23 – Peças de porcelana chacotadas, adquirem coloração rosa-claro, à saída do forno de chacote, com temperatura máxima de cozedura, cerca de 1000 °C e ciclo de cozedura entre 10-14 h .....	33
Figura 24 - imagens de peças a serem vidradas: a) peça vidrada manualmente por imersão e b) peças vidradas automaticamente por imersão .....	34
Figura 25 - imagens da vidragem automática de chávenas: a) tapete para colocação das chávenas, b) vidragem pela técnica de cortina e esguicho .....	34

Figura 26 - cozedura final da porcelana à temperatura máxima de cerca de 1400 °C e ciclo de cozedura entre 5 – 7 h: a) - peças ocas à saída do forno, b) - pratos e pires á entrada do forno .....	35
Figura 27 – imagem MEV: microestrutura de uma amostra cozida a 1340 °C: MP-mulite primária, MS-mulite secundária, Q-quartzo <sup>[49]</sup> .....	38
Figura 28 – Imagens MEV dum corpo cerâmico cozido entre 1300 e 1400 °C: a) mulite primária a 1300 °C, b) mulite primária e secundária a 1400 °C <sup>[48]</sup> . .....	38
Figura 29 - Representação da medida laboratorial da deformação piropástica .....	40
Figura 30 - Imagem de um flexímetro ótico <sup>[49]</sup> .....	41
Figura 31 - Picnómetro aço inox: a) visão frontal, b) visão de topo.....	49
Figura 32 - Taça Ford n <sup>o</sup> 4 utilizada na medição da viscosidade em segundos.....	49
Figura 33 - Viscosímetro Gallenkamp: a) visão total do aparelho, b) visão pormenor .....	50
Figura 34 - a) enchimento dos moldes de gesso com barbotina; b) provetes a secar no azulejo.....	51
Figura 35 - preparação dos provetes vidrados antes da cozedura: 1- provetes após terem sido mergulhados no vidro, 2- operação de retirar o vidro das extremidades do provete; 3- provetes prontos para cozedura, 4- provetes colocados no suporte refratário. ....	52
Figura 36 - provetes colocados nos suportes refratários, na posição padrão da cozedura industrial VA, com anel para medição da temperatura de anel. ....	53
Figura 37 - provetes colocados nos suportes refratários no interior do forno laboratorial UA com anel de medição de temperatura. ....	54
Figura 38 – Fluxograma 1 para a barbotina padrão VA (B-CR).....	55
Figura 39 - Fluxograma 2 para as novas barbotinas: B-CR-5C, B-CR-5A e B-CR-10C.....	56
Figura 40 - a) suportes refratários colocados de forma a fazerem entre si um angulo de 90°, b) os provetes colocados no suporte, c) os provetes cozidos e a flecha registada no papel milimétrico .....	57
Figura 41 - Curvas de distribuição granulométrica da barbotina padrão VA (B-CR), da barbotina com adição de argila (B-CR-5A) e da argila adicionada como matéria-prima.....	66
Figura 42 - Curvas de distribuição granulométrica da barbotina padrão VA (B-CR), das barbotinas com adição de caulino, B-CR-10C e B-CR-5C e do caulino adicionado como matéria-prima.....	67
Figura 43 – Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR cozidos nas condições industriais VA: a) monocozedura e b) bicozedura, sem vidro. Q – Partículas de quartzo não dissolvido, MP – mulite primária, MS – mulite secundária.....	71
Figura 44 - Análise DRX dos provetes da barbotina padrão, B-CR cozidos nas condições industriais VA, em monocozedura e bicozedura, sem vidro. ....	72
Figura 45 - Evolução do índice de piroplasticidade da barbotina padrão, B-CR com a variação das condições de cozedura, em monocozedura, sem vidro .....	74
Figura 46 - Evolução da % absorção água da barbotina padrão, B-CR com a variação das condições de cozedura, em monocozedura .....	74
Figura 47 - Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR sinterizados no forno de laboratório UA a 1340 °C, 4 <sup>o</sup> /min: Q – partículas de quartzo não dissolvido, MP – mulite primária, MS – mulite secundária. ....	76
Figura 48 - Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR sinterizados nas condições industriais VA, 1400 °C, 7 h: MP – mulite primária, MS – mulite secundária.....	77
Figura 49 - Avaliação do IP para as diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA em monocozedura, no forno laboratorial UA (1340 °C, 4 %/min, 5 min patamar) .....	78
Figura 50- Avaliação da % AA para as diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em monocozedura, no forno laboratorial UA (1340 °C, 4 %/min, 5 min patamar) .....	79
Figura 51 – Análise térmica das barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR.....	80
Figura 52 – Análise termogravimétrica das barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR .....	80
Figura 53 – Análise térmica da barbotina B-CR-5A em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR.....	82

Figura 54 - Análise termogravimétrica da barbotina B-CR-5A em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR .....	82
Figura 55 - Imagens MEV dos provetes da barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C, cozidos nas condições de forno laboratório UA, 1340 °C, monocozedura sem vidro. Fases cristalinas: Q – partículas de quartzo residuais, MP – mulite primária, MS – mulite secundária.....	84
Figura 56 - Imagens MEV dos provetes da barbotina B-CR-5A e da barbotina padrão VA, B-CR, cozidos nas condições de forno laboratório UA, 1340 °C, monocozedura sem vidro. Fases cristalinas: Q – partículas de quartzo residuais, MP – mulite primária, MS – mulite secundária .....	85
Figura 57 - Avaliação do IP das diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em monocozedura industrial VA (1400 °C, 7h).....	86
Figura 58 - Avaliação da % AA das diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em monocozedura industrial VA (1400 °C, 7h) .....	87

## Índice de tabelas

Tabela 1: Composição química mais comum de uma pasta de porcelana <sup>[14]</sup> .....	6
Tabela 2- Características dos vários tipos de argila que existem na natureza .....	9
Tabela 3: Análise FRX típica de uma argila “ball clay” <sup>[21]</sup> .....	10
Tabela 4 – Análise de fluorescência de raios X típica de um feldspato potássico <sup>[21]</sup> .....	17
Tabela 5 - Análise de fluorescência de raios X típica de um feldspato sódico <sup>[21]</sup> .....	17
Tabela 6- Composição química típica de um vidrado para porcelana: <sup>[33]</sup> .....	20
Tabela 7 – Resumo reações físico-químicas que ocorrem durante a cozedura de uma porcelana .....	36
Tabela 8 - Composição das barbotinas, matérias-primas e densidade das barbotinas utilizadas para enchimento dos provetes em moldes de gesso .....	48
Tabela 9 - Resumo das condições de cozedura efetuadas neste estudo, com referência às temperaturas máximas pretendidas de cozedura. ....	54
Tabela 10 - Análise FRX da barbotina padrão VA, B-CR.....	62
Tabela 11- Análise FRX do caulino e da argila, utilizadas nas composições feitas neste estudo.....	63
Tabela 12 – Análise FRX das barbotinas das 3 composições, B-CR-5A, B-CR-5C e B-CR-10C .....	64
Tabela 13 - Valores reológicos das barbotinas nomeadamente a viscosidade medida em taça Ford nº4 e viscosímetro Gallenkamp, e a tixotropia para todas as barbotinas analisadas	65
Tabela 14 – Valores médios e o respetivo desvio padrão da densidade aparente em cru dos provetes obtidos com as barbotinas em estudo.....	68
Tabela 15 - Resultados obtidos na cozedura dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, em diferentes condições de cozedura industriais VA, com e sem vidrado. Na tabela estão apresentados os valores médios e o respetivo desvio padrão para o índice piroplasticidade (IP) e absorção de água (AA). É também apresentado o valor da densidade aparente após sinterização (medição de um provete).....	69
Tabela 16 – condições de cozedura (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de patamar) estudadas em forno de laboratório, incluindo a temperatura pretendida e a temperatura real medida com anel. A título de comparação são também considerados os dados para as condições de cozedura no forno industrial VA (ciclo de cozedura 7 h). ....	73
Tabela 17 – resultados da caracterização da barbotina selecionada neste estudo, B-CR-10C, em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR (valor medio e o respetivo desvio padrão) .....	88

## **Abreviaturas utilizadas**

AA – absorção de água

IP – índice de piroplasticidade

CR – com retorno

DTP – distribuição de tamanho de partícula

D.ap – densidade aparente

T max. – Temperatura máxima

P.R – perda ao rubro

MP – matérias-primas

Ref<sup>a</sup> – referência

VA – Vista Alegre

UA – Universidade de Aveiro

FRX – fluorescência de raios X

DRX – difração de raios X

MEV ou SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento ou Scanning Electron Microscopy

MR – módulo de rutura

Rvs – retração verde – seco

Rsc – retração seco – cozido

Rvs – retração verde – cozido

MS – mulite secundária

MP -mulite primária

Q – Quartzo

## Enquadramento

---

A fábrica da Vista Alegre, fundada em 1824, produz mais de 12.5 milhões de peças por ano que são exportadas para mais de 60 países e pretende ser a principal marca de artigos de luxo/prestígio para mesa, decorativo e hotelaria em porcelana, a nível global, mantendo uma forte ligação ao *design* e à cultura. Atualmente a fábrica da Vista Alegre produz peças em porcelana, do tipo *hard porcelain* de elevada qualidade e tem implementado na unidade industrial quatro processos produtivos, nomeadamente: 1-enchimento tradicional em moldes de gesso com barbotina, 2-enchimento sob pressão em moldes de resina porosa com barbotina, 3- conformação plástica (roller) e 4 – prensagem isostática com granulado. O processo de enchimento tradicional é amplamente utilizado na produção de louça doméstica, hotelaria e louça decorativa. Este processo tem como principal vantagem a possibilidade de permitir produzir peças de grandes dimensões e com formas complexas <sup>[1]</sup>.

A porcelana é um material que possui elevada densificação após cozedura (sinterização), com porosidade aberta praticamente inexistente, de cor branca, que apresenta translucidez até uma espessura de 3 mm (regulamento CEE nº 679/72 da comissão de 29 março de 1972) e coze em atmosfera redutora. Pode ser classificada tendo em conta a sua temperatura de cozedura em porcelana macia ou *soft porcelain* (temperatura de cozedura cerca de 1300 °C) e porcelana dura ou *hard porcelain* cozida entre 1350 e 1400 °C <sup>[2]</sup>. A temperatura de cozedura conjugada com a composição química/mineralógica provoca o aparecimento de fase líquida, a qual promove a densificação do corpo cerâmico, permitindo atingir as características finais pretendidas. A porcelana tem na sua composição 3 tipos de matérias-primas principais, e por isso designa-se como um sistema triaxial: quartzo, argila/caulino e feldspato. As matérias-primas refratárias (quartzo) fornecem estabilidade dimensional às peças, as matérias-primas plásticas (argilas/caulinos) proporcionam plasticidade e as matérias-primas fundentes (feldspatos) atuam como formadores da fase líquida durante a sinterização. O aparecimento de fase líquida tem como desvantagem a maior tendência para o corpo cerâmico sofrer deformação durante a cozedura, também designada por deformação piropástica (arqueamento da peça para baixo sob a força da gravidade) <sup>[3],[4]</sup>.

A deformação piropástica não ocorre apenas pela quantidade da fase líquida formada à temperatura máxima, mas também pela tensão aplicada ao corpo cerâmico

devido ao seu peso, durante a cozedura. Assim, peças de porcelana de grandes dimensões têm tendência a maior deformação pirolástica durante a cozedura do que peças mais pequenas [6]. Por este motivo, atualmente a Vista Alegre produz peças com dimensão máxima de 50 cm de diâmetro e 40 cm de altura, tendo como ambição produzir peças com dimensões superiores, por enchimento tradicional. As peças produzidas podem ter um acabamento final vidrado, não vidrado (biscuit) ou ter os dois tipos de acabamento na mesma peça.

Até ao momento, e de acordo com a pesquisa efetuada, não se encontraram na literatura trabalhos científicos que abordem especificamente a obtenção de peças de grandes dimensões em porcelana. No entanto, são apresentados alguns trabalhos onde estudam a variação do índice de piroplasticidade em função do tamanho e distribuição granulométrica dos constituintes do corpo cerâmico, da viscosidade da fase líquida e cristais de mulite formados durante a sinterização [5],[6].

O presente trabalho tem como objetivo principal diminuir a deformação pirolástica de uma pasta de porcelana mantendo as suas características principais como a elevada densificação, porosidade aberta praticamente inexistente e a brancura. O trabalho a desenvolver pretende contribuir para solucionar o problema atual da Vista Alegre relacionado com o fabrico de peças de grandes dimensões em porcelana (diâmetro superior a 50 cm e altura superior a 40 cm).

### 1.1 Vista Alegre – história e unidade industrial

Em Portugal as porcelanas foram fabricadas pela primeira vez na Vista Alegre, localidade perto de Aveiro, numa Fábrica que iniciou a sua atividade em 1824, na produção de vidro. A mudança para produzir porcelana ocorreu em meados de 1830 com a ida de Augusto Ferreira Pinto Basto, familiar do fundador, a Sevres pois tinham com essa manufatura francesa uma relação de respeito e confiança. Dessa viagem ele trouxe consigo as formulações das composições do vidro e da porcelana e também foi nessa altura que existiu um acontecimento acidental, mas muito importante, a descoberta do caulino. Um jovem aprendiz da fábrica encontrou na Feira dos 13 (feira que ainda nos dias de hoje se realiza sempre ao dia 13 de cada mês) um rapaz que trazia uma amostra de um pó esbranquiçado que usava para caiar as habitações [7].

Muitos elogios eram feitos á produção da porcelana na fábrica da Vista Alegre, como o que foi feito por Vilhena Barbosa no semanário ilustrado que passo a citar “as porcelanas nacionais eram da fábrica da Vista Alegre. É o único estabelecimento de porcelanas finas que há no reino, e onde, à custa de extraordinários sacrifícios e de incrível perseverança, tem conseguido, os seus proprietários seguir de perto as pisadas de países mais adiantados neste ramo da indústria” [7].

Ao longo do seu percurso, atravessando três séculos, a marca esteve desde sempre associada à história e à vida cultural portuguesa, tendo adquirido uma notoriedade a nível global. A fundação e o sucesso do arriscado e pioneiro empreendimento industrial da fábrica, deve-se à persistência do seu fundador, José Ferreira Pinto Basto, figura de destaque na sociedade portuguesa do século XIX, proprietário agrícola, comerciante audaz e político. Em torno da capela setecentista, o fundador erigiu não só uma fábrica como um extenso complexo com várias infraestruturas de cariz social: bairro operário, teatro, creche, bombeiros, refeitório e clube de futebol. Era um humanista e um visionário. Já no século XX, profundas reestruturações industriais permitiram à empresa rentabilizar a produção, tornando mais eficaz a sua capacidade de resposta face ao aumento do consumo e globalização dos mercados. A Figura 1 mostra a imagem atual da frente da fábrica da Vista Alegre e a imagem da capela [8].



**Figura 1** – Imagem da frente da fábrica da Vista Alegre, onde atualmente funciona o museu e a capela setecentista

De acordo com a opinião de *Smothers* (1993) a marca Vista Alegre é uma das marcas mais carismáticas a nível nacional e deve o seu nome ao local onde a fábrica foi instalada, a Quinta da Vista Alegre da Ermida em Ílhavo. A marca tem uma identidade clássica que constitui o centro da sua existência, mas também tem uma necessidade intensa de modernidade e inovação. São dois conceitos que parecem contraditórios à primeira vista, reforçando a teoria de *Gioia, Schultz e Corley* (2000), de que a identidade organizacional deve ter alguma ambiguidade, ou seja, “o tradicionalismo funcionaria como o fio condutor da urgência de modernidade, gerando uma instabilidade adaptativa” [9].

A unidade industrial Vista Alegre de fabrico de porcelana faz parte da empresa Visabeira desde 2009, sendo detentora de uma forte rede de distribuição em Portugal e no mundo, tanto com lojas próprias como através da presença em redes de parceiros. A unidade industrial tem implantado 4 processos produtivos, nomeadamente: enchimento tradicional ou enchimento por barbotina (*slip casting*), enchimento sob pressão (*high pressure casting*), roller (*plastic process*) e prensagem isostática (*isostatic press*). Existe ainda uma área mais restrita e mais direcionada para a produção de séries de pequena quantidade, limitadas, do tipo esculturas de animais, esculturas religiosas e *figurines*, centrada no saber fazer dos operários e nas tradições centenárias da empresa.

O processo de fabrico de peças por enchimento tradicional permite fazer peças de maior dimensão e com formas mais complexas. As peças produzidas podem ter um acabamento final vidrado, não vidrado (*biscuit*) ou ter os dois tipos de acabamento na mesma peça. As peças são cozidas em bicozedura, ou seja, a primeira cozedura a

mais baixa temperatura, cerca de 1000 °C, também designada de *chacote* e a segunda cozedura a temperatura mais elevada, cerca de 1400 °C.

## 1.2. Pasta de porcelana

Os artigos cerâmicos que adquirem cor clara (creme, branca e até acinzentada) após cozedura são designados por “cerâmicas brancas”. Além da cor, têm uma elevada dureza e translucidez, usando na sua composição, materiais naturais. A porcelana é um exemplo deste tipo de material e pode ser revestida por um vidrado, normalmente transparente. Na sua formulação são utilizados caulino/argila, feldspato e quartzo como componentes principais de elevada qualidade. De acordo com as temperaturas de cozedura e a sua composição específica, a porcelana pode ser classificada por *soft porcelain* ou *hard porcelain*. A porcelana dura ou *hard porcelain*, requer uma atmosfera redutora durante a cozedura a cerca de 1400 °C [10],[11].

Na indústria cerâmica a porcelana é a pasta que usa matérias-primas de maior qualidade e com custo mais elevado no intuito de obter a cor branca. Para definir a composição de uma pasta é necessário selecionar as matérias-primas de acordo com as propriedades que se pretendem obter no produto final assim como a temperatura final de cozedura. Este último parâmetro tem muita influência nas propriedades finais do corpo cerâmico. As matérias-primas utilizadas têm um elevado grau de pureza no que diz respeito à baixa quantidade de elementos que conferem cor como o ferro e o titânio. O ferro confere coloração ao corpo cerâmico, de cor amarelada a acinzentada podendo ser reforçada pela presença de titânio [2],[12]. As matérias-primas utilizadas para a produção de porcelana são maioritariamente argilas/caulinos compostos por uma mistura natural de vários minerais argilosos (caulinite, montmorilonite, illite). Os materiais argilosos contribuem com os óxidos de silício e alumínio, que são responsáveis pela formação da fase cristalina do material, além de facilitarem a conformação das peças e promoverem resistência mecânica necessária para a sua manipulação. A composição típica de uma porcelana dura ou *hard porcelain* é a seguinte: 25 % quartzo; 25 % feldspato e 50 % caulino (% em massa). O teor em alumina (cerca de 24 %) neste tipo de porcelana é superior ao da *soft porcelain* que é cerca de 19 %, favorecendo o aumento da viscosidade, a refratariedade e o aumento da quantidade de mulite, após cozedura. A Tabela 1 apresenta a composição química

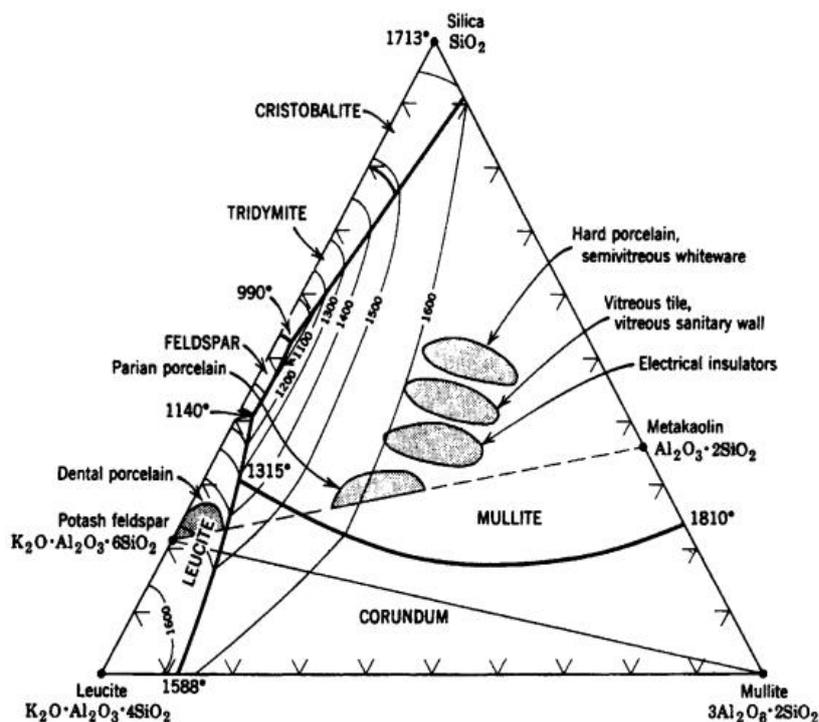
mais comum de uma pasta de porcelana, com uma percentagem de perda ao rubro, cerca de 7,0 % [13],[14].

**Tabela 1:** Composição química mais comum de uma pasta de porcelana [14]

SiO <sub>2</sub>	69,8 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,8 %
K <sub>2</sub> O	3,3 %
Na <sub>2</sub> O	0,43 %
MgO	0,16 %
CaO	0,21 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32 %
TiO <sub>2</sub>	0,001 %

A porcelana que coze a temperaturas elevadas, cerca de 1400 °C, apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica quando comparada com outros materiais cerâmicos, o que melhora a sua resistência ao choque térmico. Isto deve-se ao fato do quartzo que é um componente que tem maior expansão térmica, se dissolver quase na totalidade a altas temperaturas e a fase vítrea formada atenuar a sua influência. A porcelana no final da cozedura, pode ser definida como um composto à base de mulite embebida numa fase vítrea e cristais de quartzo residuais [5],[15].

As composições para os vários tipos de porcelanas industriais são apresentadas graficamente no diagrama de fases K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, apresentado na Figura 2 [15].



**Figura 2** - Diagrama de fases leucite-mullite-silica com identificação dos intervalos para composições comerciais típicas de porcelana [16].

### 1.2.1. Matérias-primas plásticas ou argilosas

As matérias-primas plásticas (argilas e caulinos), têm uma função muito importante na etapa da conformação das peças, tais como a trabalhabilidade e a resistência mecânica em verde e após secagem. Estas matérias-primas são responsáveis pela retração durante a secagem e durante a cozedura, conferem estrutura e cor e atuam também como agentes suspensores em meio aquoso [16].

Os argilominerais com maior relevância na indústria cerâmica são os do grupo da caulinite, ilite e esmectite. Estes materiais podem ainda ter associados outros minerais tais como quartzo, micas e feldspatos, de granulometria mais grosseira. Os argilominerais durante a conformação promovem o empacotamento entre as partículas, ocupando os espaços vazios entre as partículas não plásticas. A perda ao rubro, (P.R), numa formulação aumenta com a adição destes materiais, devido à matéria orgânica que contém, principalmente as argilas [17],[18].

- **Argilas**

A argila é um material natural de granulometria fina que apresenta um teor elevado de partículas com diâmetro esférico inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Em meio aquoso, a argila adquire alguma plasticidade que pode ser definida como a capacidade de o material deformar pela aplicação duma força, sem romper, irreversivelmente e de manter a deformação quando a força é retirada. Relativamente à composição química, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. A Figura 3 apresenta a imagem de uma argila de cor cinza, que fica branca após cozedura, podendo ser utilizada no fabrico da porcelana [8],[19].



**Figura 3** – imagem duma argila de coloração cinza, que adquire cor branca após cozedura

As argilas quando secam tornam-se rígidas e adquirem dureza após cozedura entre 1150 e 1250  $^{\circ}\text{C}$ . Também podem conter uma quantidade de caulinite que se for em excesso faz diminuir a sua plasticidade e afeta a sua resistência mecânica em seco. As argilas têm na sua composição partículas cristalinas de pequena dimensão também designados por argilominerais (filossilicatos), que são formados por folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência de magnésio e/ou ferro. As unidades estruturais podem ter a proporção 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT). Além destes componentes também contêm matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo [16],[19].

Existem artigos científicos na literatura em que a classificação das argilas é feita tendo em conta a cor após cozedura (principal característica) e a sua mineralogia (característica secundária). Assim, após cozedura as argilas podem adquirir cor vermelha ou branca. As argilas que adquirem cor vermelha são muito utilizadas

na cerâmica vermelha ou estrutural e devem a sua cor ao elevado teor de óxido de ferro, geralmente superior a 4 %. As argilas que adquirem cor branca correspondem aos materiais argilosos do grupo da caulinite [19].

As argilas são normalmente arrastadas pelas águas e depositadas longe do local de origem, o que provoca separação física por tamanhos. Por outro lado, também leva à incorporação de outras substâncias ao longo desse transporte o que faz com que a sua constituição seja heterogênea. Esta heterogeneidade permite um grande número de proporções entre minerais argilosos e outros componentes como, substâncias de origem animal, vegetal etc. Consequentemente, as características das argilas variam de acordo com o seu tipo, como apresentado na Tabela 2 [12], [21].

**Tabela 2-** Características dos vários tipos de argila que existem na natureza

<b>Argila</b>	<b>Características</b>
Siliciosa	Grande percentagem de areia Muito refratária Pouco plástica
Calcária	Comporta-se como vitrificante a temperaturas altas, devido à reação entre o óxido de cálcio com a sílica
Ferruginosa	Contem compostos ferruginosos, óxidos de ferro, quando sujeitos à temperatura de cozedura e/ou atmosfera redutora no forno, provoca cor vermelha, acastanhada ou até mesmo negra
Alcalina ou de grés	Contém feldspatos alcalinos, que fundem a temperaturas baixas
Nacional	São de grande qualidade, por vezes apresentam grande heterogeneidade
<i>Ball clay</i>	Tonalidades castanho, cinzento ou preto Plásticas e com baixo teor em ferro Cor branca após cozedura

As argilas que normalmente são adicionadas à formulação da porcelana, são argilas do tipo “*ball clay*” numa percentagem nunca superior a 5 %, para melhorar as propriedades mecânicas em verde e em seco, e reforçar o efeito ligante dos caulinos. As composições cerâmicas apenas com caulinos apresentam baixa resistência mecânica, o que pode levar ao aparecimento de peças fissuradas principalmente se a

sua manipulação for intensa e se as distâncias de transporte forem grandes. Quanto maior for a quantidade de argila adicionada menores serão a brancura e a translucidez. As argilas que apresentam teores de alumina, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entre 30 e 35 % e sílica, ( $\text{SiO}_2$ ) entre 45 e 55 %, são argilas que contêm maior teor em caulinite do que as argilas que apresentam, por exemplo, teor de alumina cerca de 17% e 65 % de sílica.

A análise de Difração de Raios X, (DRX) típica deste tipo de argila é: caulinite, mica-Na, mica-K e quartzo, o valor típico de perda ao rubro (P.R), é cerca de 14 % e a análise de Fluorescência de Raios X, (FRX) está apresentada na Tabela 3 [2],[20],[21],[22].

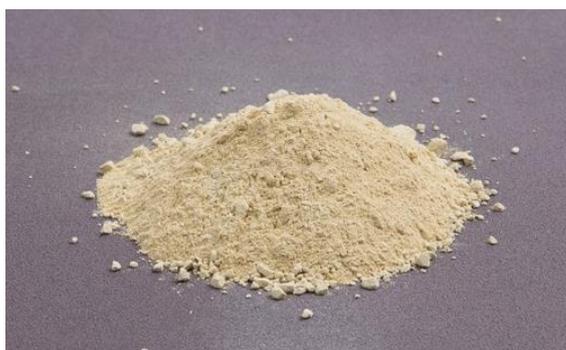
**Tabela 3:** Análise FRX típica de uma argila “ball clay” [21]

$\text{SiO}_2$	56,6 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38,1 %
$\text{K}_2\text{O}$	2,2 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,23 %
$\text{MgO}$	0,35 %
$\text{CaO}$	0,23 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,27 %
$\text{TiO}_2$	1,04 %

- **Caulinos**

O caulino é uma rocha que tem na sua composição, minerais do grupo da caulinite (a palavra caulinite deriva da palavra caulino). É uma argila de elevada qualidade também denominada de argila de porcelana ou caulino, que adquire cor branca após cozedura, com granulometria fina, com baixo teor de impurezas e sem matéria orgânica. As suas características principais são: (i) a sua refratariedade (resiste sem fundir a elevadas temperaturas), (ii) plasticidade baixa e (iii) baixa resistência mecânica em verde. No entanto a resistência mecânica após cozedura aumenta, devido à formação de mulite, favorecida pelos minerais da caulinite. A formação de mulite primária que se mantém inerte quimicamente durante a cozedura, também ajuda a reduzir a deformação piropástica [19].

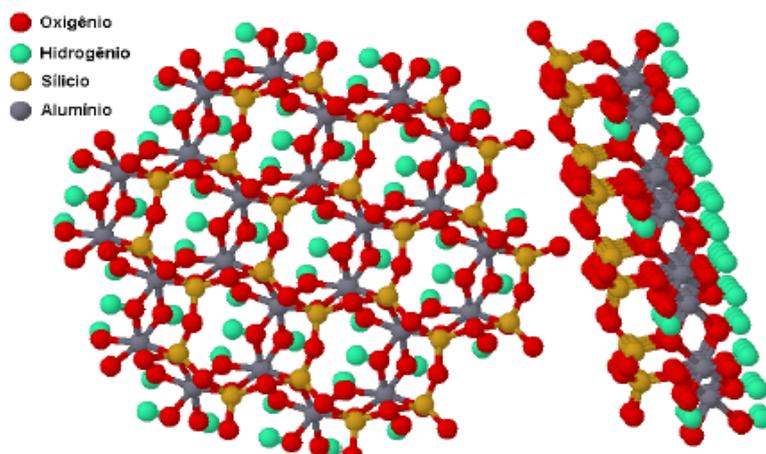
No caso da porcelana, além do caulino é adicionada a argila para compensar a plasticidade e melhorar a resistência mecânica em verde e seco. A argila é adicionada em quantidades bastante inferiores ao caulino, uma vez que esta, usualmente contém um elevado teor em impurezas que conferem cor e diminuem a translucidez, o que não é aconselhável num produto que se pretende branco e translúcido. A Figura 4 apresenta a imagem de um caulino, usado como matéria-prima em porcelana [8],[13],[21].



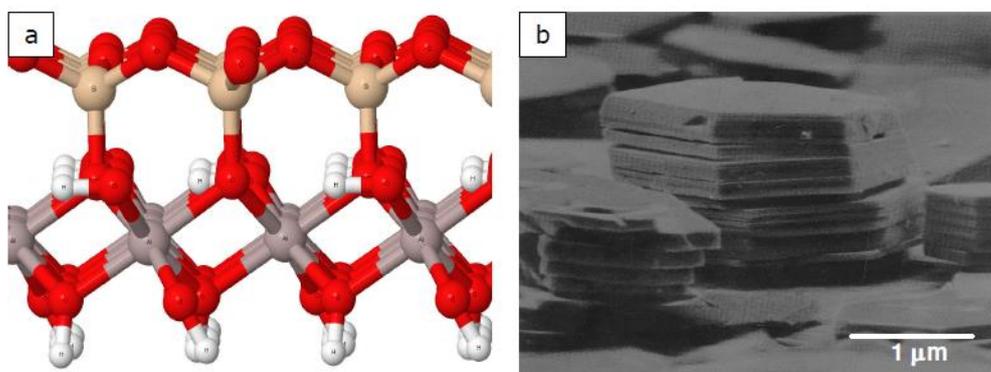
**Figura 4** – imagem de um caulino usado em porcelana

Em termos mineralógicos os caulinos são compostos por argilominerais do grupo da caulinite, mas também podem conter haloisite (10 a 15 %), restos da rocha da sua proveniência, quartzo, feldspato e micas. A análise de Difração de Raios X (DRX), típica de um caulino é: 86 % caulinite, 10 % mica/ilite, 2 % feldspato e 2 % outros minerais. Geologicamente os caulinos podem ser primários (ou residuais) ou sedimentares (ou transportados), no qual o primeiro é o mais adequado para a porcelana devido ao seu grau de pureza [5],[18],[20].

Na caulinite as folhas tetraédricas e octaédricas ligam-se entre si formando camadas. As camadas formadas pela ligação dum folha octaédrica e uma tetraédrica originam filossilicatos do tipo 1:1 ou T:O. Uma camada resulta da ligação dum folha tetraédrica ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ )<sup>-</sup> com uma octaédrica aluminosa  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ <sup>++</sup> através dos oxigénios comuns a ambas, ficando com a seguinte fórmula química,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . A Figura 5 apresenta a estrutura cristalina da caulinite e a Figura 6 apresenta a estrutura de uma camada da caulinite assim como as suas partículas que têm uma forma hexagonal [4].



**Figura 5** – estrutura cristalina da caulinite,  $[Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8]$  <sup>[4]</sup>



**Figura 6** – caulinite: a) estrutura de uma camada (Barak e Nater, 2003) e b) partículas de forma hexagonal (Souza Santos, 1992)<sup>[13]</sup>

Os caulinos são usados nas barbotinas para conformação de peças por enchimento tradicional em moldes de gesso, face à sua capacidade de aumentar a velocidade de formação de parede. Esta propriedade está relacionada com a distribuição de tamanhos de partículas mais grosseira dos caulinos quando comparada com as argilas, acelerando a deposição das partículas na superfície do molde <sup>[23]</sup>.

Na análise de Fluorescência de Raios X (FRX) de um caulino podemos verificar qual a porcentagem de alumínio sob a forma de  $Al_2O_3$ , pois caso seja elevado confere ao caulino um alto valor de refratariedade, enquanto elevadas concentrações de óxido de ferro sob a forma de  $Fe_2O_3$  e de titânio, sob a forma de  $TiO_2$ , conferem maior capacidade de coloração às peças. O teor de alumina,  $Al_2O_3$ , no caulino deverá

situar-se entre 25 e 30 %. A composição química teórica da caulinite é:  $\text{SiO}_2$  – 46,54 ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,50 ;  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,96 <sup>[16],[21]</sup>.

A mulite,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , é considerada a principal fase cristalina na porcelana sendo responsável pela sua microestrutura e propriedades mecânicas finais (favorece a resistência mecânica do produto cozido). A sua formação depende essencialmente do tipo de caulino e proporção usada na composição da massa cerâmica. Quando utilizada com elevada pureza e com cristalização perfeita, a caulinite promove a formação de mulite a cerca de 1000 °C, enquanto que com cristalização desordenada, a formação de mulite é mais tardia, a temperaturas cerca de 1200 °C. <sup>[14]</sup> *S.R.Bragança e Bergmann (2004)*, referem que a quantidade de mulite está relacionada com o aumento da resistência mecânica do produto cozido e dizem também que durante a sinterização não deve haver uma elevada dissolução do quartzo na fase vítrea, pois assim a mulite é consumida, diminuindo a sua presença no final da microestrutura do corpo cerâmico. Esta diminuição leva ao aumento da deformação piropiástica. Um corpo cerâmico no final da cozedura deverá ter mulite, fase vítrea e quartzo não dissolvido, para ser mais resistente às deformações <sup>[24]</sup>.

O caulino produz índices de piropiasticidade baixos e similares em composições com baixos teores de quartzo e razões de K/Na elevadas, uma vez que o feldspato potássico promove maior viscosidade das fases amorfas ricas em potássio (K), potenciando a nucleação e o aumento da taxa de crescimento dos cristais de mulite, reduzindo a deformação durante cozedura <sup>[31]</sup>.

Em suma, as argilas têm maior plasticidade quando comparadas com os caulinos devido à matéria orgânica que contêm, apresentado também tamanho de partículas mais finas. Estas duas características promovem o aumento da resistência mecânica da pasta em cru. Em relação aos caulinos, as argilas também promovem o aumento da retração dos corpos cerâmicos, tanto na secagem como na cozedura <sup>[12]</sup>.

### **1.2.2. Matérias-primas não plásticas ou não argilosas (duros)**

O quartzo e o feldspato constituem a fração grosseira (tamanho de partícula superior aos materiais plásticos) de comportamento não plástico. Estas matérias-

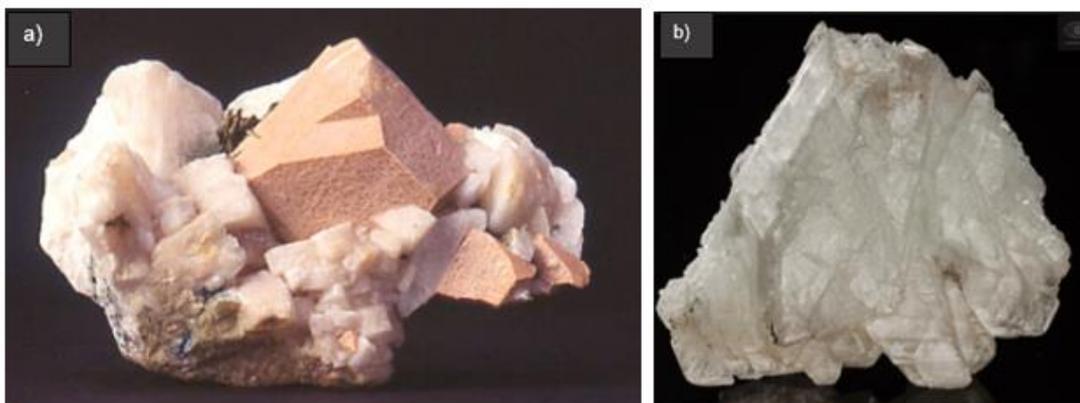
primas têm como funções principais, o empacotamento das partículas com as argilas, facilitam a saída da água do interior da peça na secagem, controlando o aparecimento de fissuras. Adicionalmente, atuam na conformação e na secagem das peças uma vez que diminuem a retração e favorecem a secagem. Na cozedura controlam as transformações, deformações e sinterização, mas têm um comportamento oposto: (i) o quartzo não sofre nenhuma mudança de estado físico, permanecendo sólido e praticamente sem se dissolver na fase líquida, devido ao seu tamanho de partículas e aos ciclos de cozedura, rápidos (*fast-firing*) usados na indústria cerâmica, (ii) o feldspato por sua vez, funde total ou parcialmente a partir dos 1000 – 1100 °C, dando origem à fase líquida que acelera a sinterização e é responsável pela densificação do corpo cerâmico [17],[18].

- **Feldspatos**

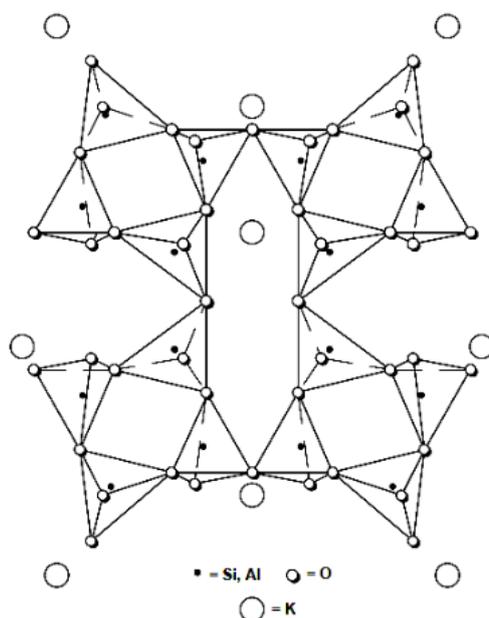
O nome feldspato vem do nome alemão *feld=campo+spath=pedra* e refere-se a um grupo de minerais de aluminossilicato do tipo  $AB_4O_8$  (A=Ca, Na, K e B=Al, Si), com uma relação de Si:Al que varia de 3:1 a 1:1. Constituem 60 % da crosta terrestre e geralmente são brancos ou claros, com boa clivagem. Ocorre em todos os principais tipos de rochas, mas principalmente nas ígneas, o que torna bastante difícil a quantificação das suas reservas. Na classificação das rochas ígneas a *International Union de Geological Sciences (IUGS)*, o feldspato é dividido em dois grupos: o feldspato alcalino (ortoclásio, microclina, sanidina, anortoclásio e o de duas fases misturadas entre si, chamadas peritas) e o feldspato plagioclásio (albite – anortita). [25]

Os feldspatos apresentam densidade entre 2,54 e 2,76, cor branco, cinza ou róseo, dureza entre 6,0 e 6,5 na escala de Mohs e aspeto ótico translúcido e transparente e clivagem perfeita. A cor pode ser um parâmetro a ter em conta na identificação do tipo de mineral existente num determinado feldspato, pois é constante. Assim os feldspatos potássicos (ortoclásios) costumam ser róseos e os cálcicos e sódicos (plagioclásios) costumam ser brancos. O ortoclásio é um feldspato potássico cuja fórmula química é  $KAlSi_3O_8$ , normalmente designado de Or. A albite é um feldspato sódico, com fórmula química  $NaAlSi_3O_8$ , geralmente designado por Ab e a anortite é um feldspato de cálcio,  $CaAl_2Si_2O_8$  [13],[25].

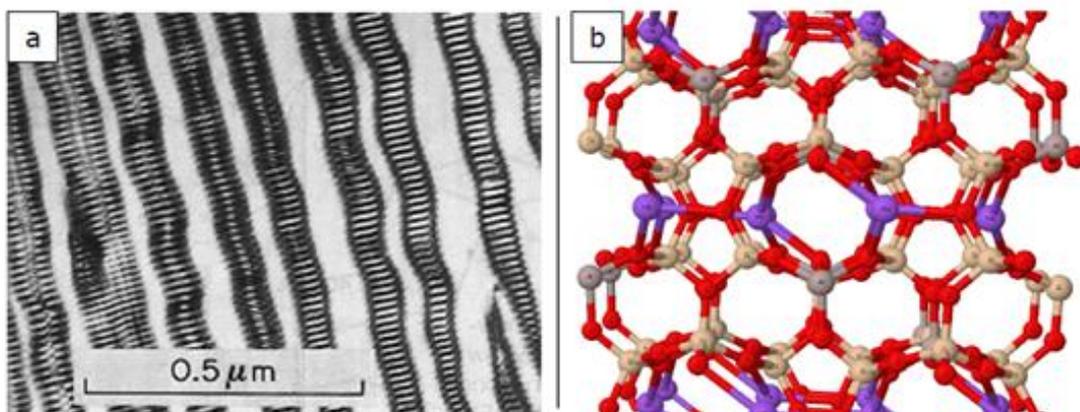
A Figura 7 mostra imagens de feldspatos ortoclásios e plagioclásios, a Figura 8 apresenta a estrutura do mineral feldspático e a Figura 9 apresenta a microestrutura de um feldspato ortoclásio e da albite [13], [25].



**Figura 7** -imagens de feldspatos: a) ortoclásio - feldspato potássico e b) plagioclásio – feldspato cálcico e sódico



**Figura 8** - Característica estrutural do mineral feldspático semelhante a um cristal tetraedro de empacotamento denso [25]



**Figura 9** - a) microestrutura de um feldspato ortoclásio (57,3% em massa) (Klein e Hurlbut, 2002); b) estrutura da albite (Barak e Nater, 2003) <sup>[13]</sup>

As principais fontes de feldspato são os pegmatitos devido ao seu elevado grau de pureza e cristais grandes, mas existem outras fontes de feldspato como por exemplo: granitos, filitos, areia feldspática, alaskitos etc. Os granitos têm na sua constituição quartzo, feldspato e mica e podem ter percentagem de feldspato entre 50 e 70 %. Segundo *Harben (1995)*, as areias feldspáticas são depósitos de areia de praias, rio ou de dunas que podem conter quantidade de feldspato suficiente para serem comercializados. Os feldspatos sofrem operações de beneficiação antes da sua utilização como flotação e separação magnética para remover minerais tais como mica, granada e quartzo. A granada deve ser removida do feldspato usado para a produção de porcelana, pois contém ferro <sup>[13],[26]</sup>.

Os feldspatos são usados na indústria cerâmica devido à sua ação fundente durante a cozedura. A fase vítrea formada durante a cozedura promove o preenchimento dos poros da microestrutura, permitindo a densificação do material. Para que tal se verifique é necessário adicionar ao material argiloso (argilas e caulinos) minerais que originam fase líquida, como os feldspatos, que promovem aproximação das partículas. O feldspato potássico origina fase líquida a temperatura mais baixa (cerca de 900 °C), de maior viscosidade, maior resistência mecânica e maior transparência do que o feldspato sódico (cerca de 1050 °C). Na porcelana atuam como carga, tal como o quartzo, antes de amolecem e fundirem <sup>[8],[19],[21],[48]</sup>.

As análises de fluorescência de raios X (FRX), típicas de um feldspato potássico e de um feldspato sódico estão apresentadas abaixo nas Tabelas 4 e 5,

respetivamente. A perda ao rubro de um feldspato potássico é cerca de 0,6 % e de um feldspato sódico é cerca de 2,4 % [21].

**Tabela 4** – Análise de fluorescência de raios X típica de um feldspato potássico [21]

SiO <sub>2</sub>	69,6 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 %
CaO	0,2 %
Na <sub>2</sub> O	4,1 %
K <sub>2</sub> O	8,6 %
MgO	0,1 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2 %

**Tabela 5** - Análise de fluorescência de raios X típica de um feldspato sódico [21]

SiO <sub>2</sub>	68,7 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2 %
CaO	0,4 %
Na <sub>2</sub> O	8,6 %
K <sub>2</sub> O	1,0 %
MgO	0,5 %
TiO <sub>2</sub>	0,1 %

Segundo *Motter (2000)*, o feldspato cálcico é muito pouco usado na indústria cerâmica por ser muito refratário. Os mais utilizados são os feldspatos sódicos e potássicos que apresentam comportamento diferente durante a cozedura. Os primeiros têm baixo ponto de fusão, cerca de 1170 °C, a retração e a fusibilidade são muito dependentes da temperatura e produzem fases líquidas de baixa viscosidade, fazendo com que as peças possam deformar ou empenar. Os segundos têm um ponto de fusão mais elevado e fase líquida com maior viscosidade. O feldspato potássico tem um efeito distintivo na fase de transição da caulinite, acelerando a formação da mulite. A fase líquida formada é a mais eficaz para o crescimento das agulhas de mulite. As composições de porcelana com maior teor de feldspato potássico têm mais mulite devido à maior viscosidade das fases amorfas ricas em

potássio, que promovem a nucleação e aumentam a taxa de crescimento dos cristais de mulite. A quantidade de mulite diminui quando aumenta a relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , pois diminui  $\text{K}_2\text{O}$  na fração alcalina [5],[13].

- **Quartzo**

O quartzo pode ser definido como: “um mineral duro cuja dureza na escala de Mohs é 7,0. É frágil e não tem um plano de clivagem porque a sua estrutura é uma cadeia tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  interligados”. A cor é um parâmetro que pode ser usado para classificar as variedades de quartzo natural. A maior parte dos cristais têm aspeto opaco devido às inclusões e fissuras internas, sendo denominado de quartzo leitoso. O quartzo hialino é incolor e possui elevada transparência. As outras variedades de quartzo são a ametista de cor violeta, o quartzo negro ou murion, o quartzo róseo, etc. A Figura 10 apresenta lascas de quartzo natural [27].

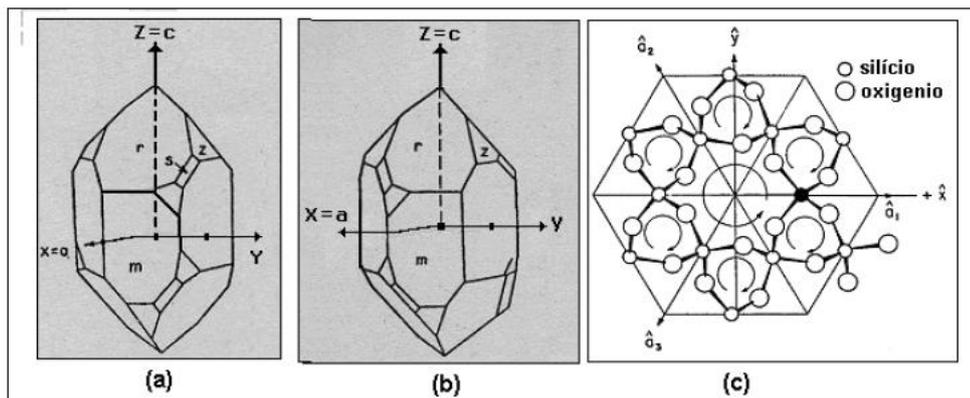


**Figura 10** - lascas de quartzo natural [28]

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), também conhecido como sílica, é muito usado por ter baixo custo, elevada dureza, ser quimicamente estável e relativamente inerte (menor alteração pela ação do calor), além de ter a capacidade de formar vidros. Existe uma variedade de formas minerais nas quais a sílica ocorre, mas a mais importante de todas é o quartzo que pode ser usado como rocha de quartzo, como areia de quartzo e como pedra finamente moída. A estrutura do quartzo é formada pela associação de tetraedros de silício que partilham entre si, na totalidade, os oxigénios de cada vértice e podem apresentar estruturas polimórficas (tridimite e cristobalite). À pressão normal, o quartzo é estável abaixo de  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , a tridimite entre  $870$  e  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  e a cristobalite acima desta temperatura. A temperatura de inversão do quartzo  $\alpha$  (trigonal) a quartzo  $\beta$  (hexagonal) verifica-se a  $573\text{ }^\circ\text{C}$ , à pressão normal. O

conhecimento da temperatura em que ocorrem estas transformações é muito importante no processamento de massas cerâmicas para evitar problemas de estabilidade mecânica das peças conformadas [12],[28].

A Figura 11 apresenta a estrutura do quartzo –  $\alpha$  e a projeção das posições atômicas no plano basal [28].



**Figura 11** – (a) Quartzo- $\alpha$  direito e (b) quartzo -  $\alpha$  esquerdo com eixos ortogonais definidos de acordo com a norma IRE (1949) e (c) projeção das posições atômicas no plano basal (0001) [28]

O quartzo é utilizado nas pastas cerâmicas como carga, reduz a plasticidade e a retração durante a secagem e cozedura e controla a expansão térmica. Também ajuda a controlar a deformação durante a cozedura. A microestrutura final do corpo de porcelana cozido, deverá conter mulite, fase vítrea e partículas de quartzo não dissolvido. Estas fases ajudam a controlar a deformação durante a cozedura. Numa formulação cerâmica com uma elevada quantidade de quartzo de granulometria fina, a quantidade da fase líquida aumentará por maior dissolução do quartzo, prejudicando a formação dos cristais de mulite, levando ao aumento da deformação piropiástica durante a cozedura [29],[30].

O tamanho das partículas de quartzo influenciam na deformação de um corpo cerâmico, durante a cozedura. Se o tamanho das partículas diminui, e a temperatura aumenta, a deformação do corpo cerâmico também aumenta, uma vez que aumenta a quantidade da fase líquida, com aumento da viscosidade. No entanto, o efeito do aumento da viscosidade da fase líquida não é tão eficaz na redução da deformação como as partículas de quartzo residuais, na microestrutura, no final da cozedura. Este

é o inerte mais usado e muito raramente a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), devido ao seu elevado custo [29],[31],[32].

### 1.3. Vidrado

O vidrado tem o aspeto de um filme aplicado sobre um suporte cerâmico para obtenção de um produto com as seguintes propriedades: impermeabilidade, resistência à abrasão, dureza, resistência mecânica, resistência ao ataque químico de ácidos e bases, resistência ao choque térmico, tonalidade etc. A Tabela 6 apresenta a composição química típica de um vidrado para porcelana com uma percentagem de perda ao rubro, cerca de 7,0 % [32],[33].

**Tabela 6-** Composição química típica de um vidrado para porcelana: [33]

$\text{SiO}_2$	72,0 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,0 %
$\text{CaO}$	10,7 %
$\text{K}_2\text{O}$	2,2 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0,32 %
$\text{MgO}$	1,6 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,22 %

Os vidrados podem ser classificados segundo a sua composição em reativos (iridescentes ou metálicos), transparentes, opacos e mates (sedoso ou acetinado). A classificação também pode ser feita em função do seu processo de fabrico em vidrados crus e vidrados fritados. Os primeiros são produzidos, maioritariamente de matérias-primas naturais, sendo os vidrados utilizados na porcelana e sanitários. Os segundos, utilizam fritas na sua composição e são aplicados para temperaturas de cozedura entre 800 e 1200 °C e ciclos de cozedura rápidos [33].

Os métodos de aplicação de vidrados podem ser agrupados em 3 grupos principais: via húmida, via seca e gasosa. O primeiro método consiste em aplicar uma suspensão de vidrado sobre a louça. Este processo é o mais utilizado por ser o mais reprodutível em produção, garantindo uma uniformidade do revestimento aplicado. A aplicação de vidrados por via húmida pode ser feita por técnicas de imersão e pulverização (*spray*). A técnica de imersão é a mais comum, principalmente em peças

cujo tamanho e forma permita a sua manipulação com uma ou duas mãos. Por este motivo, peças de grandes dimensões podem não ser possíveis de vidrar por este método. O sucesso desta técnica de vidragem depende muito da experiência do operador, do tempo de mergulho, da densidade e viscosidade do vidrado que deve ser afinada em função da louça a vidrar, ou seja, se a louça é porosa ou vítrea e do tamanho e forma da peça/louça [33].

Um dos requisitos mais importantes em todos os vidrados é o acordo pasta-vidro, isto é, os vidrados devem estar adaptados ao suporte cerâmico. Este acordo é importante para evitar problemas de fendilhamento ou descasque. O vidrado e o suporte devem ter curvas de expansão térmica semelhantes, para que na zona de arrefecimento das peças durante a cozedura, não haja aparecimento de tensões exageradas entre pasta e vidrado. Os vidrados devem ter um coeficiente de expansão térmica inferior ao do suporte cerâmico para que fique sujeito a forças de compressão em que são mais resistentes. As matérias-primas utilizadas num vidrado podem ser classificadas em função do papel dos óxidos na sua composição em [32],[33]:

- ✓ Formadores de vidro ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ )
- ✓ Estabilizadores da rede ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- ✓ Modificadores de rede ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ )
- ✓ Opacificantes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ )

#### 1.4. Conformação por enchimento tradicional

O processo de enchimento tradicional é também designado na terminologia anglo-saxónica de *slip casting*, e baseia-se na eliminação de parte do líquido de uma suspensão de sólidos (barbotina), a qual contem uma concentração de sólidos entre 60 e 75 %, de um ou mais materiais cerâmicos polidispersos, quando colocada em contato com um molde de material absorvente. Por efeito da sucção capilar (enchimento tradicional) ou da pressão hidrostática (enchimento sob pressão), o líquido escoar-se para o molde e forma-se um depósito de partículas sólidas junto à parede, com uma concentração superior à suspensão que lhe deu origem [2],[21].

Na conformação por enchimento tradicional em formas de gesso (Figura 12), utiliza-se uma suspensão (barbotina) de densidade entre 1700 e 1710 g/l, viscosidade entre 315 e 335 °gall e tixotropia entre 30 e 50 °gall. No caso do enchimento sob

pressão, em moldes de resina porosa (Figura 13), os valores da densidade situam-se entre 1720 e 1730 g/l, a viscosidade entre 200 e 250 °gall e a tixotropia entre 90 e 120 °gall [17].



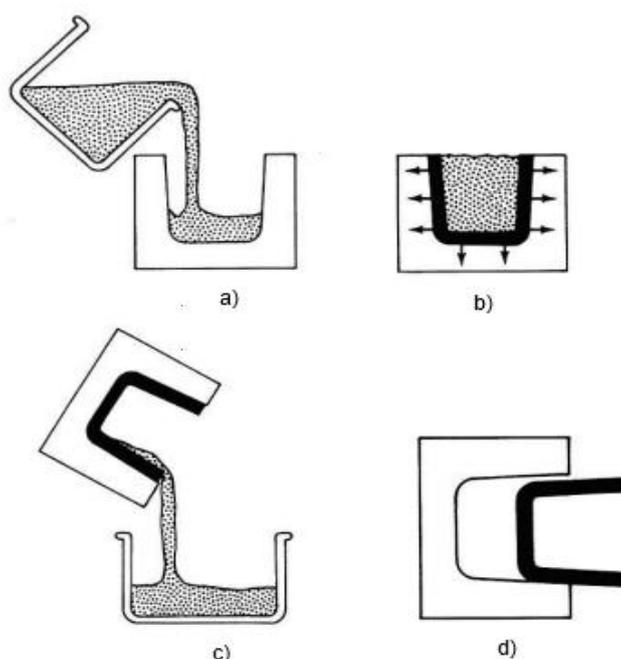
**Figura 12** – Imagem de um molde de gesso cheio com barbotina no processo de conformação de peças de porcelana, por enchimento tradicional



**Figura 13** – Imagem de um molde de resina porosa para conformação de peças de porcelana, por enchimento sob pressão: a) peça no fim do enchimento, pronta para ser desmoldada e b) desmoldagem da peça com auxílio duma ferramenta própria, designada por “aparadeira”

A suspensão ou barbotina, é normalmente obtida a partir das lastras do filtro-prensa (barbotina virgem ou rececionada) e da suspensão de retorno das olarias (retorno ou reciclagem). A relação entre a barbotina de retorno e a barbotina rececionada varia entre 30 e 60 % dependendo do tipo de louça fabricada [2]. Na Vista Alegre esta proporção é cerca de 70 % de barbotina de retorno com 30 % de barbotina rececionada.

As etapas do processo de enchimento tradicional são: - o enchimento do molde de gesso com a barbotina, - formação de parede, - vazamento do excesso de barbotina (peças conformadas a céu aberto), - endurecimento da peça na forma, desmoldagem da peça, - limpeza e fecho do molde e novo enchimento. A Figura 14 apresenta de forma esquemática de algumas dessas etapas [34],[35].



**Figura 14** – Etapas do processo de enchimento tradicional: a) enchimento do molde com barbotina, b) formação de parede pela absorção de água da barbotina, pelo molde, c) vazamento do excesso de barbotina (retorno), d) desmoldagem da peça, do molde [35]

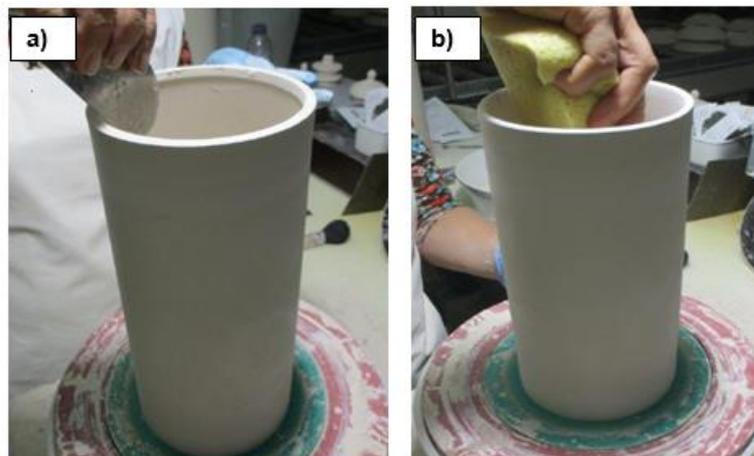
A duração desde o enchimento do molde até ao vazamento do excesso de barbotina, varia com o volume de barbotina e a espessura da parede formada, necessárias para conformar completamente a peça. Para evitar a incorporação de ar durante o enchimento do molde, o caudal da barbotina deve ser controlado, deve ser feito do fundo do molde até ao topo, de modo a evitar a formação de turbilhões e garantir uma subida regular da superfície livre da barbotina, no interior do molde. Ainda nesta fase, para contrariar a formação de texturas inconvenientes resultantes da orientação preferencial das partículas sólidas durante o enchimento, e também durante a fase de formação de parede, os moldes são sujeitos a um movimento de rotação, para a direita e para a esquerda, alternadamente. No vazamento da barbotina, e para garantir o vazamento completo, o molde é invertido e permanece nesta posição até que toda a barbotina tenha escorrido.

A peça durante o tempo que permanece na forma, retrai e afasta-se ligeiramente da parede do molde, perde alguma água retida de modo a aumentar a sua consistência, o que facilita a sua desmoldagem do molde (Figura 15). A duração desta operação depende da complexidade da peça conformada e da sua forma. Em peças de grandes dimensões torna-se necessário recorrer a acessórios de desmoldagem.



**Figura 15** – processo enchimento tradicional: a) peça no interior do molde em gesso, b) a peça já tem a consistência para ser desmoldada, podendo ser retiradas as partes constituintes do molde (tampo, partes laterais e fundo)

A última etapa do processo de enchimento tradicional é o acabamento das peças secas que consiste nas seguintes etapas: (i) retirar a rebarba (linha de barbotina que acompanha a união das partes laterais, tampo e fundo dos moldes de gesso, e que vai aumentando com o seu desgaste), (ii) acabamento da beira / topo da peça, (iii) por fim uniformização da superfície da peça utilizando uma esponja húmida, no caso de peças lisas (sem relevo ou texturas). Se a peça não for lisa não se deve passar a esponja húmida nas zonas de relevo, para não estragar e também porque pode alterar o aspeto final pretendido. A operação de acabamento precede a primeira cozedura, denominada por *chacotagem* (Figura 16).



**Figura 16** – Operação de acabamento numa peça de porcelana seca, conformada por enchimento tradicional: a) retirar as rebarbas e acabamento da beira com lamina, b) acabamento final de toda a superfície da peça, com esponja húmida

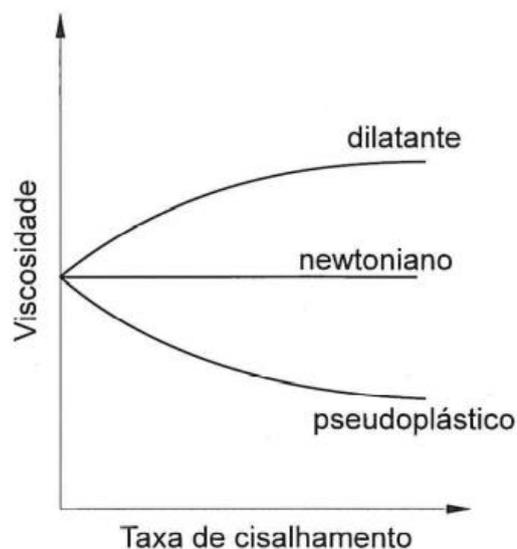
No processo de enchimento tradicional devem ser utilizadas suspensões (barbotinas), de baixa viscosidade mas com uma elevada concentração de sólidos entre 60 e 75 %, em que as partículas se encontram individualizadas (suspensões dispersas), pouco influenciadas pela força da gravidade, permitindo que as suspensões se mantenham estáveis e homogêneas por mais tempo <sup>[21]</sup>.

Os corpos conformados que apresentam maior densidade em seco têm microestrutura homogênea devido a um bom empacotamento de partículas, apresentando assim baixas retrações de secagem e cozedura. A presença de aglomerados levaria à formação de poros que fariam aumentar o tempo de sinterização necessário para a densificação, assim como fariam diminuir as propriedades mecânicas dos corpos sinterizados. A densidade elevada em cru e a microestrutura homogênea, também ajudam a controlar a deformação piropiástica durante a cozedura <sup>[36],[37]</sup>.

Alguns estudos verificaram que durante a formação de parede no molde de gesso, em primeiro lugar são depositadas as partículas mais finas devido à sucção capilar e de seguida as mais grossas e depois finas novamente e assim sucessivamente até que este processo acaba devido à barreira que a parede depositada cria à passagem das partículas e água. A deposição de partículas finas e grossas com rearranjo entre elas permite a formação de empacotamentos densos. As

barbotinas industriais para este tipo de conformação têm uma distribuição de tamanhos alargados, por vezes bimodal [38].

A viscosidade de um fluido pode ser definida como a medida da resistência que ele cria ao escoamento, sendo que o escoamento acontece através do deslizamento relativo entre camadas infinitesimais do fluido. A adição de partículas sólidas ao fluido causará inevitavelmente uma perturbação das linhas de fluxo e como consequência será necessária uma maior quantidade de energia para provocar o escoamento uma vez que a viscosidade aumenta. Com o aumento da viscosidade é necessária uma tensão de corte superior (força aplicada por unidade de área), mantendo -se a mesma velocidade de corte (taxa de deformação do fluido). A Figura 17 apresenta os tipos de comportamentos reológicos verificados no escoamento de fluidos, em função da velocidade de corte aplicada [34],[38],[39].



**Figura 17** – Comportamentos reológicos de fluidos em função da velocidade de corte aplicada [40]

O comportamento não newtoniano verifica-se quando a viscosidade do fluido depende da velocidade de corte, isto é, a viscosidade pode aumentar, diminuir ou variar com a velocidade de corte.

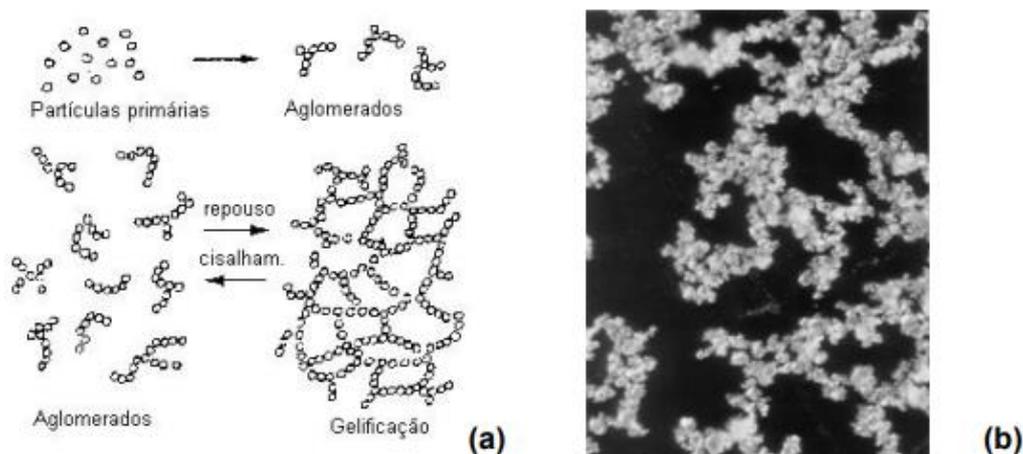
O comportamento newtoniano verifica-se quando a viscosidade é independente da velocidade de corte. Este comportamento é verificado em soluções diluídas, líquidos puros e soluções diluídas preparadas com fluidos newtonianos.

O comportamento pseudoplástico verifica-se quando a viscosidade do fluido diminui com o aumento da velocidade de corte. Este comportamento ocorre em suspensões com materiais argilosos.

O comportamento dilatante verifica-se quando a viscosidade aumenta com o aumento da velocidade de corte. Este comportamento ocorre em suspensões com elevado teor em sólidos e com elevada energia de repulsão entre as partículas.

As suspensões argilosas, quando deixadas em repouso durante algum tempo ficam mais viscosas, parecendo um gel. No entanto após agitação estas suspensões ficam novamente mais fluidas, ou seja, a sua viscosidade diminui. Esta propriedade reversível, de fazer e refazer agregados de partículas dependente do tempo de repouso é designada por tixotropia. A tixotropia acontece preferencialmente em suspensões pseudoplásticas floculadas. Se for aplicada uma taxa de corte constante a esta suspensão, as estruturas gelificadas são destruídas e conseqüentemente a viscosidade diminui. Quando a suspensão fica em repouso, a gelificação retorna e a viscosidade aumenta. A Figura 18 apresenta o processo de gelificação de suspensões [34],[36].

As forças de Van der Waals entre as partículas são as responsáveis pelo aparecimento de aglomerados de partículas [36].

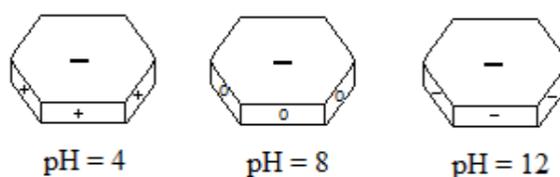


**Figura 18** – Processo de gelificação de suspensões: a) formação dos aglomerados, b) aglomerados de partículas [37].

Suspensões floculadas são normalmente mais viscosas e dificultam o processo de conformação das peças. Por sua vez as suspensões dispersas apresentam baixa viscosidade, permitindo utilizar uma maior concentração de sólidos que fazem reduzir os custos das operações de eliminação da água das suspensões. Nestas suspensões as partículas estão individualizadas e não sedimentam com facilidade mantendo-se assim as suspensões mais homogêneas e estáveis. Como consequência as peças conformadas têm maior densidade em verde e a microestrutura mais homogênea devido ao melhor empacotamento das partículas. Estes fatos baixam a retração das peças após secagem e cozedura [36],[40].

As suspensões cerâmicas com uma elevada concentração de sólidos adquirem uma viscosidade elevada porque estão floculadas sendo necessário desfloculá-las utilizando aditivos, designados por desfloculantes. Estes aditivos aumentam a fluidez das suspensões, a sua estabilidade e evitam a sua sedimentação, através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas. O mecanismo de desfloculação mais utilizado é o da estabilização estérea, em que se recorre à adição de compostos que são adsorvidos pela superfície da partícula, sendo capazes de separar uma partícula da outra [35],[41].

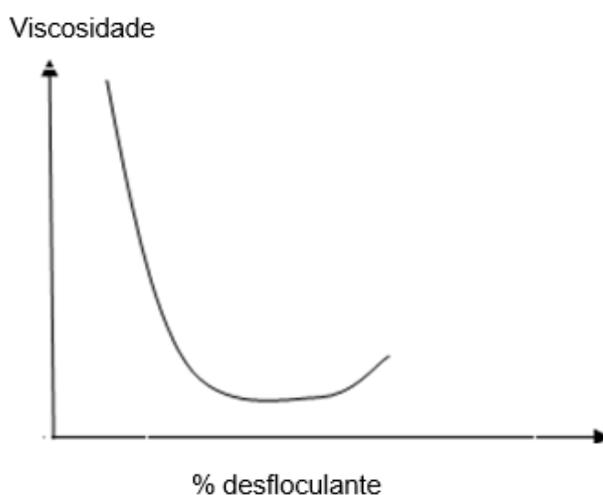
As partículas dos argilominerais têm uma forma lamelar, com duas regiões de comportamento diferente quanto à carga superficial. Na superfície têm carga negativa e nas arestas essa carga é fortemente influenciada pelo pH da suspensão como indicado na Figura 19. Assim, a adição de substâncias que alterem o pH da suspensão, podem levar à sua floclação ou desfloculação. Devem ser adicionadas substâncias que provoquem o pH básico, que favorece a formação de cargas negativas nas arestas das partículas, fazendo com que elas se repelem umas às outras, superando a tendência natural de agregação. Estas substâncias são os desfloculantes [35],[42].



**Figura 19** – forma lamelar dos argilominerais e representação esquemática da carga superficial para diversos valores de pH da suspensão argilosa.

Os desfloculantes mais utilizados na indústria cerâmica são os sais à base de sódio pelo seu baixo custo e eficácia no efeito desfloculante [40].

A determinação da quantidade de desfloculante a usar na suspensão (barbotina), é normalmente feita através da respetiva curva de desfloculação que mede a diminuição da viscosidade pela adição do desfloculante. A Figura 20 mostra um gráfico genérico de uma curva de desfloculação [2],[36].



**Figura 20** – Gráfico genérico representativo de uma curva de desfloculação [37]

No caso de barbotinas para uso em enchimento tradicional em moldes de gesso, não se desflocula até ao mínimo de viscosidade, mas até a um valor ligeiramente superior, ainda no troço descendente da curva de desfloculação. O valor ótimo de desfloculação é aquele em que a suspensão mantém uma certa viscosidade e tixotropia, com as vantagens de homogeneidade da suspensão evitando sedimentação. Para além disso, aumenta a velocidade de formação de parede e melhora a textura do depósito de partículas no molde, facilitando a desmoldagem da peça [2],[37].

Uma suspensão floculada promove a formação de um depósito de partículas na parede do molde de gesso com uma estrutura mais aberta, pouco coesa e muito permeável. Uma suspensão desfloculada, por sua vez, promove a formação de um depósito mais denso, coeso e menos permeável devido ao arranjo face-face ou estrutura “baralho de cartas” das partículas. A velocidade de formação de parede tem como fator principal a permeabilidade do depósito de partículas formado, uma vez

que este controla a velocidade do fluxo de água que passa através do depósito, por capilaridade, para o molde [20].

O aumento da quantidade de argilominerais nas composições das barbotinas, conduz diretamente a um aumento no consumo de desfloculante, enquanto composições com teores acima de 35 % em peso de feldspato ou quartzo tendem a consumir teores decrescentes de desfloculante, podendo este fato ser atribuído à não adsorção dos iões desfloculantes nas superfícies desses materiais. O aumento da percentagem de argila torna a barbotina menos fluida e com tixotropia superior, podendo justificar o aumento do grau de compactação das partículas e conseqüentemente melhorar a densidade aparente em seco, a resistência mecânica da peça em verde e após secagem. No entanto o aumento da percentagem de argila adicionada, não deverá ser elevado no caso de composições utilizadas no enchimento tradicional pois faz baixar a taxa de formação de parede [2],[20],[36],[43].

### **1.5. Secagem**

Todas as peças de porcelana após conformação têm de ser secas para adquirirem resistência mecânica para o seu manuseamento, quer nas operações de acabamento quer para serem submetidas à primeira cozedura, denominada de *chacotagem*, a cerca de 1000 °C, durante 10 – 14 h.

A peça sofre a primeira retração ainda no interior do molde de gesso permitindo a sua desmoldagem. Mas a retração rápida e não uniforme pode originar o desenvolvimento de fissuras nas peças. Assim a secagem é uma fase delicada do ponto de vista industrial pois as peças durante a secagem perdem massa e têm variações dimensionais que podem levar ao aparecimento de tensões mecânicas que podem provocar deformações e/ou fissuras que as inutilizam ou baixam a sua qualidade. Em termos industriais são utilizados secadores ou estufas que têm queimadores para ajuste da temperatura. Para redução dos custos energéticos envolvidos nesta operação, também se reutiliza o ar quente dos fornos de cozedura do chacote e vidro. Normalmente este ar quente é o ar de arrefecimento, do final da cozedura [2].

As peças que têm muitas partes coladas como por exemplo as esculturas, não podem ser colocadas no secador ou estufa após a sua conformação sob o risco de aparecimento de fissuras que inviabilizam a peça. Estas peças têm uma secagem mais lenta, ficando um ou dois dias a secar ao ar e depois é que vão para o secador/estufa (Figura 21).

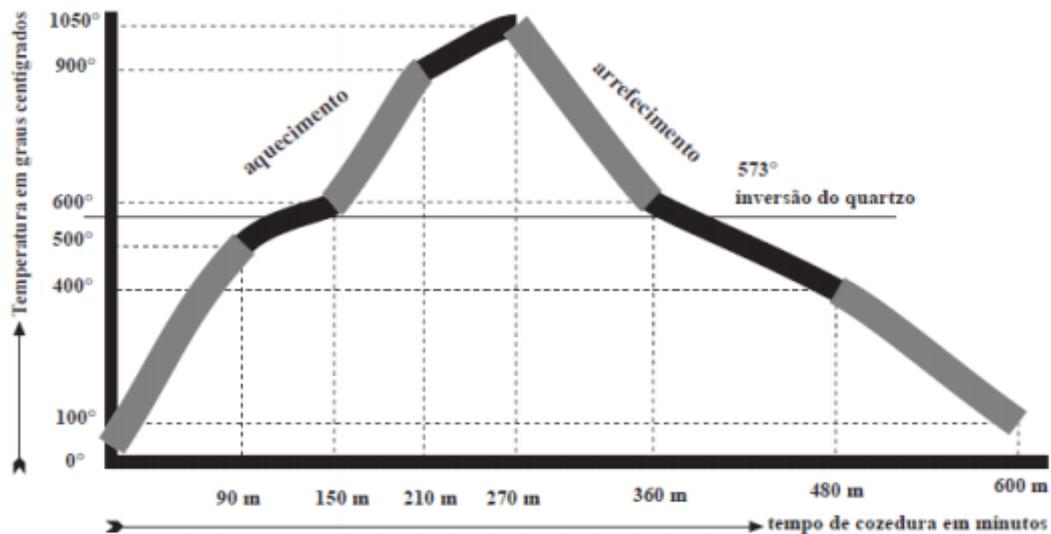


**Figura 21** – peças conformadas por enchimento tradicional a secar na estufa.

## **1.6. Cozedura do chacote**

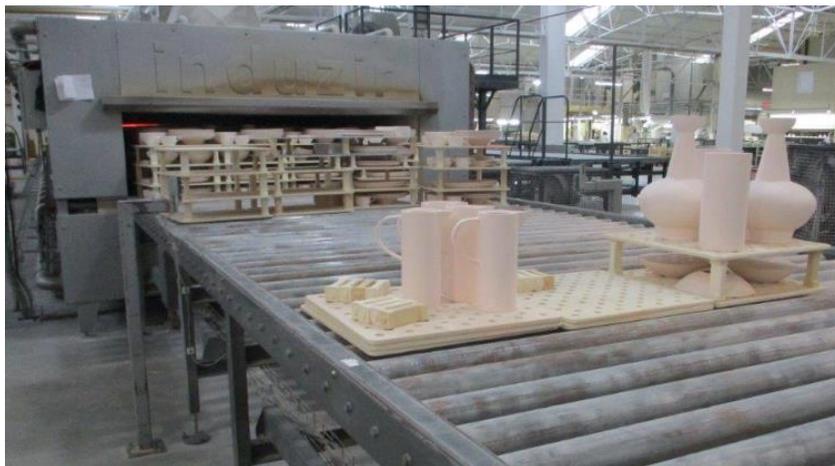
As peças acabadas e secas com teor de humidade  $<2\%$  podem ser sujeitas à primeira cozedura também designada de *chacotagem*, com temperatura máxima cerca de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 10 a 14 h. Na fábrica da Vista Alegre esta cozedura acontece em fornos túnel a gás natural. Esta cozedura promove o aumento da resistência mecânica para que as peças possam ser transportadas, serem manuseadas na operação de aplicação do vidrado e para uniformizar a porosidade de forma a obter uma camada uniforme de vidrado, com cerca de  $200$  a  $300\text{ }\mu\text{m}$  após cozedura final. As peças também podem não ser vidradas e após cozedura final têm a designação de peças em biscuit ou terem os dois tipos de acabamento, biscuit/vidrado na mesma peça.

A primeira cozedura, *chacotagem*, obedece a uma curva de cozedura definida em função do tipo de forno e das reações físicas e químicas do material a cozer. A curva de cozedura é um programa de subida e descida de temperatura em função de um determinado período temporal, cujo exemplo está apresentado na Figura 22, para uma curva de chacote típica de uma porcelana [44].



**Figura 22** – Curva de chacote típica de uma porcelana: o traço grosso identifica os três momentos críticos: entre 500 e 600 °C, 900 e 1050 °C durante o aquecimento e os 600 e 400°C durante o arrefecimento [44].

As peças de porcelana após a primeira cozedura, isto é, chacotadas (Figura 23), adquirem uma coloração normalmente rosa-claro, têm valores de absorção de água entre 20 e 30 % e resistência mecânica cerca de 90 kg/cm<sup>2</sup>.



**Figura 23** – Peças de porcelana chacotadas, adquirem coloração rosa-claro, à saída do forno de chacote, com temperatura máxima de cozedura, cerca de 1000 °C e ciclo de cozedura entre 10-14 h

## 1.7. Vidragem

A maior parte das peças vidradas são primeiramente chacotadas, a temperatura mais baixa, e depois voltam novamente ao forno, após a aplicação do vidrado, a uma temperatura superior. Este processo é denominado *bicozedura* e é muito usado nas pastas de porcelana. Quando as peças são vidradas em seco (sem serem chacotadas) ou sem vidrado, e depois cozidas, o processo chama-se *monocozedura*.

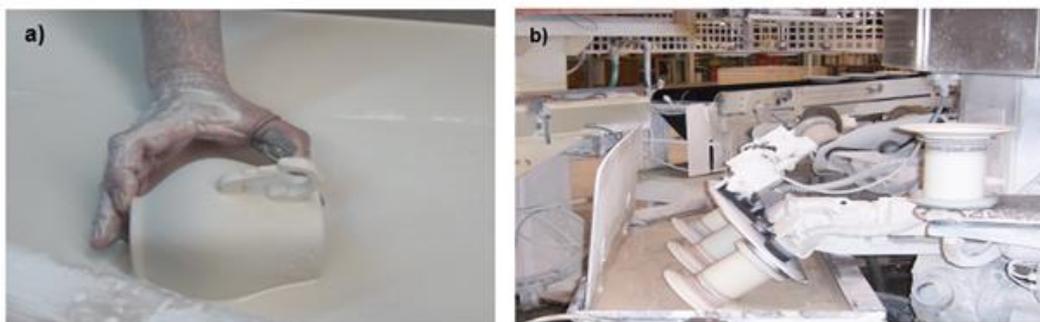
A vidragem é a operação em que as peças são cobertas com uma suspensão de vidrado colorido ou transparente. Após cozedura a alta temperatura, no caso da porcelana, a camada de vidrado confere às peças brilho, uma superfície macia ao tato e de fácil limpeza, resistência química, resistência à abrasão e impermeabilidade [12].

O vidrado entra em fusão com a cozedura pelo que as peças não podem estar encostadas umas às outras e também devem estar distanciadas das paredes do forno, pelo menos, 2 cm. As peças após vidragem devem ser limpas na zona onde irão ser colocadas nas placas ou suportes para cozer, ou seja, se forem colocadas sobre a base esta tem de ser limpa com auxílio duma esponja húmida, ou na beira da peça se esta for cozida invertida (caso de chávenas, canecas, tigelas etc). Existem peças que pela sua forma e para garantir o encaixe entre tampa e fundo, deverão cozer encaixadas após vidragem. Nesta situação é retirado o vidrado nas zonas de contacto e colocada alumina para garantir que não colam após cozedura [44].

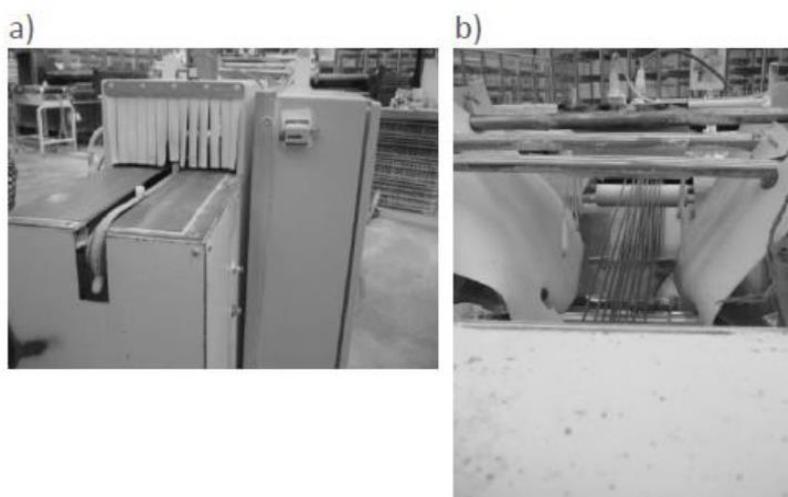
Antes da operação de vidragem as peças devem ser limpas de pó e poeiras, para garantir uma boa aderência do vidrado. A limpeza pode ser feita com auxílio de ar comprimido, esponjas humedecidas ou escovas [12],[32].

Na vidragem por imersão ou mergulho, a peça chacotada é imersa na suspensão do vidrado, com controlo da densidade e viscosidade por forma a garantir a aplicação de uma camada uniforme e homogénea de vidrado na superfície da peça, por absorção do chacote que é poroso. Os valores da densidade situam-se entre 1300 e 1400 g/l e a viscosidade entre 40 e 50 seg (tempo de escorrimento na taça Ford nº 2, orifício 2mm) [12].

A Figura 24 mostra peças a serem vidradas por mergulho manualmente e em automático, enquanto a Figura 25 mostra a vidragem automática de chávenas, utilizando a técnica de cortina e esguicho.



**Figura 24** - imagens de peças a serem vidradas: a) peça vidrada manualmente por imersão e b) peças vidradas automaticamente por imersão

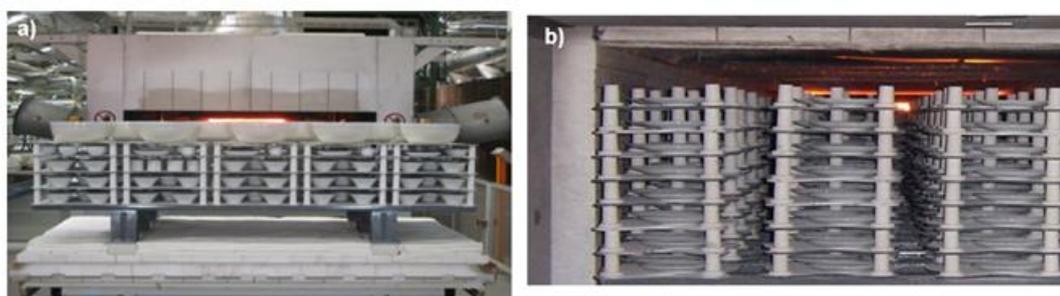


**Figura 25** - imagens da vidragem automática de chávenas: a) tapete para colocação das chávenas, b) vidragem pela técnica de cortina e esguicho

Na vidragem por pulverização ou pistola, a suspensão do vidrado é pulverizada sobre a peça em rotação. A espessura da camada de vidrado depende: (i) do caudal de vidrado na pistola, (ii) da densidade e viscosidade, (iii) percentagem absorção água do chacote, (iv) velocidade de rotação da peça. A espessura da camada de vidrado sobre a peça deverá ser uniforme e homogênea, pelo que o vidrado deverá ter as características indicadas para esta técnica de vidragem [12].

### 1.8. Cozedura final (ou do vidrado)

A cozedura de um corpo cerâmico é um tratamento térmico que aumenta a sua resistência mecânica, dureza permitindo a sua utilização. Na cozedura da porcelana utilizam-se normalmente dois ciclos de cozedura, denominado bicozedura, em que o primeiro ciclo de cozedura tem uma temperatura máxima cerca de 1000 °C, entre 10 e 14 h e o segundo ciclo de cozedura ou cozedura do vidrado, a cerca de 1400 °C em cozedura rápida, *fast-firing*, cerca de 7 h. Quando a cozedura se faz diretamente da peça seca para a peça final é chamada de monocozedura. Nesta fase as peças chacotadas, peças secas ou vidradas são submetidas à temperatura máxima de cerca de 1400 °C em atmosfera redutora. A Figura 26 mostra peças vidradas a entrarem no forno, bem como peças já cozidas.



**Figura 26** - cozedura final da porcelana à temperatura máxima de cerca de 1400 °C e ciclo de cozedura entre 5 – 7 h: a) - peças ocas à saída do forno, b) - pratos e pires á entrada do forno

As reações que ocorrem durante a cozedura, abaixo dos 1000 °C estão relacionadas principalmente com as reações ao nível das matérias-primas para as peças secas, já que as peças chacotadas/vidradas já sofreram uma cozedura. As reações físico-químicas que ocorrem com a temperatura, durante a cozedura de uma porcelana típica, são as descritas abaixo na Tabela 7 [20],[45].

**Tabela 7** – Resumo reações físico-químicas que ocorrem durante a cozedura de uma porcelana

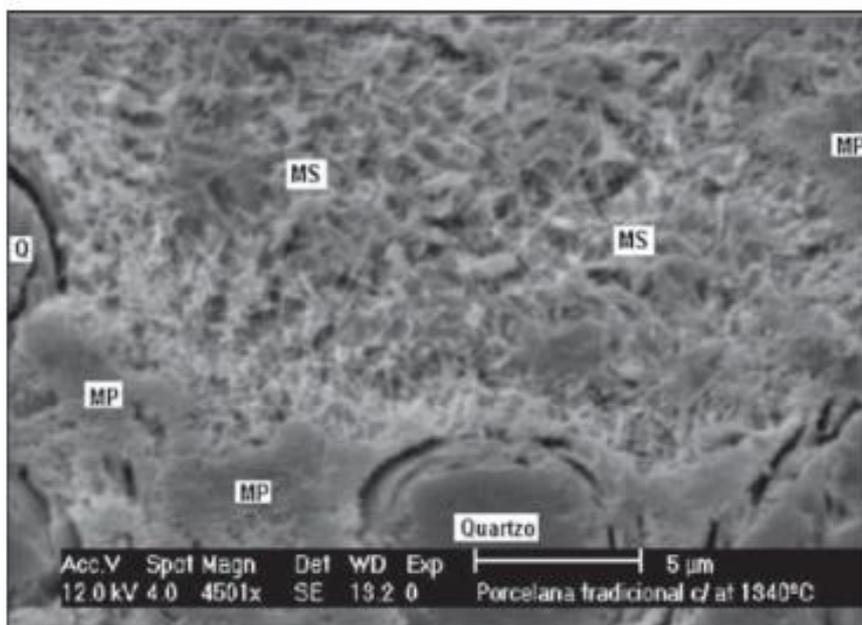
<b>Temperatura</b>	<b>Reações físicas - químicas</b>
<200 °C	Eliminação da água adsorvida à superfície das partículas dos argilominerais;
200 -400 °C	Oxidação e eliminação de matéria orgânica com libertação de gases carbónicos
500 – 600 °C	Conversão da caulinite em metacaulinite por perda da água estrutural;
573 °C	O quartzo- $\alpha$ é convertido no seu polimorfo quartzo- $\beta$ , mais estável a altas temperaturas, com aumento de volume
700 - 950 °C	Decomposição dos carbonatos e sulfuretos
985 °C	Formação da primeira fase líquida, temperatura eutética da mistura feldspato potássico e quartzo. Esta fase líquida que se formou, ainda em pequena quantidade reage com a sílica eliminada da metacaulinite. Da restante alumina e sílica da metacaulinite forma-se a mulite primária com cristais lamelares muito pequenos e que aparecem agregados no local onde estava a caulinite
Até 1150 °C	Aumento da fase líquida e formação de mulite primária ( $2Al_2O_3:1SiO_2$ ).
1200 °C	Formação da mulite secundária ( $3Al_2O_3:2SiO_2$ ) pela reação das partículas dos argilominerais com a fase líquida formada pelo feldspato Até esta temperatura a fase quartzo permanece inalterável. Próximo de 1200 °C inicia-se a sua dissolução na fase vítrea.
>1300 °C	Se a quantidade de quartzo for suficiente para saturar a fase vítrea, a sua dissolução acaba e forma-se a cristobalite Normalmente isto não acontece e no final da cozedura a porcelana é constituída por fase vítrea, cristais de mulite e partículas de quartzo não dissolvido.

Até cerca de 1000 °C não ocorrem transformações de fase significativas pelo que a densificação e a retração do corpo cerâmico ainda são baixas. A partir dessa temperatura até à temperatura máxima ocorre um aumento da fase líquida que faz aumentar a densificação. Algumas partículas de quartzo são dissolvidas na fase líquida enquanto outras se mantêm sem se dissolverem (partículas residuais), também se formam cristais de mulite primária e de mulite secundária, que afetam o comportamento pirolástico durante a cozedura [46].

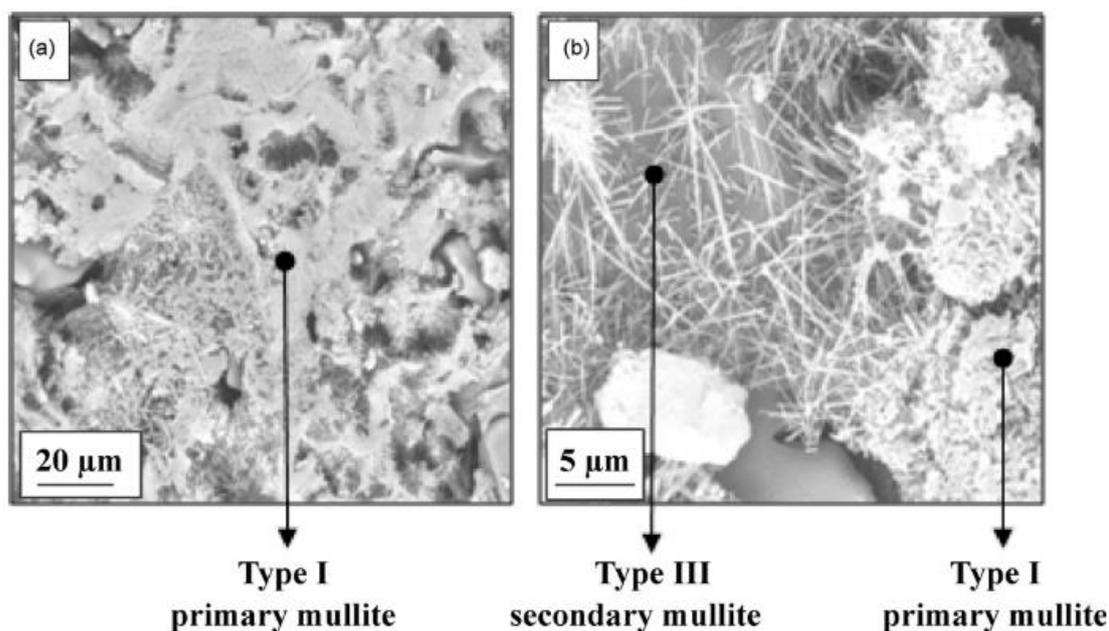
Um corpo de porcelana completamente vitrificado contém mais de 60 % de fase vítrea. Esta fase a altas temperaturas é responsável por deformações indesejáveis da porcelana. A microestrutura complexa deste tipo de produtos, torna difícil o controle do comportamento pirolástico, a altas temperaturas [5],[45].

A microestrutura de um corpo cerâmico de porcelana influencia as suas propriedades finais tais como a densidade aparente em cozido, porosidade, absorção de água, resistência mecânica, deformação, transparência e cor. A sua microestrutura típica consiste numa matriz vítrea que contém mulite, partículas de quartzo dispersas e/ou parcialmente dissolvidas e fase vítrea (Figura 27). A mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) é considerada a principal fase cristalina na microestrutura da porcelana e que influencia as suas propriedades mecânicas e tem um papel muito importante no controle da deformação durante a cozedura. A mulite forma uma rede tridimensional em todas as direções que fortalece a peça e reduz a deformação pirolástica [47].

A formação da mulite depende principalmente do tipo e teor do caulino na formulação da pasta de porcelana. O teor de mulite está dependente da solubilidade da alumina na fase líquida, enquanto a dissolução do quartzo altera com o ciclo de cozedura e é praticamente insignificante abaixo de 1200 °C. O tipo e quantidade de quartzo utilizado influenciam na quantidade de partículas de quartzo não dissolvido, após cozedura. As partículas de quartzo residuais desempenham um papel muito importante no comportamento do corpo cerâmico, durante a cozedura, uma vez que fazem diminuir a deformação pirolástica. A mulite quando observada no MEV tem a forma de escamas ou agulhas: (i) quando tem a forma de escamas é originada do caulino e chama-se mulite primária (MP), (ii) quando tem a forma de agulhas porque cristaliza a partir do feldspato fundido, chama-se mulite secundária (MS), (Figura 28) [14],[37],[48],[49].



**Figura 27** – imagem MEV: microestrutura de uma amostra cozida a 1340 °C: MP-mulite primária, MS-mulite secundária, Q-quartzo [49]



**Figura 28** – Imagens MEV dum corpo cerâmico cozido entre 1300 e 1400 °C: a) mulite primária a 1300 °C, b) mulite primária e secundária a 1400 °C [48].

O quartzo e o feldspato na cozedura têm comportamentos opostos. O feldspato funde total ou parcialmente a partir de 1000 °C, formando uma fase líquida que acelera a sinterização. O quartzo a essa temperatura não sofre qualquer reação, isto é, mantém-se no estado sólido sem se dissolver na fase vítrea. Este fato também se

deve à temperatura e ciclos de cozedura que existem na indústria. Cada vez mais as indústrias têm ciclos de cozedura tipo “*fast firing*”, fazem com que o quartzo não se dissolva na totalidade na fase líquida. O caulino proporciona o aumento de alumina e sílica, que durante a cozedura favorecem a formação da mulite. Schuller (2004) estudou a influência da temperatura de cozedura, a cerca de 1400 °C e do tamanho de partículas de quartzo na microestrutura de peças de porcelana: 1- se as partículas de quartzo tiverem granulometria grosseira, não se dissolvem na totalidade na fase líquida, pelo que ele não observou dissolução da mulite na fase líquida, mas 2- se o quartzo apresentar granulometria fina, ele observou a dissolução da mulite secundária na fase líquida [18],[37].

Só após a cozedura final, de *grande fogo*, a porcelana adquire as características finais que a definem, nomeadamente: translucidez, brancura, vitrificação total e porosidade praticamente inexistente. A porcelana coze em atmosfera redutora para garantir a sua cor branca. Para que todo o ferro presente nas matérias-primas ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), seja convertido em  $\text{Fe}^{2+}$  é necessária uma concentração de substâncias redutoras na atmosfera (presença de CO). A atmosfera também não deve ser redutora demais, pois a pasta adquire um tom acinzentado devido à formação de ferro metálico. O processo de redução tem as suas regras e deve geralmente iniciar-se aos 1100 °C, não sendo conveniente iniciar o processo a temperatura inferior, já que poderia tornar os vidros cinzentos e negros, tal como as pastas [12],[43].

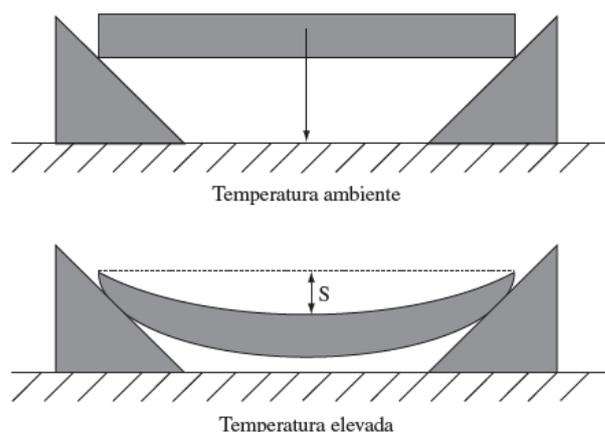
Nos fornos túnel, a mobília de enforma é constituída por placas e prumos de carboneto de silício recristalizado, (SiC). As placas têm uma camada de engobe (suspensão de alumina e caulino), aplicada por *spray* para evitar contaminação das peças com SiC e evitar que as peças cujo frete tenha sido mal limpo, não fiquem coladas pelo vidrado aí existente. Estas depois da cozedura devem ser analisadas e se for necessário, devem ser limpas de resíduos de engobe ou vidro [12].

### **1.9. Deformação piropiástica da porcelana**

A deformação piropiástica é uma distorção da forma cerâmica a temperaturas elevadas e ocorre devido à fase vítrea e à tensão aplicada devido ao peso do produto, durante a cozedura. Este tipo de deformação não deve ser confundido com o empeno que ocorre nas peças durante a cozedura. O empeno é causado pela retração diferencial durante a secagem e cozedura como consequência dos

processos de conformação e pode ocorrer em qualquer direção. A deformação piropiástica por sua vez resulta do arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma grande influência sobre este problema uma vez que pode aumentar ou diminuir a proporção da peça para deformar. A deformação piropiástica engloba uma classe de defeitos associados à maioria dos produtos cerâmicos tradicionais, cujo processo de sinterização ocorre através do desenvolvimento de uma quantidade significativa de fase líquida. Este problema afeta principalmente os produtos caracterizados por uma elevada densificação na qual a sua porosidade aberta é muito baixa ou perto de zero, que é o caso da porcelana dura (*hard porcelain*) [43-45].

Laboratorialmente esta deformação pode ser calculada através do arqueamento dum corpo de prova, também designado por *provet*, como mostrado na Figura 29. A partir do valor da curvatura de flecha ( $S$ ), da espessura da peça ( $h$ ), da distância entre os apoios ( $L$ ), calcula-se o índice de piropiasticidade (IP) [18].



**Figura 29** - Representação da medida laboratorial da deformação piropiástica

Além do método tradicional referido na Figura 29, existe outra metodologia de medição da deformação piropiástica, de uma forma mais precisa, através do flexímetro ótico (Figura 30). Este equipamento mede a deformação que ocorre numa peça durante a cozedura até à deformação final. Foi efetuado um estudo sobre a deformação do grés porcelânico durante a cozedura, utilizando o flexímetro ótico. A necessidade de novos produtos de grandes dimensões e espessuras reduzidas dificultam o controlo da planiidade das peças. É por isso importante, conhecer o comportamento das peças durante a cozedura para se poder definir a formulação das

pastas e as condições de produção. Este estudo mostrou que a maior parte das deformações ocorrem à temperatura máxima e que ciclos de cozedura com tempo de patamar inferiores levam à obtenção de menor deformação pirolástica. Por exemplo: para um corpo cerâmico cozido a 1200 °C, até esta temperatura o corpo tinha sofrido 48 % da deformação final e os restantes 52 % ocorreram durante o patamar à temperatura máxima [50].



**Figura 30** - Imagem de um flexímetro ótico [49]

A deformação pirolástica está relacionada com a viscosidade da fase líquida que se forma durante a cozedura, pelo que quanto maior for a sua quantidade e menor a sua viscosidade, maior será a tendência de deformação. No entanto a formação da fase líquida é importante e necessária para promover o preenchimento dos poros da microestrutura e para a densificação do corpo cerâmico. A viscosidade da fase líquida está diretamente relacionada com a composição e tamanho das partículas. As composições devem ser formuladas para atingir fases líquidas viscosas a temperaturas elevadas, elevada densidade aparente em seco, para não ser necessária tanta quantidade de fase líquida para atingir baixo valor de absorção água e baixo valor do índice de pirolasticidade. A viscosidade da fase líquida não deverá ser baixa ao ponto de causar deformação devido ao efeito gravitacional (gravidade) durante o tempo necessário para a densificação. Neste caso, o tamanho das partículas deverá estar apropriado para fornecer maior tensão superficial do que as tensões da força da gravidade. A fase vítrea formada durante a cozedura deverá ser na quantidade e viscosidade adequadas para promover a densificação do corpo cerâmico, porque em quantidade elevada e com baixa viscosidade promove a deformação pirolástica. As matérias-primas como o quartzo e o feldspato

determinam a quantidade e viscosidade da fase líquida formada na cozedura. O quartzo uma vez dissolvido na fase líquida aumenta a sua viscosidade e tanto mais quanto menor for o seu tamanho de partículas. O uso de feldspato potássico também diminui a razão  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  o que ajuda a aumentar a viscosidade da fase líquida. A viscosidade tem uma relação inversa com a deformação piropiástica, ou seja, quanto maior é a viscosidade mais baixa é a deformação. A temperatura e o tempo de cozedura também influencia na quantidade e viscosidade da fase líquida. Quanto maior for a temperatura e tempo de cozedura, menor será a viscosidade e maior será a quantidade de fase vítrea e conseqüentemente maior será a deformação [6],[29], [49-52].

Foram feitos estudos, alterando o tamanho das partículas do feldspato e do quartzo com o objetivo de promover modificações na composição e viscosidade da fase líquida. As amostras para este estudo foram produzidas por via seca, mas com diferentes origens: a) processo húmido em que as matérias-primas são moídas com água e desfloculante e de seguida a suspensão é atomizada, b) processo seco com trituração das matérias-primas (moagem sem água). Esta é apenas adicionada ao granulado através de equipamentos de micro – granulação que formam granulados esféricos, facilitando a fluidez dos pós. As conclusões do estudo foram [4],[6]:

- ✓ A densidade aparente e a resistência mecânica em seco são superiores nas peças conformadas por via seca, devido à elevada densidade dos grãos formados no processo micro- granulação,
- ✓ A retração na cozedura das peças preparadas por via seca é mais baixa devido à maior compactação dos corpos conformados pois os granulados são mais densos do que os produzidos por atomização,
- ✓ A fase líquida formada durante a cozedura, no processo seco, é mais viscosa devido a pequenas quantidades de quartzo e mulite que levam a um aumento da sílica e alumina na composição da fase líquida a alta temperatura, aumentando a sua viscosidade,
- ✓ A microestrutura das amostras conformadas pelo processo seco, observada pelo SEM (*scanning electron microscopy*) é mais heterogénea com partículas mais grosseiras. Os grãos maiores são retidos após a cozedura e são ligeiramente afetados pela dissolução na fase líquida, resultando num menor índice piropiástico.

A densidade aparente em seco influencia a deformação durante a cozedura. Corpos cerâmicos com baixa densidade em seco (maior quantidade inicial de poros) são menos compactados pelo que têm mais espaços vazios para serem preenchidos, havendo necessidade de maior formação de fase líquida e temperaturas mais elevadas de cozedura. *Escardino et al (2018)*, mostraram que corpos cerâmicos com maior densidade aparente em seco são mais resistentes à deformação pirolástica, pois ajuda a criar uma microestrutura mais homogênea. Este aumento da densidade aparente, pode ser feito alterando a composição de uma porcelana triaxial típica: caulino, quartzo e feldspato, como mostrou o estudo de *Milak et al*, com aumento do teor de caulinite. As partículas de caulinite têm granulometria fina, melhorando o empacotamento das partículas. O efeito da diminuição do tamanho de partículas de quartzo não é tao eficaz pois a interconexão entre elas é mais difícil [6], [18],[50],[51].

Outra forma de melhorar a densidade aparente em seco do corpo cerâmico conformado é através do controle eficaz do tempo de moagem das matérias-primas. Se o tempo de moagem for excessivo, além do aumento dos custos energéticos associados ao aumento desse tempo, a diminuição do tamanho de partículas faz baixar a densidade aparente o que faz aumentar a deformação durante a cozedura. No entanto se o índice pirolástico aumentar mesmo para uma elevada densificação, a requerer menor quantidade de fase líquida isso pode dever-se à baixa viscosidade dessa fase. Além da densidade aparente em seco, *Bresciani e Spinelli* verificaram que é importante manter um certo teor de quartzo após cozedura, que reforça a microestrutura fazendo baixar a deformação [29].

Por outro lado, para se obterem produtos com baixa percentagem de absorção de água, ou seja, valores inferiores <0,5 %, caraterísticos da porcelana (norma BS EN.1217:1998, Método A), a temperatura de cozedura deverá ser elevada para promover o aumento da quantidade da fase líquida, que ajuda na sinterização e densificação do corpo cerâmico, mas aumenta a tendência para a deformação pirolástica. *Sánchez et al (2018)* verificaram que metade da deformação acontece durante o patamar à temperatura máxima e é independente dessa temperatura. Assim, para controlar a deformação durante a cozedura, é preferível subir a temperatura e baixar o tempo de patamar [50].

O formato e o tamanho das fases cristalinas têm efeito no comportamento da deformação pirolástica dos corpos de porcelana. Os cristais de mulite em forma de

agulha, alongados em todas as direções, formam uma rede tridimensional que fortalece a porcelana e reduz a deformação. O feldspato potássico é o formador da fase líquida mais eficaz para o crescimento das agulhas de mulite. Este tem um efeito muito eficaz na transição da caulinite e acelera a formação da mulite assim como promove maior viscosidade da fase líquida, aprimora a nucleação, aumentando a taxa de crescimento dos cristais de mulite. A proporção de conversão da mulite aumenta, ao aumentar o conteúdo inicial de caulinite. O aumento da caulinite pode ser feito através do aumento do teor de caulino na composição. A  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que existem nos corpos de porcelana podem ser fornecidos pelo feldspato, quartzo ou pelo caulino. Uma maior quantidade de mulite provoca maior viscosidade do sistema e, conseqüentemente, uma redução na deformação pirolástica. A proporção  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 4$  permite produzir corpos grandes e planos com baixa percentagem de absorção de água e baixa deformação pirolástica. A mulite também favorece a resistência mecânica do corpo cerâmico cozido [3],[24].

De acordo com *Restrepo e Dinger*, a elevada viscosidade da fase líquida aumenta a taxa de nucleação e crescimento de cristais secundários de mulite que fortalecem a estrutura do sistema, reduzindo a deformação. Por outro lado, estes autores mostraram que o aumento da quantidade de sílica na fase líquida levou a uma inibição na formação da mulite secundária e conseqüentemente a um aumento na deformação pirolástica. Tanto o quartzo proveniente de adições externas como o quartzo proveniente das próprias matérias-primas é dissolvido na fase líquida durante a cozedura, levando a uma inibição na formação de mulite secundária, responsável por manter a forma da peça. Este aumento da dissolução do quartzo faz aumentar a viscosidade da fase líquida, mas as partículas de quartzo residual são mais eficazes na redução da deformação, na cozedura [3],[6], [50].

A adição de óxidos alcalinoterrosos (geralmente através da utilização da calcite, magnesite, talco, dolomite, etc.) às composições servem para melhorar a eficiência na cozedura e poder diminuir a temperatura máxima de sinterização. A magnesite diminui a temperatura máxima e aumenta ligeiramente a deformação. O talco é uma boa alternativa à magnesite. O efeito da calcite só é verificado para adições elevadas e pode resultar no desenvolvimento de fases cristalinas que causam o atraso da vitrificação. A dolomite provoca o aumento da deformação pirolástica pelo que não é muito utilizada. No estudo onde foi efetuada a adição de óxido de cálcio e magnésio a uma composição de grés porcelânico, estes promoveram a diminuição da viscosidade

da fase líquida formada, o que é favorável para a densificação e conseqüentemente obter um valor baixo de absorção de água. No entanto não é favorável para o controle da deformação durante a cozedura, até pode aumentá-la <sup>[29].[52]</sup>.

Não foram encontrados estudos que relacionem o vidrado aplicado nas peças, com a deformação piropiástica.

### 2. Procedimento experimental

O trabalho experimental dividiu-se em 5 partes principais. Inicialmente caracterizou-se a barbotina padrão com maior expressão de utilização na Vista Alegre, para o processo de enchimento tradicional e as matérias-primas (caulino e argila) que foram selecionadas para preparar as novas formulações. Estas novas formulações foram preparadas partindo da barbotina padrão VA com adição de diferentes quantidades de caulino ou argila. Posteriormente, com essas barbotinas foram fabricados provetes por enchimento em moldes de gesso. Os provetes foram cozidos em diferentes condições de cozedura e feita a avaliação das suas propriedades, nomeadamente o índice de piroplasticidade, densidade aparente e percentagem de absorção de água.

A formulação da barbotina que apresentou os melhores resultados para o índice de piroplasticidade e % absorção de água, variando uma das matérias-primas, foi posteriormente caracterizada nas propriedades de retração, resistência mecânica e perda ao rubro.

#### 2.1. Caracterização da barbotina padrão VA e das matérias-primas selecionadas para variação da composição da barbotina

A Vista Alegre utiliza dois tipos de barbotina para o processo de enchimento em moldes de gesso: (i) barbotina com retorno e (ii) barbotina sem retorno, isto é, barbotina rececionada (fornecida pela empresa Mota soluções cerâmicas, S.A). Aproximadamente 90% da produção de peças da VA é feita com a barbotina com retorno e os restantes 10% com barbotina sem retorno para fabrico de pequenas séries como por exemplo esculturas. A barbotina com retorno tem cerca de 30% de barbotina rececionada e 70 % de retorno. O retorno é a barbotina excedente após o enchimento do molde de gesso e da peça ter atingido a espessura pretendida. Na barbotina com retorno o acerto reológico é feito com adição de desfloculante para ajustar a viscosidade e adição de água para acerto da densidade. Na barbotina sem retorno (rececionada) é feito o acerto da densidade com água.

No âmbito deste estudo foi selecionada a barbotina com retorno, (CR) como a barbotina padrão, denominada ao longo do trabalho de B-CR e também para

preparação das novas formulações de barbotinas por ter maior expressão de utilização na fábrica Vista Alegre. As matérias-primas selecionadas neste trabalho para estudar o efeito da variação da composição da barbotina no índice de piroplasticidade, foram uma argila e um caulino, gentilmente fornecidas pela empresa Mota Il soluções cerâmicas, S.A e são específicas para utilização em pasta branca. Esta seleção teve por base as propriedades que estas matérias-primas conferem à porcelana, nomeadamente os argilominerais que funcionam como fontes de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  promovendo a formação de mulite durante a cozedura. Como já mencionado na introdução deste trabalho, a produção de mulite reforça a microestrutura ajudando a suportar grande parte da deformação, fazendo baixar o índice de piroplasticidade.

A barbotina padrão VA e as barbotinas das novas composições, foram caracterizadas através de: (i) fluorescência de raios X, (FRX), (Oxford instruments, X-Supreme 8000, China), (ii) análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica, (ATG), (Netzsch, STA449C-Jupiter, Alemanha), (iii) distribuição de tamanho partículas ou distribuição granulométrica, (DTP), (Malvern, Master sizer 3000E, UK) e (iv) taxa de formação de parede. As duas matérias-primas usadas nas novas composições, também foram caracterizadas por análise de fluorescência de raios X, (FRX) e distribuição de tamanho de partículas, (DTP)

## **2.2. Preparação e caracterização das barbotinas**

Como já mencionado a Vista Alegre utiliza a barbotina com retorno para a produção de peças por enchimento em moldes de gesso: 30 % barbotina rececionada e 70 % de barbotina de retorno, denominada ao longo do trabalho de B-CR, com uma densidade entre 1700 e 1710 g/l. Esta barbotina foi caracterizada através da medição da sua densidade, viscosidade e tixotropia. A viscosidade foi avaliada com auxílio da taça Ford nº 4 e com o viscosímetro Gallenkamp. Com o mesmo viscosímetro também foi verificada a tixotropia. A densidade foi verificada com o picnómetro.

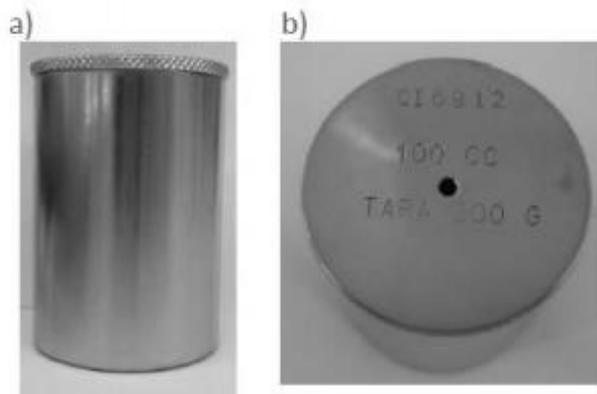
No sentido de avaliar o efeito da variação da composição nas propriedades da barbotina e das características finais das peças cozidas, foram preparadas três composições diferentes, adicionando à barbotina padrão B-CR, 5 wt% ou 10 wt% de caulino, respetivamente denominadas ao longo deste trabalho de B-CR-5C e B-CR-10C, ou 5 wt% de argila, B-CR-5A (calculado com base nos sólidos totais da barbotina padrão, B-CR). Para a preparação destas barbotinas com adição de caulino

ou argila, as matérias-primas primeiro foram secas em estufa a 100 °C durante 24 h e depois desagregadas num almofariz com auxílio de um pilão. A seguir foram passadas ao peneiro de 710 µm (25 mesh). A adição da respetiva matéria-prima foi feita em peso a partir da percentagem definida, à barbotina padrão, B-CR. Em primeiro lugar foi efetuado o acerto da densidade com água até ficar no valor próximo da barbotina padrão. A seguir foi adicionado desfloculante, ácido policarboxílico, para acerto da viscosidade para valores próximos da barbotina B-CR, utilizando a taça Ford nº4. Também foram medidas a viscosidade e a tixotropia no viscosímetro Gallenkamp de todas as composições estudadas. A Tabela 8 apresenta a referência das diferentes barbotinas, respetiva composição, matérias-primas adicionadas à barbotina padrão VA e as densidades de todas as barbotinas que foram utilizadas neste trabalho para o enchimento de provetes para avaliação do índice de piroplasticidade.

**Tabela 8** - Composição das barbotinas, matérias-primas e densidade das barbotinas utilizadas para enchimento dos provetes em moldes de gesso

<b>Ref<sup>a</sup> Barbotinas</b>	<b>Barbotina</b>	<b>Matéria-prima Adicionada Caulino ou argila</b>	<b>Densidade g/l</b>
<b>B-CR</b>	30 % Barbotina rececionada + 70 % retorno	0 %	1700
<b>B-CR-5C</b>	30 % Barbotina rececionada + 70 % retorno	5 % Caulino	1695
<b>B-CR-5A</b>	30 % Barbotina rececionada + 70 % retorno	5 % Argila	1695
<b>B-CR-10C</b>	30 % Barbotina rececionada + 70 % retorno	10 % Caulino	1685

A determinação da densidade das barbotinas foi efetuada utilizando o picnómetro em aço inox de 100 ml tarado na balança. Após agitação da barbotina, enche-se o picnómetro, coloca-se a tampa e deixa-se sair a barbotina excedente. De seguida pesa-se o picnómetro cheio, depois de lavado exteriormente com água corrente e seco e verifica-se o valor da densidade da barbotina. A Figura 31 apresenta imagens do picnómetro utilizado para medir a densidade das barbotinas.



**Figura 31** - Picnómetro aço inox: a) visão frontal, b) visão de topo

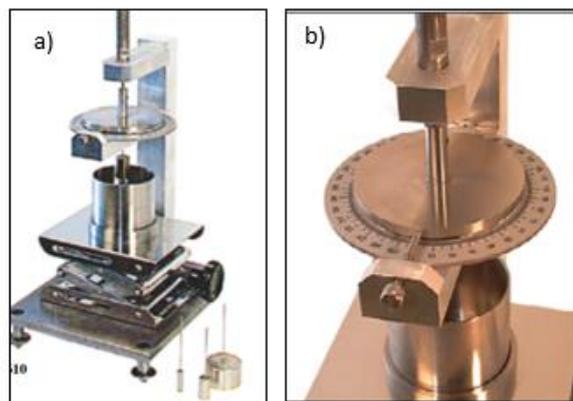
A determinação da viscosidade das barbotinas foi feita utilizando a taça Ford nº 4, (diâmetro do orifício de 4 mm), que consiste em medir o tempo que a barbotina demora a escoar através do orifício existente no fundo do equipamento, para um volume constante, determinado pelo tamanho da própria taça. Primeiro fecha-se o orifício com o dedo e de seguida enche-se com a barbotina até ao do topo da taça, deixando transbordar. O tempo é medido com cronómetro e tem início quando o dedo é retirado do orifício. Observa-se um fio de fluido a escoar e o tempo termina à primeira interrupção do fio de fluido. Esse tempo medido em segundos pode ser considerado uma medida indireta da viscosidade, em que um menor tempo de escoamento corresponde a menor viscosidade. A Figura 32 mostra a taça Ford nº 4 para medição da viscosidade de uma barbotina.



**Figura 32** - Taça Ford nº4 utilizada na medição da viscosidade em segundos

A determinação da viscosidade também foi medida com viscosímetro Gallenkamp, assim como a tixotropia das barbotinas estudadas. Primeiro verificou-se se o equipamento estava nivelado a zero. Depois encheu-se a taça do viscosímetro com a

barbotina e após ser colocada no lugar foi feita a leitura da viscosidade, (G0). A seguir recolou-se o viscosímetro a zero. A barbotina esteve na taça durante 1 min, tempo medido com cronómetro, e procedeu-se a nova leitura, (G1). A Figura 33 apresenta imagens do viscosímetro Gallenkamp.



**Figura 33** - Viscosímetro Gallenkamp: a) visão total do aparelho, b) visão pormenor

O valor da tixotropia calcula-se pela expressão:  
$$TIX = G0 - G1 \quad (1)$$

Sendo:

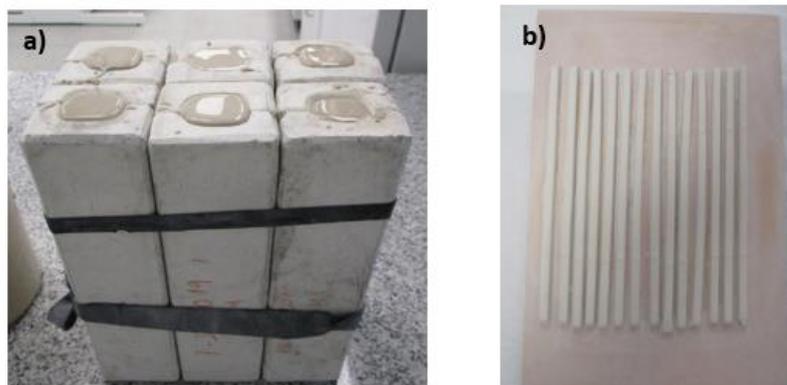
G0 – viscosidade inicial

G1 – viscosidade após 1min em repouso

No âmbito deste estudo foi feita a distribuição granulométrica das várias barbotinas no equipamento Malvern, Master sizer 3000E, UK e determinada a taxa de formação de parede.

### **2.3. Preparação dos provetes por enchimento tradicional em moldes de gesso**

Os provetes foram fabricados com as barbotinas referidas na Tabela 8, por enchimento em moldes de gesso que a Vista Alegre utiliza para realizar o teste de avaliação do índice de piroplasticidade, para que os valores possam ser comparáveis. Prepararam-se 10 provetes de cada composição com a forma de um paralelepípedo. Após a desmoldagem dos provetes do molde de gesso, estes foram colocados num azulejo (superfície plana que garanta que estes não deformem durante a secagem), a secar ao ar durante 24 h e a seguir foram colocados em estufa a 100 °C, durante 24 h. Na Figura 34 pode ver-se o enchimento dos moldes de gesso e os provetes a secar num azulejo.



**Figura 34** - a) enchimento dos moldes de gesso com barbotina; b) provetes a secar no azulejo

Os provetes depois de secos foram cortados e lixados na lixa P60, até terem o comprimento de 10 cm, medido com paquímetro. De seguida os provetes foram colocados em suportes refratários para serem cozidos nas diferentes condições de cozedura, para posterior medição do índice de piroplasticidade. Esses provetes foram também utilizados para a determinação da percentagem de absorção de água (% AA). Para a determinação da densidade aparente em cru, foram feitas pastilhas redondas, diâmetro 4 cm e espessura 0,5 cm, por enchimento em molde de gesso e daí foram retirados 5 provetes. Os provetes foram secos com os mesmos procedimentos referidos para os provetes paralelepípedicos.

Com a barbotina que apresentou melhores resultados no índice de piroplasticidade e % de absorção água, B-CR-10C, foram fabricados provetes por enchimento em moldes de gesso, cilíndricos (10 provetes), para caracterização das seguintes propriedades: (i) retração verde-seco, (ii) retração seco-cozido, (iii) retração total, (iv) resistência mecânica em cru e cozido e (v) perda ao rubro.

## **2.4. Cozedura dos provetes**

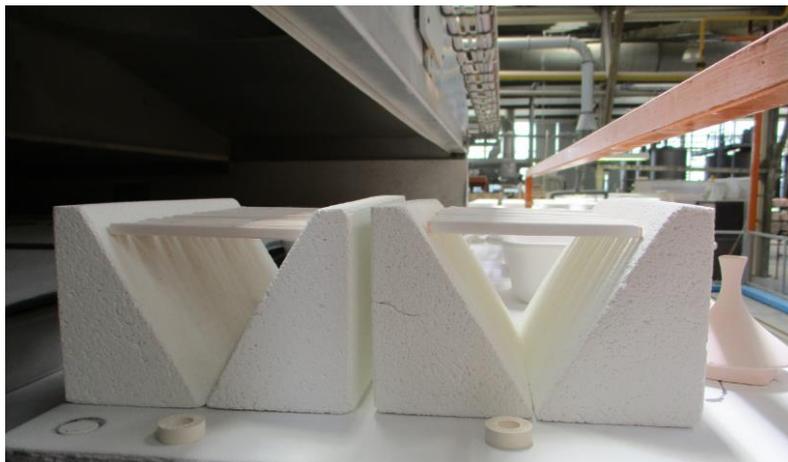
Os provetes foram cozidos nas condições de cozedura industrial da Vista Alegre e em condições de cozedura em laboratório da Universidade de Aveiro (Forno Termolab, fornos elétricos Lda, Portugal), para avaliação das seguintes propriedades: (i) índice de piroplasticidade, (ii) % de absorção de água (porosidade aberta), (iii) densidade aparente após cozedura, (iv) microestrutura (MEV) e (v) análise de difração de raios x, DRX, (Karlsruhe, Bruker D8 Advance Da Vinci, Alemanha).

De forma a avaliar a influência do ciclo de cozedura, monocozedura ou bicozedura, bem como o efeito do vidrado no índice de piroplasticidade da porcelana, selecionaram-se os provetes obtidos com a barbotina padrão VA, B-CR, que foram cozidos em condições industriais VA da seguinte forma: (i) monocozedura com provetes sem vidrado, (ii) bicozedura com provetes sem vidrado e (iii) bicozedura com provetes vidrados. A preparação dos provetes vidrados foi feita mergulhando os provetes chacoitados (temperatura máxima de cozedura cerca de 1000 °C e com ciclo de cozedura, cerca de 10 h), no vidrado e posteriormente foi retirado o vidrado das extremidades, passando numa esponja húmida, para não colarem ao suporte refratário durante a cozedura. A Figura 35 mostra as etapas de preparação dos provetes vidrados antes da sua colocação nos suportes refratários.



**Figura 35** - preparação dos provetes vidrados antes da cozedura: 1- provetes após terem sido mergulhados no vidrado, 2- operação de retirar o vidrado das extremidades do provete; 3- provetes prontos para cozedura, 4- provetes colocados no suporte refratário.

Os provetes foram colocados em suportes refratários, sempre os mesmos em todas as cozeduras industriais VA, acompanhados com anel de medição da temperatura de anel. Os provetes foram sempre colocados na mesma posição da vagona, designada como posição padrão. A Figura 36 mostra os provetes colocados nos suportes refratários na posição padrão da cozedura industrial VA.



**Figura 36** - provetes colocados nos suportes refratários, na posição padrão da cozedura industrial VA, com anel para medição da temperatura de anel.

Nos estudos efetuados verificou-se que os provetes obtidos da barbotina padrão VA, B-CR, preparados sem vidro, em condições de monocozedura nos fornos industriais VA, apresentaram o menor valor de índice de piroplasticidade, (IP) e por essa razão, para o trabalho posterior, foi selecionada a condição de monocozedura sem vidro.

Assim, o estudo prosseguiu com a avaliação do efeito da temperatura de sinterização no índice de piroplasticidade. Para tal, foi usado um forno laboratorial da UA, tendo-se estudado 3 temperaturas de cozedura máximas diferentes, 1340, 1320 e 1300 °C e duas velocidades de aquecimento, 2 °/min e 4 °/min, para o mesmo patamar de 5 min. Face aos resultados obtidos para o índice de piroplasticidade e % de absorção de água, ficou selecionada a temperatura de 1340 °C, velocidade de aquecimento 4 °/min para a cozedura dos provetes das diferentes composições B-CR-5C, B-CR-5A e B-CR-10C e da barbotina padrão VA, B-CR, em monocozedura. A título de comparação os provetes com estas composições foram também cozidos nas condições industriais VA, monocozedura sem vidro. A Figura 37 mostra os provetes colocados nos suportes refratários (sempre os mesmos e usados também nas condições industriais VA), no interior do forno laboratorial UA com anel de medição de temperatura.



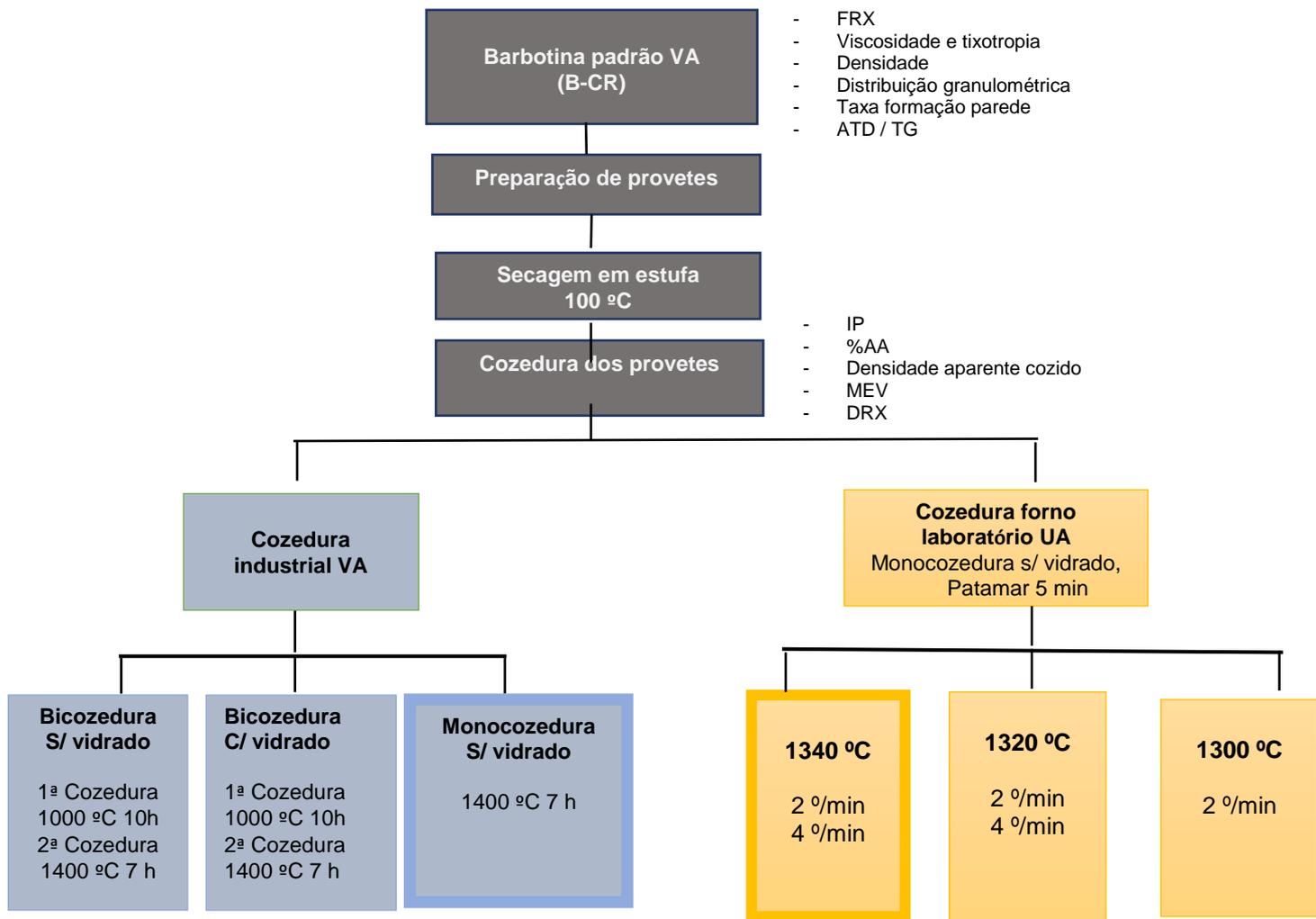
**Figura 37** - provetes colocados nos suportes refratários no interior do forno laboratorial UA com anel de medição de temperatura.

A Tabela 9 resume as condições de cozedura efetuadas, quer nas condições industriais VA quer no forno laboratorial UA, dos provetes obtidos com as diferentes barbotinas referidas na Tabela 8, com referência às temperaturas pretendidas e não às temperaturas de anel.

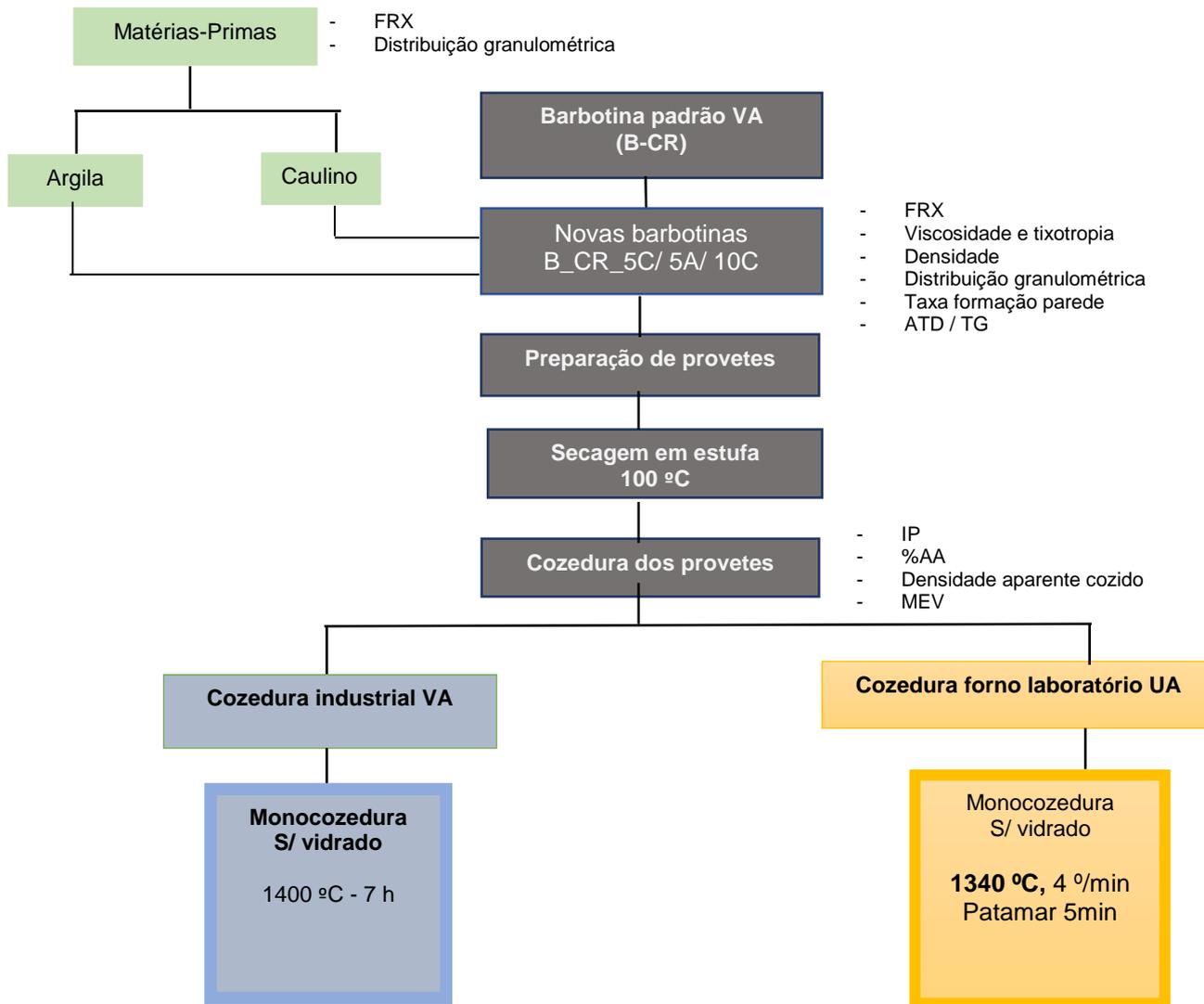
**Tabela 9** - Resumo das condições de cozedura efetuadas neste estudo, com referência às temperaturas máximas pretendidas de cozedura.

Ref <sup>a</sup> Barbotinas	Cozedura industrial VA			Cozedura laboratorial UA monocozedura, 5min patamar				
	Monocozedura Sem vidrado 1400 °C 7h	Bicozedura Sem vidrado 1000 °C -10h 1400 °C -7h	Bicozedura Com vidrado 1000 °C-10h 1400 °C -7h	1340°C 2°/min	1320°C 2°/min	1300°C 2°/min	1340°C 4°/min	1320°C 4°/min
<b>B- CR</b>	X	X	X	X	X	X	X	X
<b>B-CR-5C</b>	X	-	-	-	-	-	X	-
<b>B-CR-5A</b>	X	-	-	-	-	-	X	-
<b>B-CR-10C</b>	X	-	-	-	-	-	X	-

Para mais rápida compreensão do procedimento experimental utilizado neste estudo, apresentam-se dois fluxogramas, representados nas Figuras 38 e 39.



**Figura 38** – Fluxograma 1 para a barbotina padrão VA (B-CR)



**Figura 39** - Fluxograma 2 para as novas barbotinas: B-CR-5C, B-CR-5A e B-CR-10C

## 2.5. Caracterização dos provetes

Os provetes foram caracterizados através do índice de piroplasticidade, % de absorção de água, densidade aparente em cru e cozido, microestrutura, DRX, retração e resistência mecânica em cru e cozido.

### 2.5.1. Método para determinação do índice de piroplasticidade (IP)

A determinação do índice de piroplasticidade foi feito de acordo com o método interno VA. São fabricados provetes com barbotina em moldes de gesso de secção quadrada com mais de 10 cm de comprimento e aproximadamente 7 mm de lado. Neste estudo foram conformados 10 provetes de cada barbotina para obtenção da média e o respetivo desvio padrão.

Os provetes são colocados suspensos num suporte refratário que é obtido juntando 2 blocos de secção triangular distanciados entre si 10 cm. Após cozedura dos provetes, contorna-se a parte de cima do provete sobre uma linha reta em papel milimétrico. Mede-se a flecha, da linha reta ao ponto máximo de curvatura do provete e mede -se o diâmetro equivalente do provete (no caso de provetes de secção retangular). A Figura 40 apresenta os provetes, os suportes refratários, o papel milimétrico e os provetes cozidos.



**Figura 40** - a) suportes refratários colocados de forma a fazerem entre si um angulo de 90°, b) os provetes colocados no suporte, c) os provetes cozidos e a flecha registada no papel milimétrico

O valor do índice de piroplasticidade é calculado utilizando a fórmula:

$$IP = (S \times D^2) / L^4 \times 10^{-6} \quad (2)$$

Sendo:

IP – Índice de piroplasticidade

S – Flecha

D – Diâmetro equivalente no centro do provete após cozedura

L – Comprimento do provete

Fórmula para cálculo do diâmetro equivalente:

$$D = 2x \sqrt{\frac{A \times B}{\pi}} \quad (3)$$

Sendo:

A e B – Dimensões do provete medidos ao centro

D – Diâmetro equivalente

### 2.5.2. Método para determinação da absorção de água (% AA)

A determinação da percentagem da absorção de água (porosidade aberta) foi feita de acordo com o método interno VA baseado na norma BS EN.1217:1998, Método A, que consiste em colocar os provetes em água a ferver durante 2 h e só retirar os provetes da água para enxugar com pano húmido após a água estar à temperatura ambiente.

O valor da percentagem de absorção de água é calculado utilizando a fórmula:

$$\%AA = [(P2 - P1) / P1] \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

P1 – peso seco

P2 – peso húmido

### 2.5.3. Método para determinação da densidade aparente em cozido

A densidade aparente em cozido foi determinada de acordo com o método Arquimedes, utilizando os provetes usados para medir o índice de piroplasticidade. Primeiro colocou-se o provete cozido na balança e registou-se a respetiva massa,  $m_1$ . De seguida foi colocado o copo porta-amostra vazio e imerso em água e a balança foi tarada. Posteriormente colocou-se a amostra cozida no porta amostras e registou-se a massa,  $m_2$ .

O valor da densidade aparente cozido é calculado pela expressão abaixo:

$$D_{ap} = \left( \frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) \times d_1^{H_2O} \quad (5)$$

Sendo:

$D_{ap}$  – Densidade aparente

$m_1$  - massa provete

$m_2$  – massa provete imerso em água

$d_1^{H_2O}$  - Densidade da água

#### 2.5.4. Método para determinação da densidade aparente em cru

A determinação da densidade aparente em cru dos provetes obtidos a partir das pastilhas redondas, foi feita num laboratório externo

#### 2.5.5. Método para determinação da microestrutura

A análise da microestrutura foi feita com os provetes da determinação do índice de piroplasticidade, utilizando o microscópio eletrônico de varrimento (MEV), (HITACHI, S-4100, Japão). As amostras foram em primeiro lugar polidas e após polimento foram sujeitas a ataque com ácido fluorídrico a 2 % durante cerca de 1 h.

#### 2.5.6. Método para determinação da retração

Para a determinação da retração, foram fabricados provetes por enchimento em moldes de gesso que já têm marcado dois pontos distanciados entre si, 10 cm. Depois de desmoldados os provetes foram identificados e colocados num azulejo para secar ao ar durante 24 h. Posteriormente foram colocados na estufa a 110 °C, durante 24 h. A medição do comprimento entre os dois pontos foi feita após a desmoldagem dos provetes com paquímetro, também designado estado verde, após a secagem e após cozedura dos provetes.

O valor da % retração verde – seco é calculado utilizando a expressão:

$$\% Rvs = [(Lv - Ls)/Lv] \times 100 \quad (6)$$

Lv – comprimento verde

Ls – comprimento seco

O valor da % retração seco – cozido é calculado utilizando a expressão:

$$\% Rsc = [(Ls - Lc)/Ls] \times 100 \quad (7)$$

Lc – comprimento cozido

Ls – comprimento seco

O valor da % retração total, verde – cozido é calculado utilizando a expressão:  
$$\% Rvc = [(Lv - Lc)/Lv] \times 100 \quad (8)$$

Lc – comprimento cozido

Lv – comprimento verde

### 2.5.7. Método para determinação da resistência mecânica à flexão

Para a determinação da resistência mecânica, foram fabricados provetes por enchimento em moldes de gesso. Depois de desmoldados os provetes foram identificados e colocados num azulejo para secar ao ar durante 24 h. Posteriormente foram colocados na estufa a 110 °C. A medição da resistência mecânica à flexão, em 3 pontos, em seco e cozido foi feita no equipamento, Hegewald & Peschke MPT GmbH, Universal testing machine inspekt, Alemanha), com célula de carga de 500 N e a uma velocidade de 0,5 mm/min.

O valor da resistência mecânica para provetes circulares é dado pela expressão:

$$MR = \frac{8 PL}{\pi d^3} \quad (9)$$

Sendo:

MR – módulo de rutura

P – Força aplicada

L - Distância entre apoios

d- Espessura

### 2.5.8. Método para determinação da taxa de formação de parede

Para a determinação da taxa de formação de parede foi feito um provete por enchimento, num molde de gesso com a forma de um copo, com 5 cm de altura e 5 cm de diâmetro. Após 10 min, medidos com um cronómetro, foi invertido o molde para permitir o vazamento da barbotina do interior do molde. Posteriormente foi retirado o provete em forma de copo do molde de gesso e foi colocado a secar ao ar durante 24 h. Após esse tempo foi colocado na estufa a 100 °C durante 24 h. Com o copo seco mediu-se a espessura da parede em 3 pontos para obtenção da espessura média, com um paquímetro.

O valor da taxa de formação de parede é dado pela expressão:

$$\text{Taxa} = \frac{S}{t} \quad (10)$$

Sendo:

S – Espessura média

T – Tempo de enchimento

### **2.5.9. Método para determinação da curva distribuição granulométrica**

Para a determinação da curva de distribuição granulométrica das barbotinas em estudo: B-CR, B-CR-10C, B-CR-5C e B-CR-5A, foi adicionada água para baixar a densidade para valores de cerca de 1300 g/l e foi feita no equipamento Malvern, Master sizer 3000E, UK.

Para determinação dos tamanhos de partículas das duas matérias-primas, caulino e argila, foi preparada uma suspensão, da seguinte forma: as matérias-primas foram desagregadas em um almofariz com auxílio de um pilão. A seguir foram passadas ao peneiro de 710  $\mu\text{m}$  (25 mesh). Foi calculada a quantidade de sólidos e água para atingir uma suspensão com cerca de 1300 g/l e adicionado desfloculante para obter uma suspensão desfloculada. A análise granulométrica foi efetuada no mesmo equipamento referido acima.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização das barbotinas e das duas matérias-primas usadas nas novas formulações

A barbotina padrão VA, B-CR, as barbotinas das três composições, B-CR-5A, B-CR-5C e B-CR-10C e as duas matérias-primas (caulino e argila), foram caracterizadas pela análise de fluorescência de raios x, (FRX), estando os resultados apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12.

**Tabela 10** - Análise FRX da barbotina padrão VA, B-CR

B-CR							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Mg O	Ca O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
64,37	23,62	3,22	0,62	0,27	0,14	0,59	0,10

A barbotina padrão VA, B-CR, tem como óxidos principais a alumina e a sílica explicado pela presença de caulino e argila na composição da porcelana. Numa composição teórica típica de uma porcelana, estas matérias-primas estão presentes numa percentagem de cerca de 50 %. Verifica-se também que o feldspato utilizado na formulação deverá ser um feldspato potássico pois a percentagem de óxido de potássio é bastante mais elevada que a percentagem de óxido de sódio. Tal como referido na introdução deste trabalho, o feldspato potássico (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), ou ortoclásio é usualmente utilizado nas formulações da porcelana, em vez do feldspato sódico (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), ou albite, pois promove a formação de fase líquida mais viscosa que é mais eficaz na transição da caulinite e crescimento de agulhas de mulite, durante a sinterização. Trata -se de uma composição típica duma porcelana tipo *hard porcelain* em que o teor de alumina é cerca de 24 % [14].

**Tabela 11-** Análise FRX do caulino e da argila, utilizadas nas composições feitas neste estudo

<b>Caulino</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Mg O</b>	<b>Ca O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>50,20</b>	<b>35,70</b>	<b>1,90</b>	<b>0,15</b>	<b>0,33</b>	<b>0,03</b>	<b>0,81</b>	<b>0,04</b>

<b>Argila</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Mg O</b>	<b>Ca O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>54,30</b>	<b>31,30</b>	<b>1,50</b>	<b>0,24</b>	<b>0,48</b>	<b>0,06</b>	<b>1,20</b>	<b>0,48</b>

Tal como referido na introdução, as argilas e os caulinos são fontes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, confirmado pelos valores da Tabela 11. Estes óxidos durante a sinterização formam mulite primária (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1SiO<sub>2</sub>), e sílica à temperatura de cerca de 1100 °C e em mulite secundária (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SiO<sub>2</sub>), a cerca de 1200 °C. Os caulinos têm uma percentagem inferior de óxidos contaminantes, como por exemplo o óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), do que as argilas, comprovado pelos valores da tabela. O teor de alumina num caulino deve situar-se entre 25 e 30 % para poder promover nos corpos cerâmicos a cor branca, diminuir o coeficiente de dilatação e aumentar a resistência mecânica em cozido. As propriedades mecânicas após cozedura são reforçadas pelos cristais de mulite na microestrutura que se formam devido às partículas de caulinite. O caulino selecionado cumpre este requisito, apresentando um valor de alumina superior a 30 %. Os caulinos também são importantes no processo de enchimento tradicional por melhorarem a taxa de formação de parede e na estabilidade reológica (viscosidade e tixotropia), das barbotinas, em comparação com as argilas [21].

Pelos valores de alumina e sílica da argila utilizada podemos afirmar que é uma argila do tipo “ball clay” [21].

**Tabela 12** – Análise FRX das barbotinas das 3 composições, B-CR-5A, B-CR-5C e B-CR-10C

<b>B-CR-5A</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Mg O</b>	<b>Ca O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>62,98</b>	<b>24,57</b>	<b>3,13</b>	<b>0,56</b>	<b>0,27</b>	<b>0,14</b>	<b>0,62</b>	<b>0,11</b>

<b>B-CR-5C</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Mg O</b>	<b>Ca O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>61,26</b>	<b>25,89</b>	<b>3,11</b>	<b>0,48</b>	<b>0,27</b>	<b>0,13</b>	<b>0,62</b>	<b>0,09</b>

<b>B-CR-10C</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>Mg O</b>	<b>Ca O</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>59,98</b>	<b>27,03</b>	<b>2,98</b>	<b>0,46</b>	<b>0,28</b>	<b>0,13</b>	<b>0,64</b>	<b>0,08</b>

As novas composições com adição de caulino ou argila (fundamentos subjacentes à seleção de matérias primas argilosas estão no capítulo 2- 2.1), apresentam valores de alumina superiores a 24 %, o que confere maior grau de refratariedade e também promove a formação de maior quantidade de mulite na microestrutura final do corpo cerâmico, fatores que contribuem para baixar a deformação piropástica durante a cozedura [14].

O teor em óxido de ferro e óxido de titânio nas novas composições, não alterou significativamente devido à adição de caulino ou de argila, sendo benéfico para não comprometer a cor final da porcelana que se pretende branca. Os óxidos alcalinos de potássio e sódio baixaram ligeiramente nas novas composições.

### **3.2. Caracterização das barbotinas**

A barbotina padrão VA, B-CR, foi avaliada relativamente às suas características reológicas, viscosidade e tixotropia e à sua densidade, antes do enchimento dos provetes, em moldes de gesso e as barbotinas das novas composições, B-CR-10C, B-CR-5C e B-CR-5A, foram preparadas para ficarem com os valores de densidade (apresentada na Tabela 8, capítulo 2), e viscosidade similares à barbotina padrão VA.

A Tabela 13 apresenta os valores da viscosidade medida com a taça Ford nº4 em segundos e a viscosidade medida com o viscosímetro Gallenkamp em °gall no momento inicial, G0 e a medida da viscosidade da barbotina após 1 min em repouso, G1, para determinação da tixotropia (G0-G1) em °gall.

**Tabela 13** - Valores reológicos das barbotinas nomeadamente a viscosidade medida em taça Ford nº4 e viscosímetro Gallenkamp, e a tixotropia para todas as barbotinas analisadas

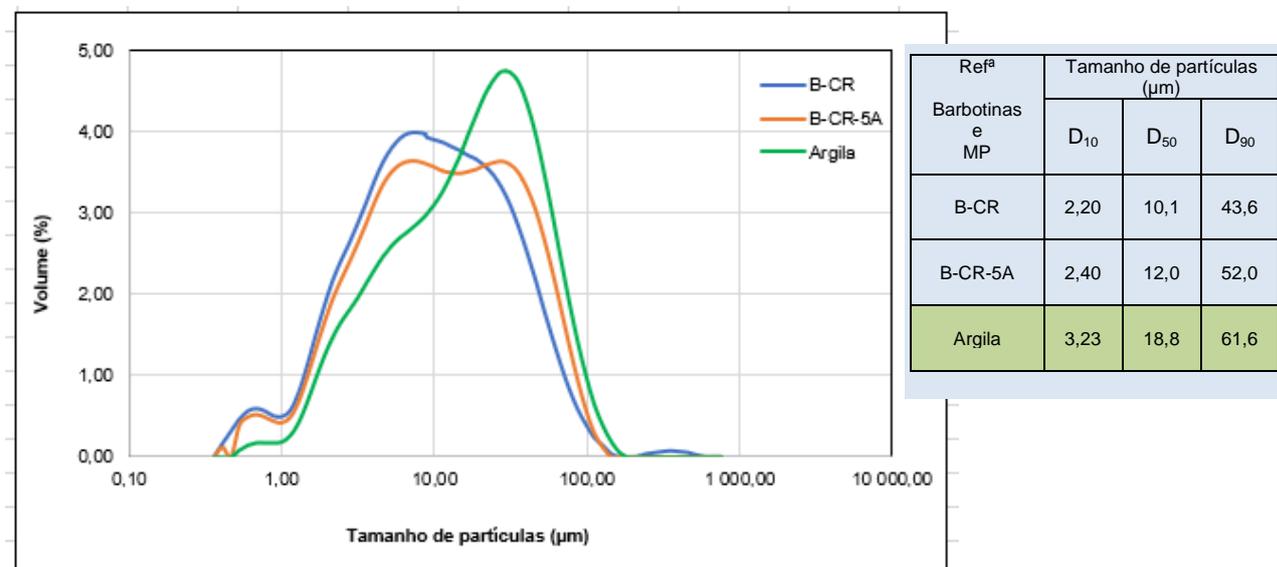
Refª Barbotinas	Viscosidade Taça Ford nº4 seg	Viscosidade Gallenkamp °gall G0	Viscosidade Gallenkamp °gall G1	Tixotropia Gallenkamp °gall G0-G1
<b>B-CR</b>	37,0	330	300	30
<b>B-CR-10C</b>	35,0	295	230	65
<b>B-CR-5C</b>	30,0	330	305	25
<b>B-CR-5A</b>	37,5	300	260	40

Os resultados verificados nas Tabela 8 e 13 estão de acordo com os requisitos definidos para o processo de enchimento tradicional. Neste tipo de processo de conformação, deve utilizar-se uma barbotina com elevada concentração de sólidos entre 60 e 75 %, desfloculada, mas ainda com alguma viscosidade, entre 30 e 40 seg e tixotropia entre 30 e 50 °gall, para acelerar a formação de parede e não aumentar o teor de humidade dos moldes, permitindo, assim um maior número de enchimentos no mesmo molde.

As barbotinas das três composições, B-CR-10C, B-CR-5C e B-CR-5A, foram preparadas para ficarem com os valores de viscosidade, tixotropia e densidade próximos da barbotina padrão VA, B-CR, tendo sido este o propósito alcançado nas barbotinas B-CR-10C e B-CR-5A. No entanto na barbotina B-CR-5C foi adicionado um pouco mais de desfloculante o que fez baixar os valores da viscosidade e tixotropia face aos valores pretendidos. No entanto entendeu-se que não era um fator por si só influenciador dos resultados e prosseguiu-se com a preparação dos provetes.

As barbotinas referidas na Tabela 13 também foram caracterizadas quanto ao tamanho de partículas, através da respetiva curva de distribuição granulométrica.

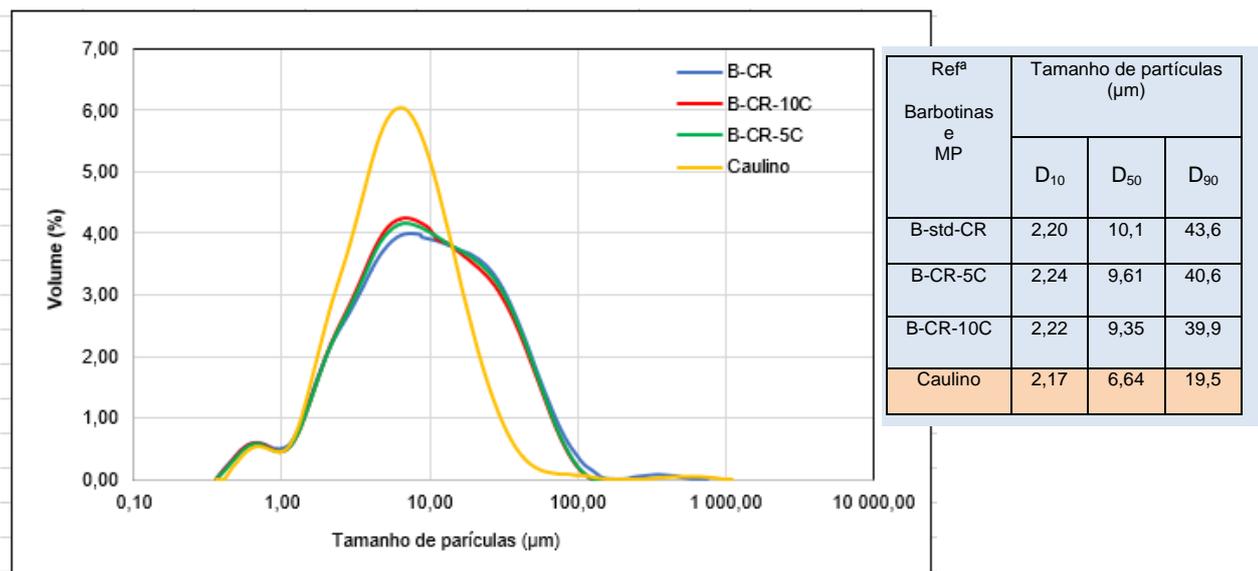
A Figura 41 apresenta as curvas de distribuição granulométrica comparando a barbotina padrão VA (B-CR), com a barbotina B-CR-5A e com a argila adicionada (matéria-prima).



**Figura 41** - Curvas de distribuição granulométrica da barbotina padrão VA (B-CR), da barbotina com adição de argila (B-CR-5A) e da argila adicionada como matéria-prima

A barbotina B-CR-5A apresenta tamanhos de partículas ligeiramente superiores quando comparada com a barbotina padrão VA (B-CR). Este aumento pode dever-se à adição de argila que apresenta tamanhos de partícula médios superiores ( $D_{50} = 18.8 \mu\text{m}$ ), e à maior agregação de partículas na barbotina B-CR-5A. Este resultado foi também comprovado pelos valores da taxa de formação de parede das duas barbotinas, tendo-se verificado que a barbotina B-CR-5A apresentou um valor inferior, 0,371 mm/min, em comparação com a barbotina B-CR, 0,383 mm/min, o que poderá dever-se á maior agregação das partículas, prejudicando a sua deposição junto à parede do molde durante o processo de enchimento, levando à diminuição da taxa de formação de parede. O efeito “parede” de partículas junto ao molde é pouco permeável, não permitindo manter a velocidade de deposição de partículas na parede do molde e adsorção de água por parte deste, baixando a taxa de formação de parede [15], [21].

As curvas de distribuição granulométrica da barbotina padrão VA (B-CR), das barbotinas B-CR-10C e B-CR-5C e do respetivo caulino usado como matéria-prima adicionada, estão apresentadas na Figura 42.



**Figura 42** - Curvas de distribuição granulométrica da barbotina padrão VA (B-CR), das barbotinas com adição de caulino, B-CR-10C e B-CR-5C e do caulino adicionado como matéria-prima.

Como se pode verificar, todas as barbotinas apresentam uma distribuição de tamanhos de partícula muito semelhante, com um ligeiro aumento de partículas mais finas nas barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C em relação à barbotina B-CR (diminuição do D<sub>50</sub> e do D<sub>90</sub>) devido à adição de caulino que apresenta uma granulometria mais fina. Este resultado foi também comprovado pelos valores da taxa de formação de parede das diferentes barbotinas tendo-se verificado, valores superiores nas composições com adição de caulino face à composição padrão: B-CR: 0,383 mm/min, B-CR-5C: 0,387 mm/min e B-CR-10C: 0,389 mm/min. Assim, as barbotinas com adição de caulino melhoraram o valor da taxa de formação de parede, tal como esperado. A forma hexagonal das suas partículas que se dispõe numa estrutura tipo “baralho de cartas” na superfície do molde, criando um efeito de “parede” permeável facilitando a adsorção da água pelo molde, aumentando a deposição das partículas. Fatores que explicam o aumento da taxa de formação de parede, importante no processo de conformação de peças por enchimento em moldes de gesso [23].

### 3.3. Caracterização dos provetes após secagem (cru/seco)

Os valores da densidade aparente em verde (em cru) dos provetes obtidos por enchimento a partir das diferentes barbotinas (5 provetes), estão apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** – Valores médios e o respetivo desvio padrão da densidade aparente em cru dos provetes obtidos com as barbotinas em estudo.

Ref <sup>a</sup> Barbotinas	Densidade Aparente cru Kg/l
B-CR	1,65 ± 0.07
B-CR-10C	1,65 ± 0.07
B-CR-5C	1,66 ± 0.07
B-CR-5A	1,68 ± 0.07

A densidade aparente em seco é um fator importante no controle da deformação durante a cozedura, uma vez que uma peça menos porosa tem menor deformação (para a mesma composição base). Há menos espaços vazios entre as partículas para serem preenchidos, havendo necessidade de menor quantidade de fase líquida para obtenção da densificação desejável [53]. Os valores apresentados na Tabela 14 são muito semelhantes entre as várias barbotinas, podendo ser explicados pelo facto das características reológicas (viscosidade e tixotropia), densidade e % sólidos nas barbotinas serem similares e os provetes terem sido fabricados nos mesmos moldes de gesso, promovendo assim empacotamentos e por sua vez densidades aparentes em cru, similares.

### 3.4. Caracterização dos provetes após cozedura

#### 3.4.1. Influência do ciclo cozedura no IP dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, com e sem vidro

Os provetes preparados com a barbotina padrão VA, B-CR, foram cozidos em diferentes condições de cozedura industriais VA, com e sem vidro, de acordo com o especificado na Tabela 9. Os resultados obtidos para o índice de piroplasticidade, % absorção de água e densidade aparente em cozido, estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15** - Resultados obtidos na cozedura dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, em diferentes condições de cozedura industriais VA, com e sem vidro. Na tabela estão apresentados os valores médios e o respetivo desvio padrão para o índice piroplasticidade (IP) e absorção de água (AA). É também apresentado o valor da densidade aparente após sinterização (medição de um provete)

Refª barbotina Padrão VA	Propriedades	Monocozedura s/ vidro	Bicozedura s/ vidro	Bicozedura c/ vidro
B-CR	IP ( $\times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ )	25,4 $\pm$ 1,5	27,3 $\pm$ 1,7	29,0 $\pm$ 2,1
	AA (%)	0,12 $\pm$ 0,06	0,10 $\pm$ 0,04	-
	Densidade aparente cozido (Kg/l)	2,41	2,39	-

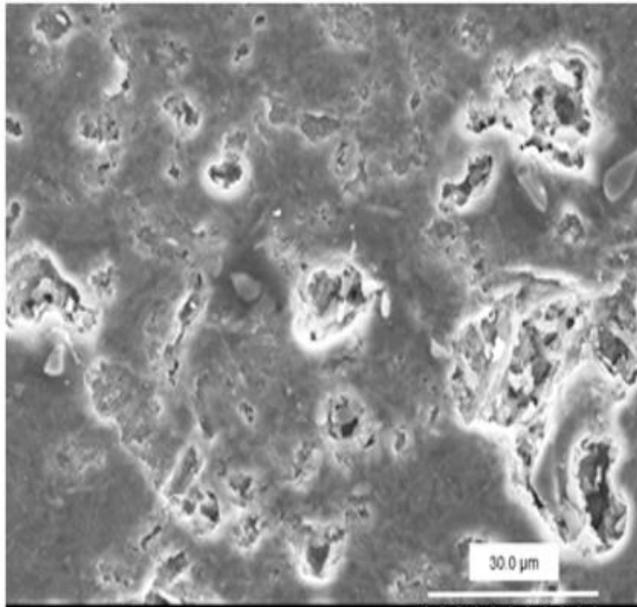
Os provetes da barbotina padrão VA (B-CR), sinterizados nas condições de monocozedura sem vidro, apresentam um valor médio de índice de piroplasticidade inferior ao valor médio obtido nas condições de bicozedura com e sem vidro. A justificação para esta diminuição pode dever-se à maior quantidade de fase líquida formada durante o processo de bicozedura que promove a sinterização do corpo cerâmico, mas prejudica a deformação piropástica durante a cozedura. Este facto também poderá ser comprovado pela ligeira diminuição do valor médio da % absorção de água. Pelas imagens de MEV apresentadas na Figura 43, os provetes

sinterizados nas condições de bicozedura parecem apresentar uma microestrutura mais homogênea que poderá estar relacionada com a maior quantidade de fase líquida desenvolvida nestas condições, preenchendo o espaço entre as partículas. Comparando os valores do IP, dos provetes obtidos em condições de bicozedura com e sem vidrado, verificou-se que este aumenta na presença de vidrado cerca de 9 %. Este resultado está de acordo com o verificado neste estudo, onde a deformação piropiástica aumenta na segunda cozedura (bicozedura) e o vidrado aumenta a fusibilidade do corpo cerâmico levando ao aumento do índice de piropiasticidade (IP).

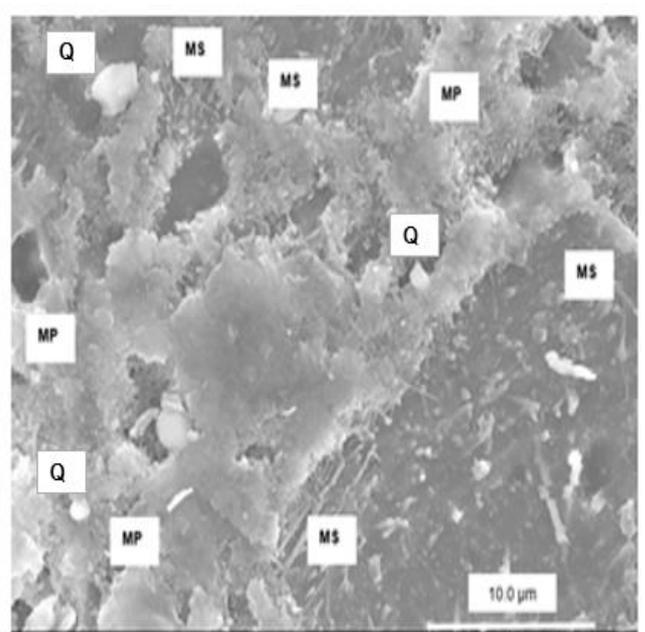
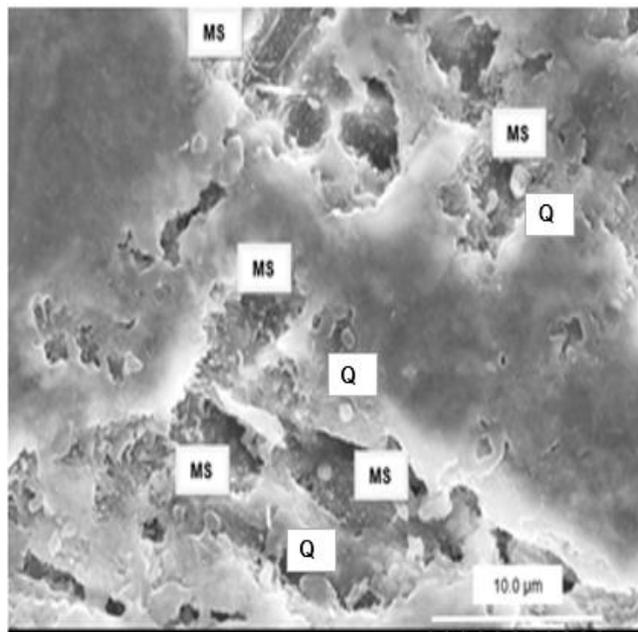
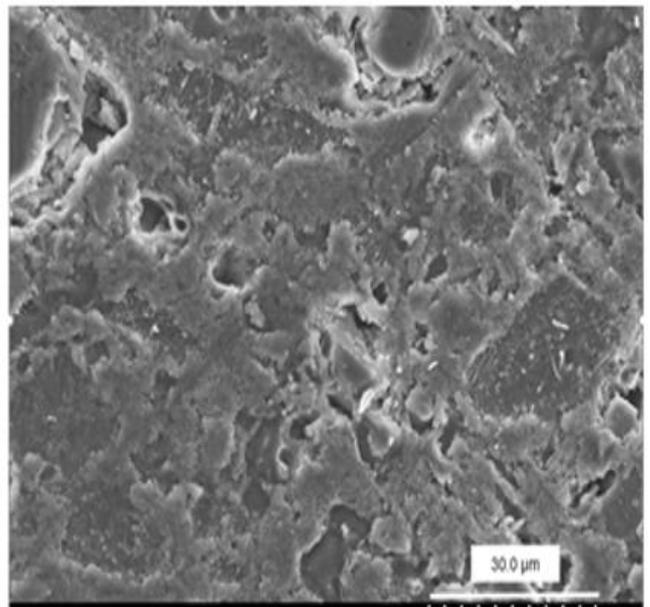
As microestruturas dos provetes cozidos nas condições industriais de cozedura VA, quer em monocozedura quer em bicozedura, (Figura 43) e pela análise de difração de raios x, DRX (Figura 44), mostraram a presença das fases cristalinas típicas de uma porcelana são: mulite primária, mulite secundária e partículas de quartzo não dissolvido. De acordo com *Iqbal e Lee, 1999*, na microestrutura de uma porcelana existem dois tipos de cristais de mulite: os cristais de mulite resultantes da caulinite em forma de escamas de pequeno tamanho, normalmente  $<0,5 \mu\text{m}$  designada por mulite primária e a mulite formada a partir do feldspato fundido com cristais na forma de agulhas (longos cristais) com tamanho superior a  $1 \mu\text{m}$ , designada por mulite secundária <sup>[48]</sup>.

As imagens MEV, (Figura 43) dos provetes cozidos em monocozedura parecem apresentar uma mulitização mais densa (mais compacta) e com cristais, prioritariamente de mulite secundária, em comparação com a microestrutura dos provetes da bicozedura, onde os cristais de mulite secundária em forma de agulhas, formam uma rede tridimensional que fortalece a porcelana e reduz a deformação. Os resultados da Difração de Raios X, DRX (Figura 44) são indicativos, de um ligeiro aumento da quantidade de mulite nas condições de monocozedura. Os fatores referidos anteriormente, poderão explicar o valor mais baixo do índice de piropiasticidade, (IP) dos provetes cozidos nas condições industriais, monocozedura sem vidrado <sup>[24]</sup>.

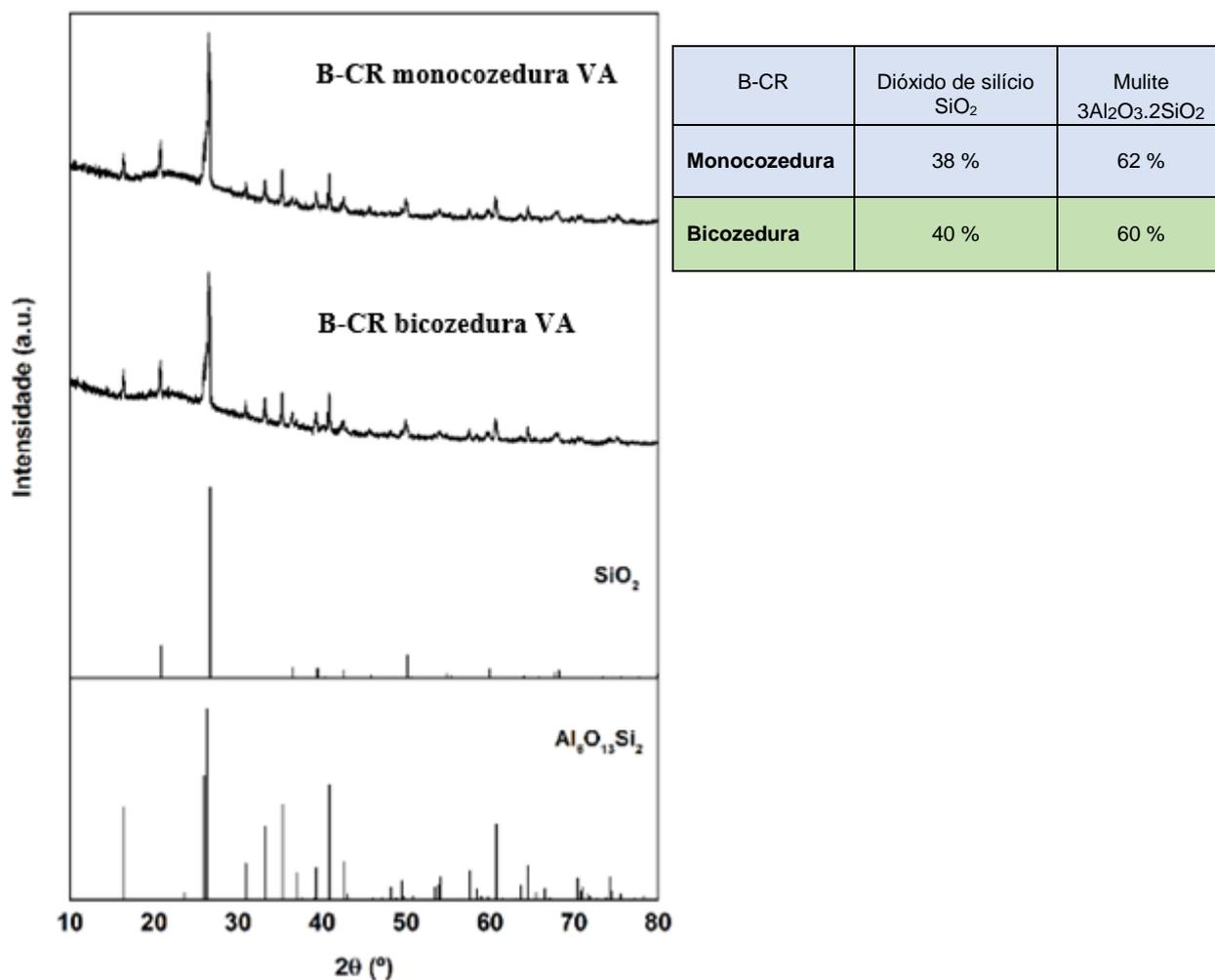
a) Provetes da barbotina padrão B-CR  
**Monocozedura VA**



b) Provetes da barbotina padrão B-CR  
**Bicozedura VA**



**Figura 43** – Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR cozidos nas condições industriais VA: a) monocozedura e b) bicozedura, sem vidro. Q – Partículas de quartzo não dissolvido, MP – mulite primária, MS – mulite secundária



**Figura 44** - Análise DRX dos provetes da barbotina padrão, B-CR cozidos nas condições industriais VA, em monocozedura e bicozedura, sem vidrado.

### 3.4.2. Influência da variação da curva de cozedura no IP dos provetes preparados com a barbotina padrão VA, sem vidrado

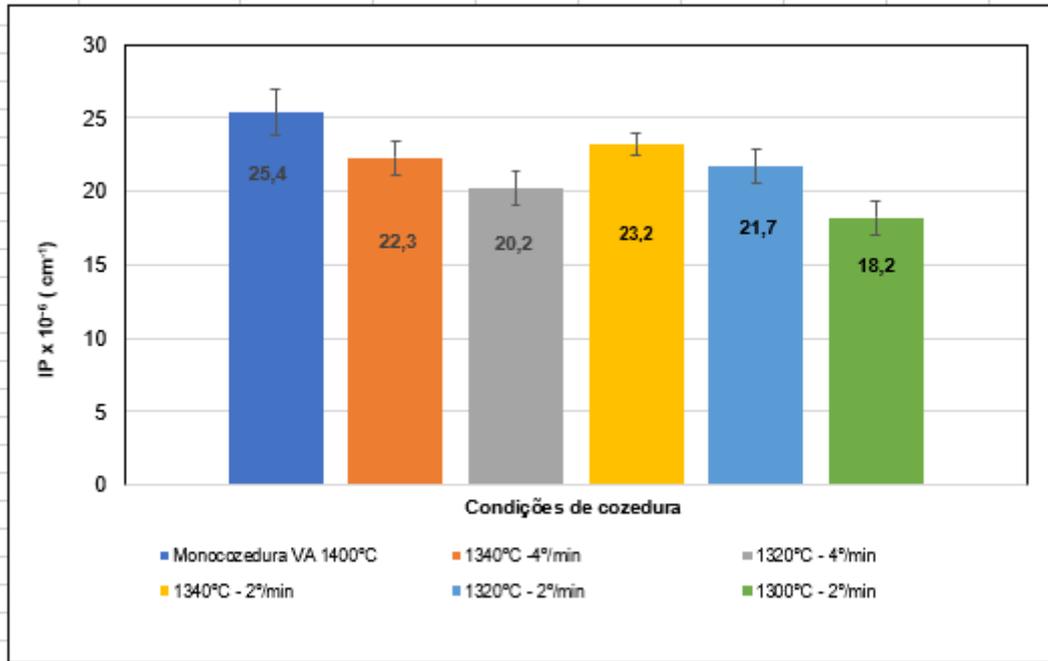
Uma vez que os provetes da barbotina padrão VA, B-CR, cozidos nas condições industriais de monocozedura sem vidrado, levaram à obtenção de provetes com menor valor do índice de piroplasticidade, o estudo prosseguiu, fixando estas condições para a avaliação da influência da variação da curva de cozedura no IP. A Tabela 16 apresenta as condições cozedura (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de patamar) estudadas em forno de laboratório, incluindo a temperatura pretendida e a temperatura real medida com anel.

**Tabela 16** – condições de cozedura (velocidade de aquecimento, temperatura e tempo de patamar) estudadas em forno de laboratório, incluindo a temperatura pretendida e a temperatura real medida com anel. A título de comparação são também considerados os dados para as condições de cozedura no forno industrial VA (ciclo de cozedura 7 h).

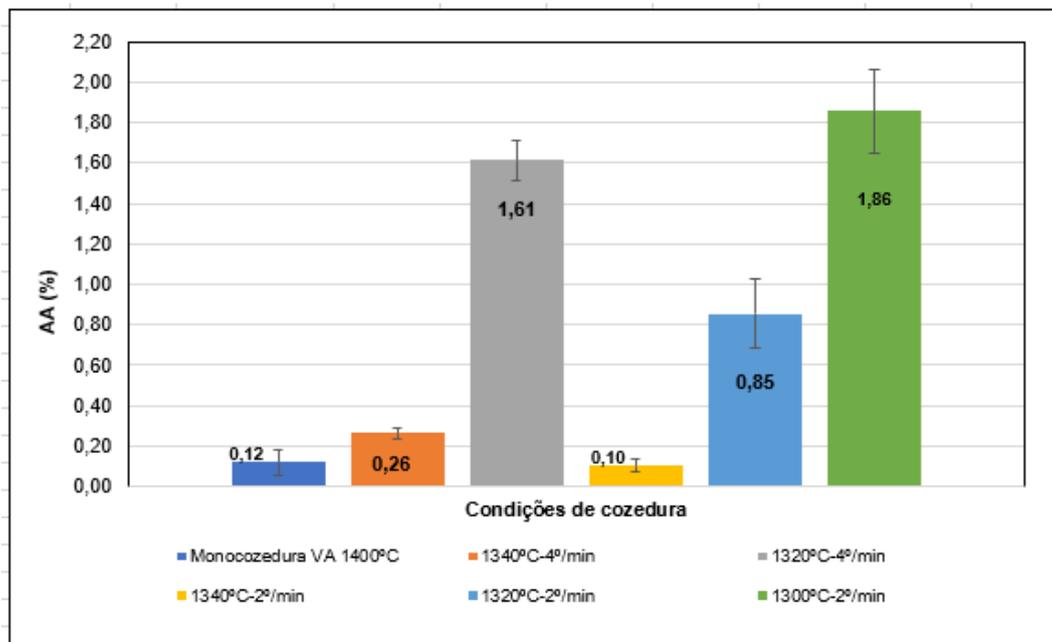
Temperatura pretendida	Ciclo cozedura	Velocidade aquecimento	Patamar	Temperatura anel
1400 °C	7 h	-	-	1395°C
1340 °C	-	2 %/min	5 min	1277 °C
1320 °C	-	2 %/min	5 min	1251 °C
1300 °C	-	2 %/min	5 min	1239 °C
1340 °C	-	4 %/min	5 min	1255 °C

A cozedura dos provetes foi sempre acompanhada por anéis de medição da temperatura, tanto nas condições de cozedura industrial VA como nas condições de cozedura em forno de laboratório UA. Os resultados mostraram que o valor da temperatura de anel acompanha o abaixamento de 20 °C na temperatura pretendida, nas condições de cozedura da UA. No caso da sinterização em forno industrial VA, a temperatura de anel é próxima da temperatura pretendida.

As Figura 45 e 46 apresentam, respetivamente a evolução do índice de piroplasticidade e a % de absorção de água dos provetes feitos com a barbotina padrão, B-CR nas condições de cozedura em forno do laboratório UA. A título de comparação são apresentados também os resultados para as condições industriais VA, em monocozedura sem vidro (valores médios e o respetivo desvio padrão)



**Figura 45** - Evolução do índice de piroplasticidade da barbotina padrão, B-CR com a variação das condições de cozedura, em monocozedura, sem vidro



**Figura 46** - Evolução da % absorção água da barbotina padrão, B-CR com a variação das condições de cozedura, em monocozedura

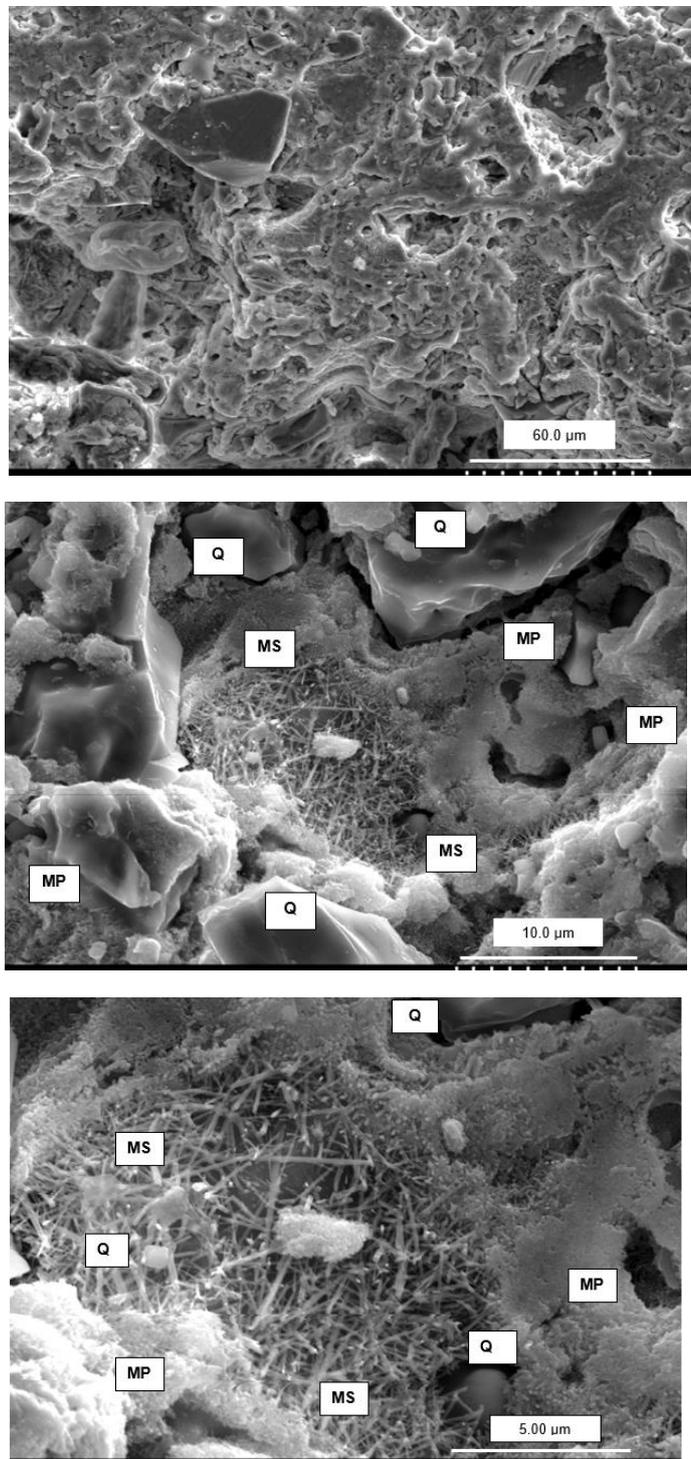
O valor do IP mais elevado foi registado para as condições industriais VA, onde a temperatura de cozedura é mais alta, enquanto a % AA é inferior. Como referido na introdução, o comportamento da % AA é inversamente proporcional ao IP, isto é,

quanto maior o valor da percentagem de absorção água menor é o valor do índice de piroplasticidade. Também se verificou que nas condições de cozedura em forno de laboratório UA, para o mesmo patamar 5 min, e velocidade de cozedura, 2 °/min, à medida que a temperatura desce o IP diminui. Por sua vez a % AA aumenta (Figura 46). De fato quanto mais baixa é a temperatura de cozedura, menor é a quantidade de fase líquida formada, maior a sua viscosidade e também menor é a dissolução de partículas de quartzo, fatores que contribuem para a diminuição da deformação piropástica durante a cozedura. A diminuição da quantidade e maior viscosidade da fase líquida, não promove o preenchimento dos poros da microestrutura, aumentando a sua porosidade, resultando em valores superiores de %AA à medida que a temperatura diminui <sup>[49]</sup>. Os valores médios de % AA registados para as temperaturas de 1320 °C (0,85 %) e para 1300 °C (1,86 %), estão acima do valor definido pela norma da porcelana, pelo que estas condições de cozedura não poderiam ser selecionadas para fabrico de peças em porcelana, com esta formulação.

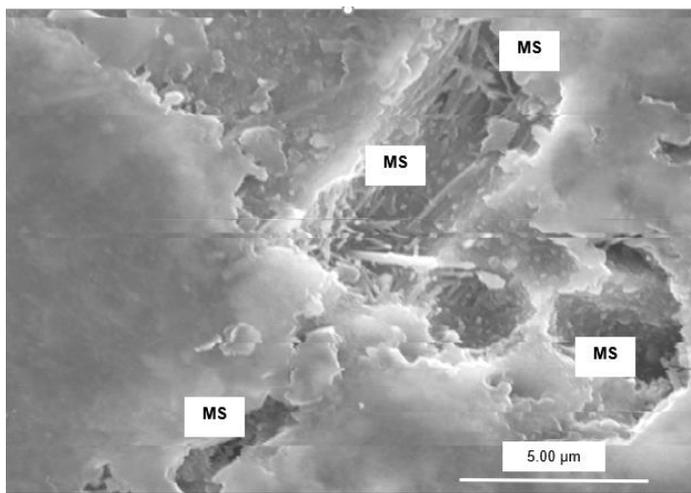
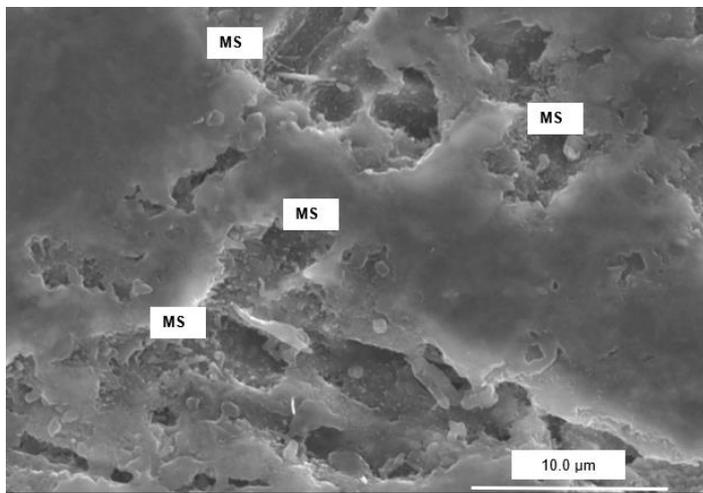
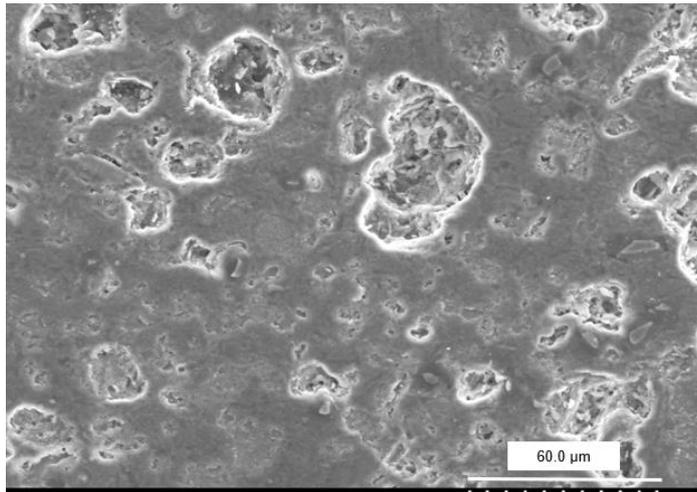
Para a mesma temperatura máxima, 1340 °C e mesmo patamar de cozedura, (5 min), o índice de piroplasticidade aumenta e a % AA diminui, quando diminui a velocidade de aquecimento, 2 °/min vs 4 °/min. A velocidade de aquecimento mais lenta poderá promover a formação de maior quantidade de fase líquida que aumenta o grau de sinterização e reduz a porosidade do material cozido, mas faz aumentar o comportamento piropástico durante a cozedura, aumentando a deformação do corpo cerâmico.

As Figuras 47 e 48 apresentam as microestruturas dos provetes da barbotina padrão VA, (B-CR) cozidos em forno de laboratório UA, 1340 °C, 4 °/min, 5 min patamar e nas condições industriais VA, 1400 °C, 7 h, em monocozedura, respetivamente. As amostras em ambas as condições de cozedura (sinterização) apresentam as seguintes fases cristalinas: mulite secundária (MS), mulite primária (MP), e partículas de quartzo residuais (Q). Para a cozedura de 1340 °C, pode-se observar cristais de mulite secundária com a forma de agulhas bem desenvolvidas, envolvidas em mulite primária e partículas de quartzo. A 1400 °C o quartzo praticamente não existe (a esta temperatura o quartzo pode ser quase dissolvido na totalidade, na fase líquida aumentando a sua quantidade <sup>[47]</sup>), e as agulhas de mulite secundária parecem mais curtas e não tão bem desenvolvidas (a esta temperatura a MS começa a ser dissolvida na fase líquida <sup>[46]</sup>). Estes resultados podem explicar o

valor mais baixo do índice de piroplasticidade (IP), obtido para os provetes sinterizados à temperatura de 1340 °C (Figura 45).



**Figura 47** - Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR sinterizados no forno de laboratório UA a 1340 °C, 4<sup>o</sup>/min: Q – partículas de quartzo não dissolvido, MP – mulite primária, MS – mulite secundária.

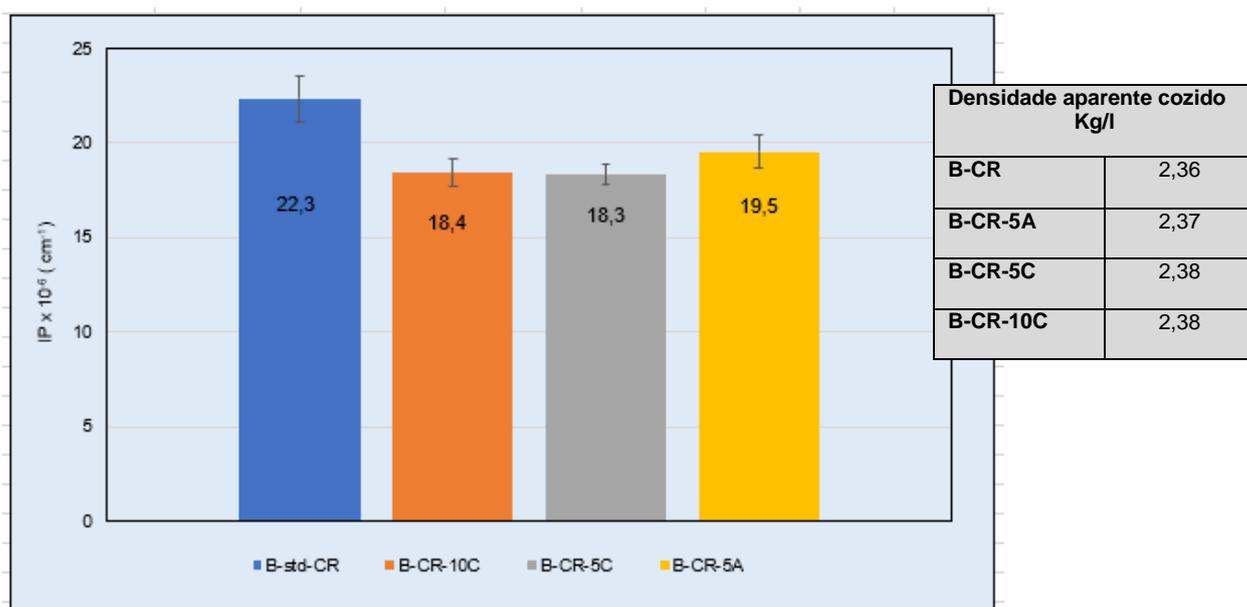


**Figura 48** - Imagens MEV dos provetes da barbotina padrão, B-CR sinterizados nas condições industriais VA, 1400 °C, 7 h: MP – mulite primária, MS – mulite secundária

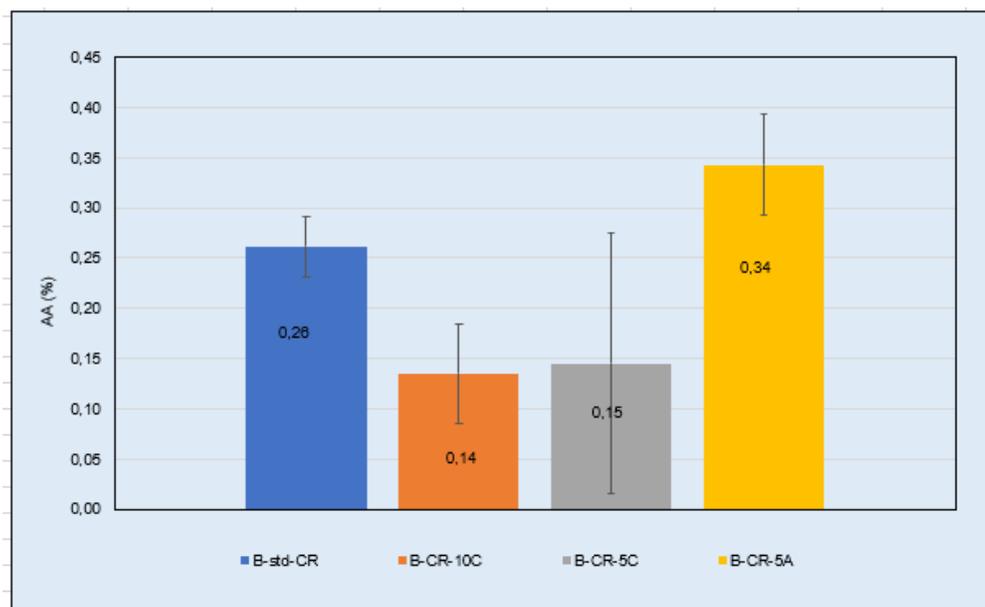
### 3.4.3. Influência da variação da composição da barbotina padrão VA no índice de piroplasticidade, IP

Após análise dos resultados obtidos para o índice de piroplasticidade e % absorção de água dos provetes da barbotina padrão VA, B-CR, cozidos em diferentes condições de cozedura no forno laboratório UA, monocozedura sem vidro, ficou selecionada a temperatura de 1340 °C, velocidade aquecimento 4 °/min e patamar de 5 min, para avaliação do índice de piroplasticidade das 3 composições, B-CR-5A, B-CR-5C e B-CR-10C. Os provetes das diferentes composições, também foram cozidos nas condições industriais VA, monocozedura sem vidro.

Nas Figuras 49 e 50 estão apresentados os valores médios e respetivo desvio padrão, obtidos para as propriedades índice de piroplasticidade (IP), % absorção de água (AA) e densidade aparente dos provetes cozidos a 1340 °C, 4 °/min e patamar 5min, no forno laboratório da Universidade Aveiro, em monocozedura sem vidro, para as 3 novas formulações e para a barbotina padrão VA.



**Figura 49** - Avaliação do IP para as diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA em monocozedura, no forno laboratorial UA (1340 °C, 4 °/min, 5 min patamar)



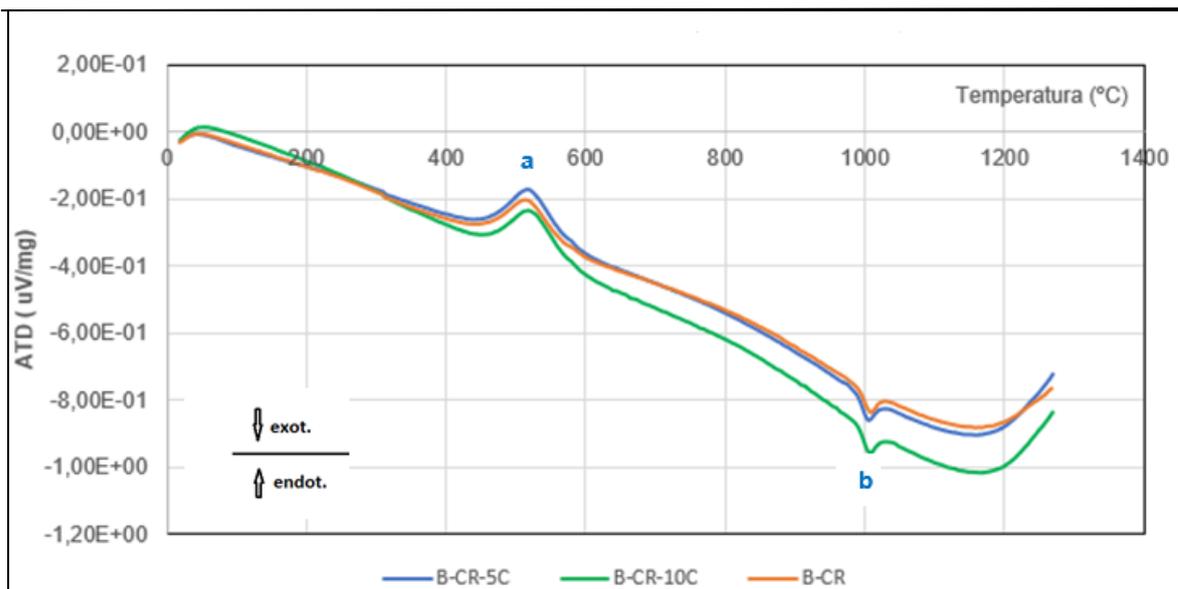
**Figura 50-** Avaliação da % AA para as diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em monoczedura, no forno laboratorial UA (1340 °C, 4 °/min, 5 min patamar)

Os valores mais baixos do índice de piroplasticidade foram registados para os provetes sinterizados das barbotinas B-CR-10C, B-CR-5C e B-CR-5A, em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR.

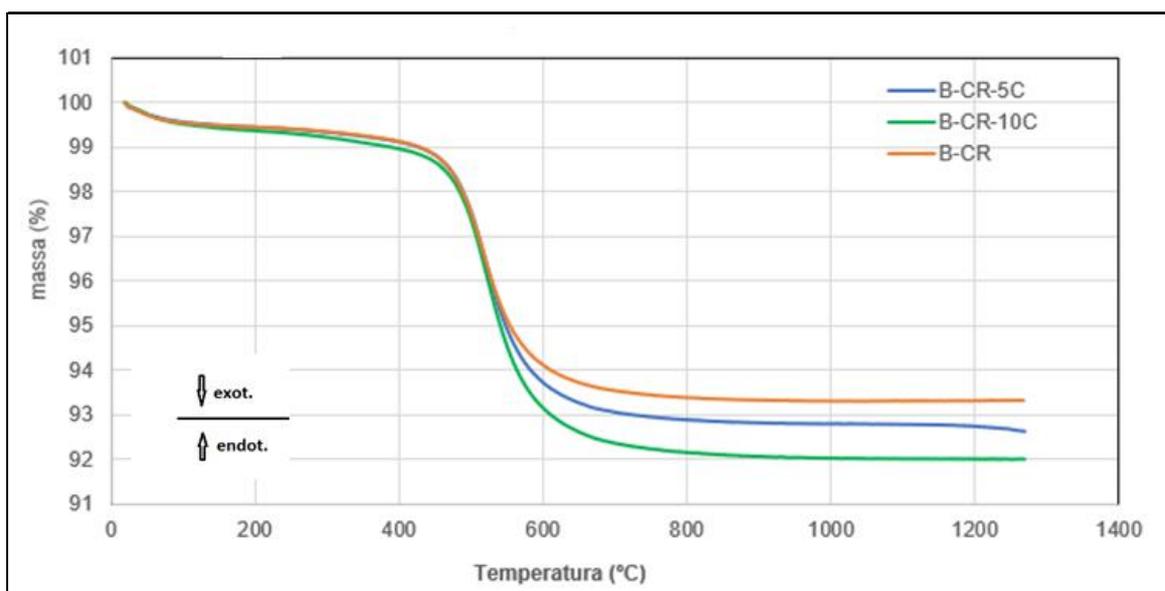
Os valores de absorção água das diferentes composições para a temperatura de 1340 °C, estão dentro do valor aceitável para a porcelana, <0,5 %, sendo, no entanto, superiores aos valores quando a temperatura de cozedura é superior, cerca de 1400 °C (condições industriais).

Os valores da densidade aparente após cozedura a 1340 °C em forno de laboratório UA são semelhantes entre as várias composições e a composição padrão VA, (2.4 Kg/l) e estão dentro do valor aceitável para a porcelana cozida. Constata-se assim, que apesar da temperatura máxima de cozedura ser inferior à cozedura em condições industriais, foi suficiente para haver densificação do material. Este facto foi também comprovado pelos valores de absorção água inferiores a 0.5 %

Foi efetuado o estudo do comportamento térmico às barbotinas em estudo, para ajudar a explicar os resultados do índice de piroplasticidade, estando apresentados os resultados nas Figuras 51 e 52, referentes à análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), das barbotinas, B-CR, B-CR-5C e B-CR-10C, respetivamente. As Figuras 53 e 54 referem-se às análises térmicas das barbotinas B-CR e B-CR-5A.



**Figura 51** – Análise térmica das barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR



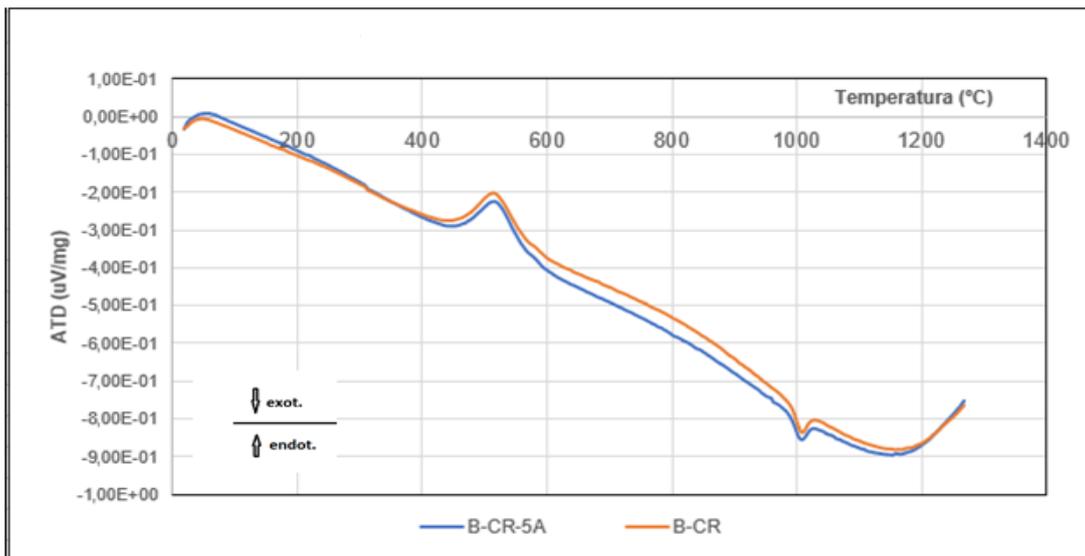
**Figura 52** – Análise termogravimétrica das barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR

A análise efetuada às reações térmicas das 3 barbotinas, (Figura 51), mostra que até aos 100 °C verificou-se uma reação endotérmica com perda de massa devido à libertação da água da conformação, e é muito semelhante entre elas. Entre os 200 e os 400 °C continua a haver perda de massa, devido à oxidação e volatilização da matéria orgânica existente na argila. Aproximadamente aos 500 °C (a), verificou-se um pico endotérmico resultante da saída da água estrutural dos argilominerais, com perda acentuada de massa. Esta perda de massa, (Figura 52) é ligeiramente mais

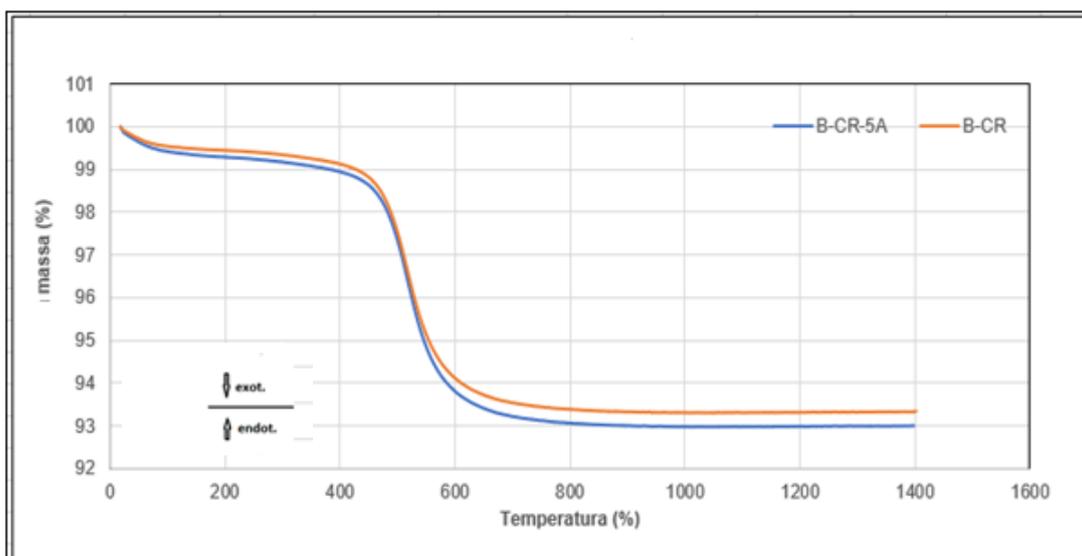
acentuada na barbotina B-CR-10C, que tem maior % de caulino o que implica maior teor em argilominerais. A partir dos 600 °C já não se verifica mais perda de massa. A partir dos 700 °C forma-se a metacaulinite a partir da caulinite justificando assim a reação mais expressiva na barbotina B-CR-10C. A cerca de 1000 °C (b), verificou-se um pico exotérmico correspondente à formação da mulite em que a barbotina B-CR-10C apresenta um pico ligeiramente distanciado dos picos das outras duas barbotinas, pois tem maior teor em caulino (caulinite) que promove a formação destas novas fases [15], [44],[54].

Posto isto, a barbotina B-CR-10C parece evidenciar maior teor em mulite primária e secundária comparativamente à barbotina padrão, B-CR. A barbotina B-CR-5C evidencia teor de mulite ligeiramente superior à barbotina padrão, mas não tão distintivo com a B-CR-10C. Este resultado está de acordo com a análise de fluorescência de raio x, FRX onde a barbotina B-CR-10C tem percentagem de alumina no valor de 27 %, a B-CR-5C de 25,9 % e a barbotina padrão de 23,6 %. Tal como referido na introdução, o aumento do teor em caulino à formulação cerâmica, faz aumentar o teor em alumina,  $Al_2O_3$ , que confere refratariedade ao corpo cerâmico durante a cozedura e promove a formação de mulite. Estes dois fatores são muito importantes para reduzir a deformação durante a cozedura. O aumento da alumina também poderia ter sido feita pela adição das matérias-primas não plásticas, mas as partículas de caulino mais finas são mais reativas aumentando a formação de mulite e também são importantes formadores de parede no processo de produção de corpos cerâmicos por enchimento em moldes de gesso (enchimento tradicional). Estes resultados poderão assim justificar o valor mais baixo do índice de piroplasticidade encontrado nas duas barbotinas com adição de caulino, B-CR-10C e B-CR-5C face à barbotina padrão, B-CR.

As Figuras 53 e 54 apresentam as análises térmicas da barbotina B-CR-5A e da barbotina padrão VA, B-CR.



**Figura 53** – Análise térmica da barbotina B-CR-5A em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR



**Figura 54** - Análise termogravimétrica da barbotina B-CR-5A em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR

Nas Figuras 53 e 54, referentes às barbotinas B-CR-5A e B-CR verifica-se o mesmo comportamento térmico já explicado anteriormente para as barbotinas B-CR-5C, B-CR-10C, (Figuras 51 e 52). O comportamento térmico é muito semelhante entre a barbotina padrão (B-CR) e a barbotina B-CR-5A, mas verifica-se um ligeiro distanciamento da curva na composição com adição de argila, entre os 600 °C e os 1000 °C, onde ocorre a formação da metacaulinite a partir dos argilominerais, neste caso da argila, que se reflete também no valor ligeiramente mais elevado da mulite primária a 1000 °C. Essa adição é mais notória na perda de massa, (Figura 54), o que

mostra que houve ligeiro aumento dos argilominerais também comprovado pelos valores da análise FRX, em que a B-CR-5A apresentou um valor de alumina superior, 24.6 % enquanto a B-CR apresentou um valor de 23.6 % [15], [44],[54].

Estes resultados poderão assim, ser indicativos do valor mais baixo do índice de piroplasticidade encontrado na barbotina com adição de argila, B-CR-5A face à barbotina padrão, B-CR.

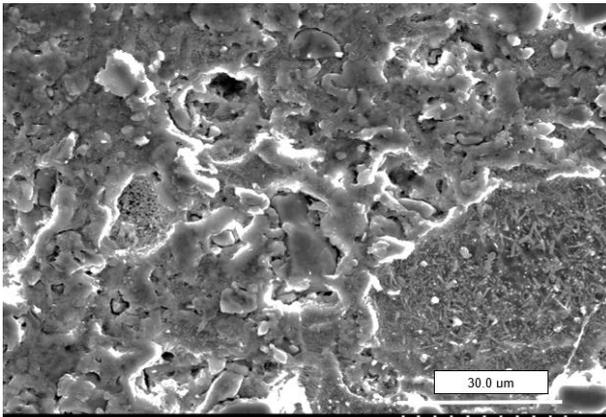
As imagens (MEV) das microestruturas dos provetes sinterizados nas condições de cozedura em forno laboratorial UA, 1340 °C, 4 %/min e 5 min de patamar, estão apresentadas nas Figuras 55 e 56. As fases cristalinas principais são cristais de mulite primária, MP, cristais de mulite secundária, MS e partículas de quartzo residuais.

A microestrutura dos provetes sinterizados das barbotinas, B-CR-10C e B-CR-5C são similares o que pode explicar os valores do índice de piroplasticidade praticamente iguais, 18,4 vs 18,3 x10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>. No entanto comparando a microestrutura desses provetes com os da barbotina padrão VA, parece haver maior teor em mulite com as agulhas mais bem desenvolvidas (mais compridas), que promovem a redução da deformação durante a cozedura, explicando os valores inferiores de IP dessas barbotinas em comparação com a barbotina padrão VA, com valor de 22,3x10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup> (Figura 55).

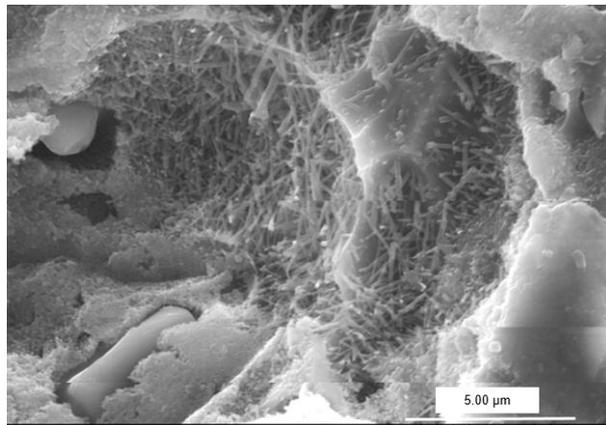
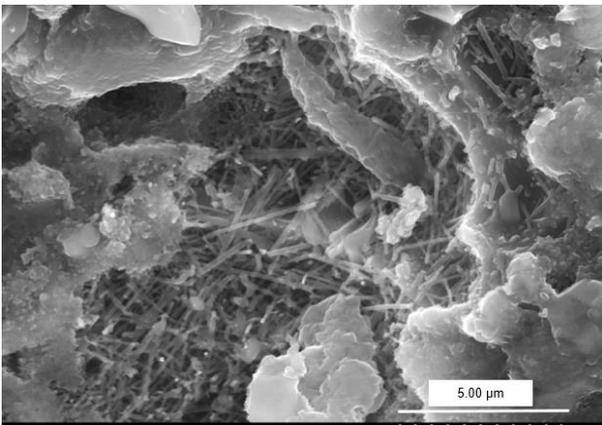
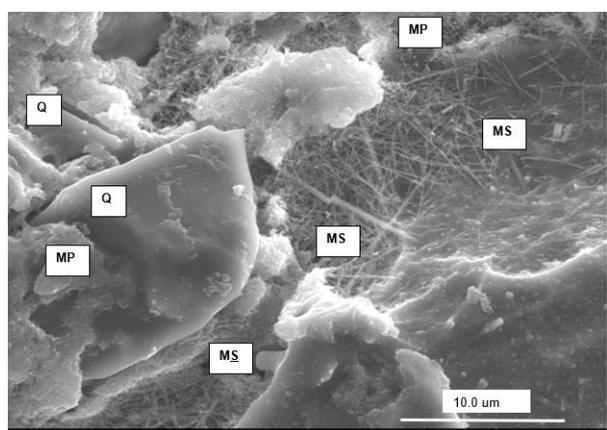
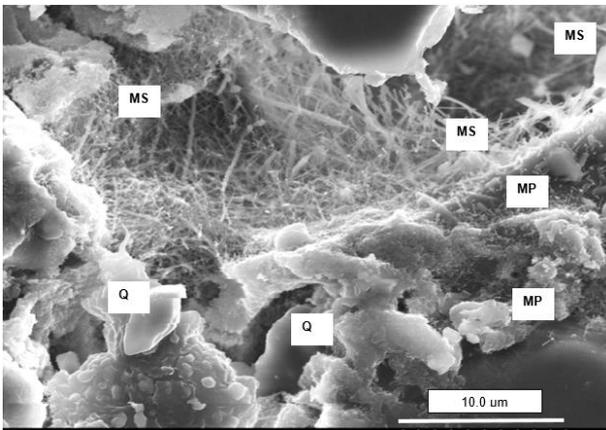
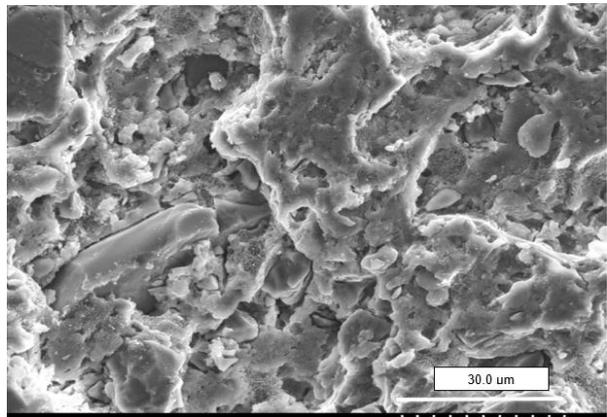
Nas imagens da microestrutura (MEV), Figura 56 dos provetes sinterizados da barbotina B-CR-5A parece que o teor em mulite e partículas de quartzo residuais é muito semelhante. No entanto no comportamento térmico verifica-se um ligeiro aumento do teor de mulite o que pode explicar o valor do IP mais baixo para esta nova composição.

Ao compararmos as imagens da microestrutura dos provetes sinterizados das barbotinas B-CR-10C, B-CR-5C e B-CR-5A, parece que os provetes com adição de caulino têm maior teor de mulite, o que ajuda a explicar os valores de IP inferiores dessas novas composições face à barbotina com adição de argila.

a) Provetes da barbotina **B-CR-5C**  
Monocozedura UA – 1340 °C



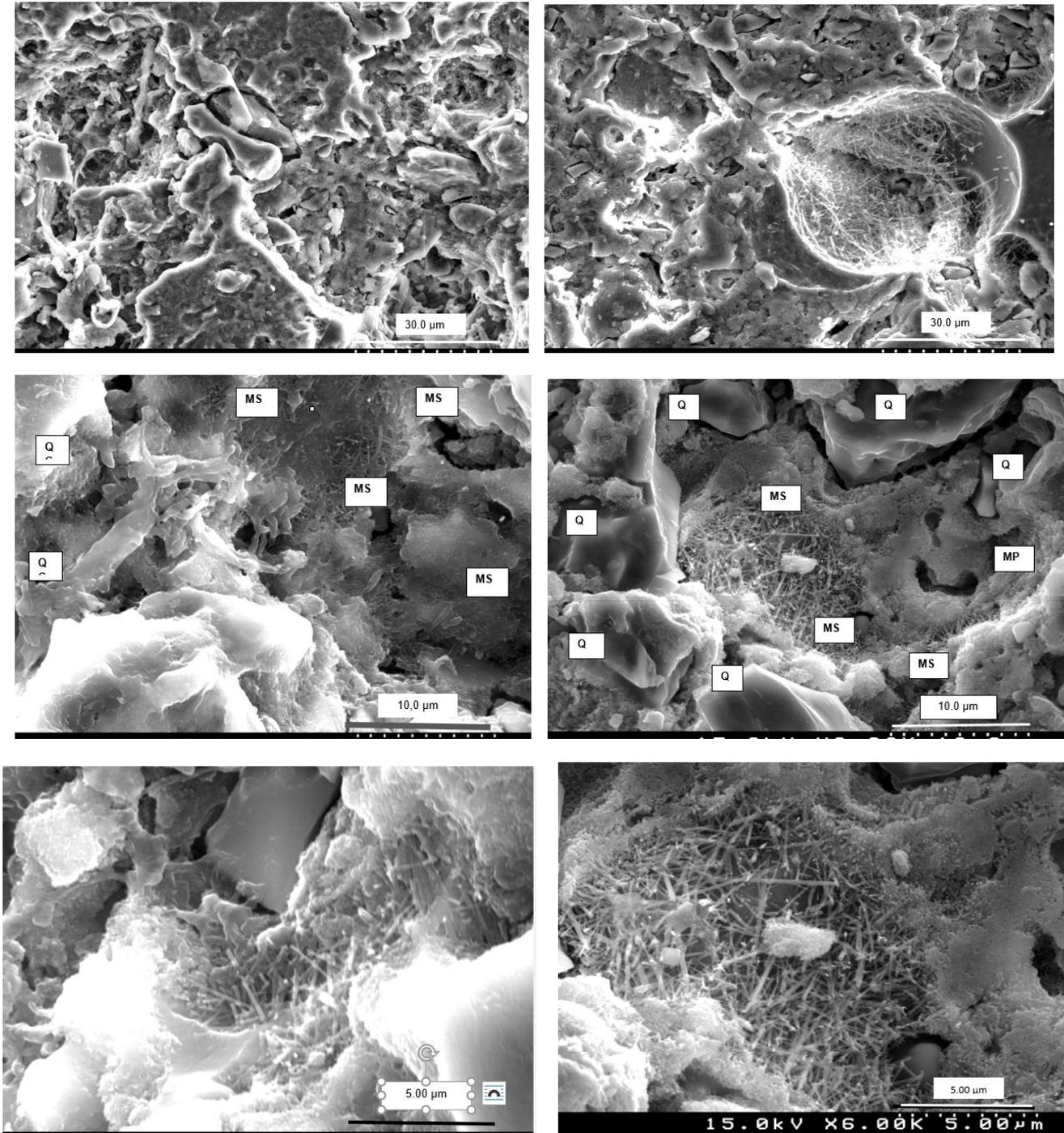
b) Provetes da barbotina **B-CR-10C**  
Monocozedura UA – 1340 °C



**Figura 55** - Imagens MEV dos provetes da barbotinas B-CR-5C e B-CR-10C, cozidos nas condições de forno laboratório UA, 1340 °C, monocozedura sem vidro. Fases cristalinas: Q – partículas de quartzo residuais, MP – mulite primária, MS – mulite secundária

a) Provetes da barbotina **B-CR-5A**  
Monocozedura UA – 1340 °C

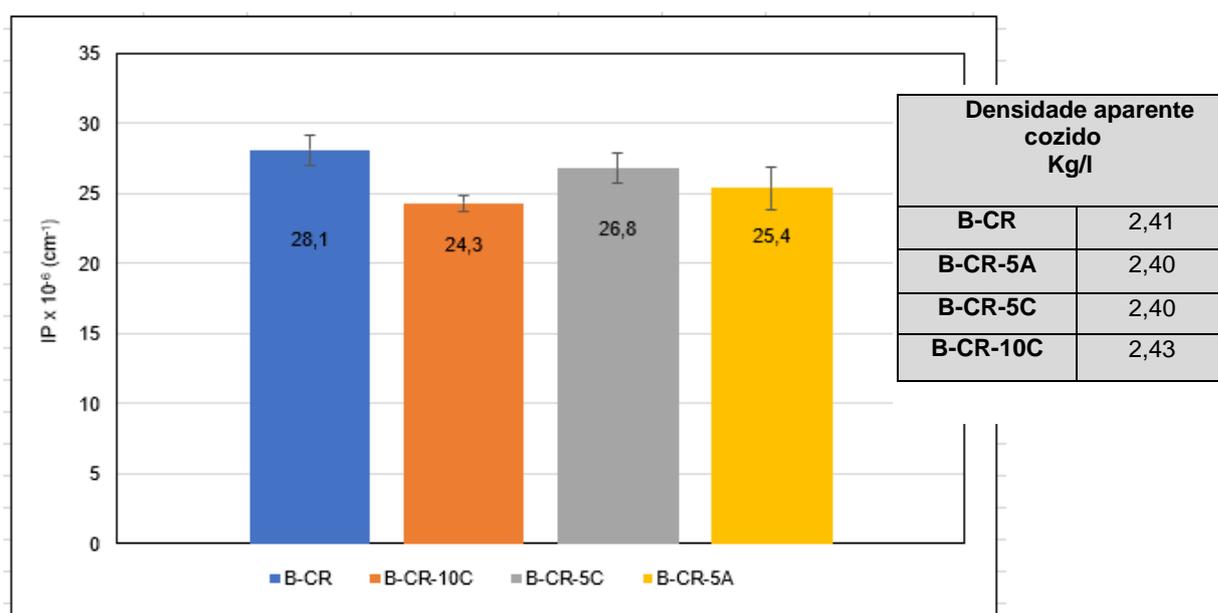
b) Provetes da barbotina **B-CR**  
Monocozedura UA – 1340 °C



**Figura 56** - Imagens MEV dos provetes da barbotina B-CR-5A e da barbotina padrão VA, B-CR, cozidos nas condições de forno laboratório UA, 1340 °C, monocozedura sem vidro. Fases cristalinas: Q – partículas de quartzo residuais, MP – mulite primária, MS – mulite secundária

Os provetes preparados com as 3 composições também foram cozidos nas condições industriais VA para avaliação do índice piroplasticidade, % absorção de água e densidade aparente em cozido, estudo sempre efetuado em comparação com

os provetes da barbotina padrão VA. O lote de barbotina padrão VA (B-CR), que foi usado para o enchimento destes provetes foi diferente do lote usado nos provetes de avaliação da influência do ciclo de cozedura (monocozedura e bicozedura, com e sem vidro), em condições industriais VA, tendo-se obtido um valor médio do índice piroplasticidade de 28,1 em vez de  $25,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Em condições industriais efetua-se o controlo dos tanques de barbotina antes da sua utilização com base em tolerâncias definidas para cada uma das medidas de controlo. No caso da propriedade, índice de piroplasticidade o intervalo de valores aceitáveis na VA é entre  $25$  e  $30 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , estando de acordo com os valores encontrados neste estudo.

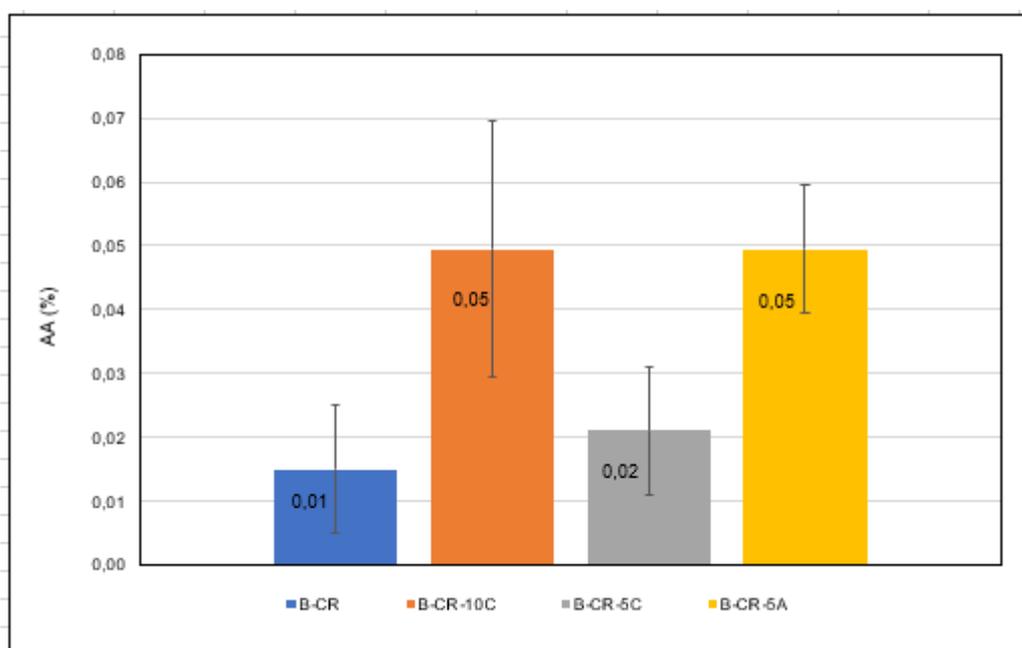


**Figura 57** - Avaliação do IP das diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em condições industriais VA, em monocozedura sem vidro (1400 °C, 7h)

As barbotinas com adição de argilominerais, tanto provenientes da adição de caulino como da argila, têm menores valores de IP face á barbotina B-CR, nas condições industriais VA, tal como aconteceu nas condições de cozedura em forno de laboratório UA. Os provetes da barbotina B-CR-10C apresentam um valor de IP inferior às restantes barbotinas (Figura 57). Nestas condições de cozedura industriais onde a temperatura máxima é superior, cerca de 1400 °C a adição de uma % superior de caulino, 10 % vs 5 % já foi significativa para fazer baixar o IP com valores diferentes entre as duas barbotinas, B-CR-5C e B-CR-10C. Estes resultados estão de acordo com as análises térmicas, ATD e TG onde se verificou um valor de mulite superior na barbotina B-CR-10C em comparação com a B-CR-5C e barbotina padrão

VA, B-CR. A barbotina B-CR-5C deveria ter um valor de IP inferior ao da barbotina com adição de argila, devido ao maior teor em caulinite, mas tal não aconteceu, levando a crer que a percentagem de adição de caulino e argila, 5 % não seja suficiente para atingir valores diferenciadores. Assim, a composição que apresentou um abaixamento percentual no IP, maior face à barbotina padrão VA, foi a barbotina B-CR-10C com 15 % contra 5 % da B-CR-5C e 10 % da B-CR-5A.

Tal como já se tinha verificado para as condições de cozedura em forno de laboratório UA, também nas condições de cozedura industriais, os valores da densidade aparente em cozido estão dentro dos valores aceitáveis para porcelana, 2,4 Kg/l



**Figura 58** - Avaliação da % AA das diferentes composições em comparação com a barbotina padrão VA, em monocozedura industrial VA (1400 °C, 7h)

Os valores de absorção água são aceitáveis de acordo com a norma da porcelana (Figura 58). Os valores da % AA nas condições de cozedura industriais, são inferiores aos encontrados para a temperatura máxima de cozedura de 1340 °C. Estes resultados são os esperados pois quanto maior é a temperatura de cozedura maior é a quantidade de fase líquida formada e menor é a porosidade (menor % AA). As barbotinas com adição de caulino ou argila apresentam valores de % AA superiores à barbotina padrão uma vez que aumentando a % de argilominerais na composição,

baixa a % óxidos fundentes pois não houve a respetiva compensação com adição de feldspato, como se pode verificar nas análises de FRX (Tabelas 10 e 11). O feldspato forma fase líquida que promove a aproximação das partículas dos argilominerais que não fundiram, promovendo assim a densificação do corpo cerâmico e a diminuição da porosidade (abaixamento da % AA)

A composição que apresentou valores mais baixos do índice de piroplasticidade em todas as condições de cozedura foi a barbotina B-CR-10C, tendo isso selecionada para ser caracterizada nas restantes propriedades tais como: 1) retração verde/seco, 2) retração seco/cozido, 3) retração total, 4) resistência mecânica cru e cozido e 5) perda ao rubro, sempre em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR, nas condições de cozedura industriais VA, monocozedura, sem vidro. A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos para as duas composições, B-CR-10C e B-CR, nas condições de cozedura industriais VA

**Tabela 17** – resultados da caracterização da barbotina selecionada neste estudo, B-CR-10C, em comparação com a barbotina padrão VA, B-CR (valor medio e o respetivo desvio padrão)

Propriedades	Referência das barbotinas	
	B-CR	B-CR-10C
Retração verde/seco (%)	2,4 ± 0.1	2,5 ± 0.1
Retração seco/cozido (%)	10,6 ± 0.3	10,6 ± 0.2
Retração total (verde/cozido) (%)	13.0 ± 0.2	13.4 ± 0.3
Módulo rutura (MR) Cru-seco (Kg/cm <sup>2</sup> )	15.2 ± 1.3	15.5 ± 1.4
Módulo rutura (MR) Chacote (Kg/cm <sup>2</sup> )	78,0 ± 1,6	84,9 ± 3,0
Módulo rutura (MR) Cozido (Kg/cm <sup>2</sup> )	566,3 ± 43	734,2 ± 73
Perda ao rubro (PR) (%)	6,9 ± 0.03	7,2 ± 0.1

Os resultados obtidos para as propriedades das duas composições em cru/seco, são praticamente iguais, só se verificando diferenças significativas após cozedura. A composição B-CR-10C tem maior teor em mulite (Figuras 51 e 55), o que ajuda a explicar a maior resistência mecânica em cozido uma vez que esta fase cristalina reforça as propriedades mecânicas da estrutura /matriz cerâmica. O aumento dos argilominerais aumenta a quantidade de perda de massa como verificado na análise termogravimétrica (ATG), (Figura 52) e confirmado pelo valor mais elevado de perda ao rubro, devido ao maior conteúdo de matéria orgânica destes minerais na natureza.

### 4. Conclusões e trabalhos futuros

#### 4.1. Conclusões

A deformação dum corpo cerâmico de porcelana é muito influenciada pelas condições de cozedura, pelo tipo de acabamento das peças, com ou sem vidrado, e pela composição da porcelana. Assim, para a mesma composição da porcelana verificou-se: (i) a deformação é inferior nas condições industriais VA, monocozedura sem vidrado, (ii) os provetes cozidos em bicozedura sem vidrado, tem maior IP do que os provetes em monocozedura, (iii) os provetes vidrados têm um IP superior ao IP para monocozedura e bicozedura sem vidrado, sendo este aumento cerca de 9 %.

Variando as temperaturas de sinterização (cozedura em forno laboratório UA, 1340, 1320 e 1300 °C, velocidade de aquecimento 2 °/min e patamar 5 min), verificou-se que o IP também baixa com a diminuição da temperatura máxima, verificando-se simultaneamente um aumento da % de absorção de água.

A alteração da composição padrão VA por adição de argilominerais foi eficaz no abaixamento do IP tanto nas condições de cozedura em forno de laboratório UA (1340 °C, 4 °C/min e patamar 5 min) como nas condições industriais VA (1400 °C, 7h), monocozedura sem vidrado. Para temperaturas mais elevadas, cerca de 1400 °C, a adição de 10 % caulino fez baixar o valor do IP em 15 %. A adição de argila também se mostrou eficaz no abaixamento do IP em condições industriais VA, cerca de 10 %. No entanto, embora o IP tenha diminuído, a adição de argila numa composição de porcelana tem que ser analisada em função do processo de fabrico das peças, uma vez que não favorece a taxa de formação de parede e a sua estabilidade reológica (viscosidade e tixotropia), propriedades importantes para o processo de enchimento tradicional. Para além disto, a adição de argila, tal como referido neste estudo, também diminui a brancura e a translucidez, propriedades muito importantes na porcelana.

Dos resultados obtidos, a composição com adição de caulino como matéria - prima, sinterizada a 1340 °C mostrou ser uma possibilidade a explorar para a obtenção de peças de grandes dimensões na VA.

## 4.2. Trabalhos futuros

Efetuar uma pré-série de peças críticas da Vista Alegre, em termos da deformação piropiástica, simulando no forno elétrico as condições de cozedura do forno laboratório da UA: 1340 °C, 4 °/min e 5 min patamar.

Tendo como referência as mesmas peças críticas referidas anteriormente, efetuar uma pré-série com a composição selecionada, B-CR-10C, nas condições industriais VA e no forno elétrico VA (simulando as condições 1340 °C, 4°/min e 5 min patamar).

Desenvolver uma nova peça de dimensões superiores às dimensões atuais da Vista Alegre, modelar e fazer o molde em gesso, para fabricar amostras com a composição selecionada, B-CR-10C, nas condições industriais VA e no forno elétrico, VA (simulando as condições 1340 °C, 4°/min e 5 min patamar)

Apesar de se ter verificado que o vidrado faz aumentar o IP na barbotina padrão VA, não foi avaliado neste estudo, a sua influência em provetes feitos com a nova composição B-CR-10C. Assim sendo, fazer amostras das peças críticas e da peça com dimensões superiores às atuais, e cozer nas condições em que se obtiverem melhores resultados.

Para as amostras feitas com a barbotina selecionada, B-CR-10C, poderia ser verificada a translucidez e a brancura.

## Bibliografia

- [1] C. S. R. Freitas, Í. A. F. S. Pereira, M. L. G. Pereira, T. C. R. Simões, and A. A. L. Ferreira, "Influência de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos," *Cerâmica Ind.*, vol. 14, no. 3, pp. 15–18, 2009.
- [2] A. T. da Fonseca, *Tecnologia do processamento cerâmico*. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.
- [3] H. C. da Silva, N. S. da Silva, and D. Hotza, "Influência do Quartzo na Deformação Piroplástica de Porcelanas Triaxiais," *Ceram. Ind.*, vol. 9, no. 5/6, pp. 42–46, 2004.
- [4] J. C. S. Ronchi, "Desenvolvimento de porcelanas triaxiais sinterizadas em atmosfera redutora," master's thesis on the Internet, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 2011.
- [5] D. Y. Tunçel and E. Özel, *Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies*. .
- [6] L. R. dos Santos Conserva *et al.*, "Pyroplastic deformation of porcelain stoneware tiles: Wet vs. dry processing," *Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 1, pp. 333–342, 2017.
- [7] A. Rita and S. Mendes, "Vista Alegre: história, colecionismo e mercado na atualidade," 2016.
- [8] J. Baptista and D. B. Lucas, *Introdução á ciência e tecnologia dos materiais cerâmicos*. Aveiro: Universidade Aveiro, Departamento de Engen, 1990.
- [9] T. Ruão, "Uma investigação aplicada ao caso da marca: o caso das porcelanas Vista Alegre," *Comun. e Soc.*, vol. 4, no. June, pp. 223–242, 2013.
- [10] J. P. S.R.Bragança, A.Zimner, "Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas," *Cerâmica Ind.*, vol. 65, pp. 485–497, 2019.
- [11] E. Ferraz, J. Coroado, R. Triães, and F. Rocha, "Conceitos e Sistematização Da Cerâmica Clássica : Matérias-Primas E Produtos," *Keramica N314*, p. 11, 2012.
- [12] P. M. R. Pereira, "Análise e melhoria do processo de fabrico de louça de hotelaria," master's thesis on the Internet, Faculdade de Engenharia do Porto, Porto, Portugal, 2018.
- [13] A. M. Bernardin, "Evolução Microestrutural de Porcelanas Brancas de Queima Rápida," master's thesis on the Internet, Universidade federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 2006.
- [14] E. Kamseu *et al.*, "Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 5, pp. 851–857, 2007.
- [15] W. M. Carty and U. Senapati, "Porcelain - Raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior," *Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 1, pp. 3–20, 1998.
- [16] F. J. Marciano Motta, A. Zanardo, M. Cabral Júnior, L. C. Tanno, and G. Cuchierato, "As Matérias-Primas Plásticas para a Cerâmica Tradicional : Argilas e Caulinos," *Cerâmica Ind.*, vol. 9, no. 2, pp. 33–46, 2004.
- [17] F. J. M. Motta, M. Cabral Jr., L. C. Tanno, and A. Zanardo, "As matérias-primas cerâmicas. Parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional," *Cerâmica Ind.*, vol. 7, no. 1, pp. 33–40, 2002.
- [18] A. V Milak *et al.*, "Estudo da deformação piropilástica em suportes cerâmicos obtidos com diferentes conteúdos de caulino e quartzo," *Cerâmica Ind.*, vol. 12, no. 6, pp. 17–21, 2007.
- [19] P. de S. Santos, *Tecnologia de argilas aplicada ás argilas Brasileiras*. Sao Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1975.
- [20] C. F. Gomes, *Argilas- O que são e para que servem*. Aveiro: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
- [21] C. F. Gomes, *Argilas - aplicações na indústria*. Aveiro: Universidade de Aveiro, Departameento de Engenharia Ceramica edo Vidro, 2002.

- [22] A. R. S. T.A.Martins, L.J.Q.Maia, A.L.Gesicki, "Caracterização física e química de argilas da cidade de Coxim," Mato Grooso do Sul, 2000.
- [23] L. R. Santos, F. G. Melchiades, E. Biscaro, A. Ferrari, and A. O. Boschi, "Avaliação de Caulino sedimentar do Estado do Pará como matéria - prima para o setor cerâmico- Parte I -Caracterização físico-química," *Cerâmica Ind.*, vol. 15, no. December, pp. 19–24, 2010.
- [24] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, "Aspectos teóricos e práticos sobre a resistência mecânica de porcelanas," *Cerâmica*, vol. 50, pp. 145–155, 2004.
- [25] H. L. Lira and G. a Neves, "Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 8, no. 3, pp. 110–117, 2013.
- [26] A. B. da Luz, F. A. F. Lins, and J. M. Coelho, "Feldspato - Capítulo 21," 2008.
- [27] P. L. Guzzo, "Quartzo - Capítulo 31," 2008.
- [28] D. W. Kingery, *Introduction to ceramics*. NewYork, 1976.
- [29] E. Sánchez *et al.*, "Revisiting pyroplastic deformation. Application for porcelain stoneware tile bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 601–609, 2019.
- [30] J. J. Restrepo and D. R. Dinger, "Controle da Deformação Piroplástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica," *Cerâmica Ind.*, vol. 8, no. 4, pp. 37–48, 2003.
- [31] D. Y. Tunçel and E. Özel, "Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1399–1407, 2012.
- [32] C. W. Parmelee, *Ceramic Glazes*. Ceramic Industry, 1947.
- [33] H. J. C. de Oliveira, *Apontamentos de Vidrados Cerâmicos*. Aveiro: Edições Almedina, S.A, 2017.
- [34] F. Ortega, "Conformação fluida de materiais cerâmicos," p. 8.
- [35] A. A. B. Gontijo, "Influência da consistência do molde de gesso na produção de peças cerâmicas obtidas por colagem de barbotina," master thesis, Centro Federal de Educação Tecnológica, Belo Horizonte, Brasil, 2016.
- [36] C. M. Gomes, "Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas," master thesis, Universidade federal de Santa Catarina, Florianopolis, Brasil, 2004.
- [37] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, "Microestrutura e propriedades de porcelanas," *Cerâmica*, vol. 50, pp. 291–299, 2004.
- [38] J. M. F. F. S.M.Olhero, "Avaliação dos fenómenos de segregação de partículas que ocorrem durante o enchimento por barbotina," Aveiro, 2001.
- [39] D. P. F. de S. F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, "Aspetos da reologia e da estabilidade de uspensões cerâmicas. Parte I: fundamentos," vol. 43, p. 10, 1997.
- [40] C. M. Gomes, J. P. dos Reis, J. F. Luiz, A. P. N. de Oliveira, and D. Hotza, "Desfloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas," *Cerâmica Ind*, vol. 51, no. 320, pp. 336–342, 2005.
- [41] M. Ferreira, "Estudo de características reológicas de pastas cerâmicas e propostas de melhoria," master's thesis, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2017.
- [42] D. G. G. Delavi, "Desfloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície," master thesis, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis, Brasil, 2011.
- [43] M. C. (UA) Vieira Rodrigues, "Optimização da barbotina para enchimento de alta Pressão de artigos de Porcelana," master thesis, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Aveiro, Portugal, 2009.
- [44] M. H. P. C. Canotilho, "Processos de cozedura em cerâmica," master's thesis on the Internet, Intituto Politécnico de Brança, Bragança, Portugal, 2003.
- [45] M. C. da S. R. da Costa, "Reciclagem de Caco Chacotado em Pastas de Porcelana de Cozedura Rápida para Utilização Industrial," master's thesis on the Internet,

- Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Aveiro, Portugal, 2009.
- [46] F. Güngör, "Investigation of pyroplastic deformation of whitewares: Effect of crystal phases in the CaO" based glassy matrix," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 13360–13366, Aug. 2018.
- [47] Y. Iqbal and W. E. Lee, "Fired Porcelain Microstructures Revisited," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3584–3590, 1999.
- [48] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 7, pp. 1599–1607, 2010.
- [49] B. Pinheiro, "Análise microestrutural de porcelana tradicional," 2005.
- [50] L. R. dos Santos, S. Nastri, S. Zenatti, A. V. Lot, F. G. Melchiades, and A. O. Boschi, "A evolução da deformação pirolástica de porcelanatos durante a queima," *Cerâmica Ind.*, vol. 24, no. 3, pp. 27–34, 2019.
- [51] E. Sánchez *et al.*, "Deformação de queima em grés porcelanato de grande formato: Efeito das variáveis de composição e de processo," *Cerâmica Ind.*, vol. 23, no. 2, pp. 7–16, 2018.
- [52] R. T. Zauberas, A. O. Boschi, R. Tognotti, and A. Ortega Boschi, "Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte II," *Cerâmica Ind.*, vol. 9, no. 1, pp. 15–22, 2004.
- [53] F. Güngör and N. Ay, "The effect of particle size of body components on the processing parameters of semi transparent porcelain," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 9, pp. 10611–10620, Jun. 2018.
- [54] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 1867–1873, 2008.