



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**USO DE RESÍDUOS DE QUEIMA DE CASCA DE CAFÉ E ARGILA DA REGIÃO  
SUL DA BAHIA NA OBTENÇÃO DE ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO**

**JOEL NOGUEIRA GONÇALVES**

**ORIENTADOR**

**PROFESSOR Dr. WILSON ACCHAR**

**Tese n.º 156 / 2015 / PPGCEM**

**Fevereiro 2015**

**NATAL - RN**

JOEL NOGUEIRA GONÇALVES

TESE DE DOUTORADO

USO DE RESÍDUOS DE QUEIMA DE CASCA DE CAFÉ E ARGILA DA REGIÃO SUL  
DA BAHIA NA OBTENÇÃO DE ISOLADOR ELÉTRICO CERÂMICO.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR

PROFESSOR Dr. WILSON ACCHAR

Fevereiro 2015

NATAL - RN

## DEDICATÓRIA DESTA OBRA

Especialmente aos meus pais, Lucio Gonçalves Sebastião, *in memoriam*, e Leoniza Nogueira Gonçalves, meus primeiros e mais dedicados educadores, eles me ensinaram mais que qualquer outra pessoa, principalmente a ser íntegro, ético e honrado, e a quem eu jamais terei palavras suficientes para expressar todo meu amor e carinho, com mesma intensidade à minha esposa Eliane e meus filhos Mariana e Lucas, e aos meus irmãos José Lucio, Jadir e Janice.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Wilson Acchar pela sua orientação no desenvolvimento deste trabalho, como também pela confiança depositada, paciência, estímulo e amizade.

Ao professor Dr. Elialdo Chibério, pela sua confiança e seu interesse em mostrar e abrir caminhos para que eu continue nesta trajetória, e pelo seu apoio incondicional a cada etapa deste trabalho.

Aos professores das disciplinas deste curso; Ana M. Segadães, Antonio Martinelli, Carlos Paskocimas, George Marinho, Maria Carolina, Rubens Marimbono e Wilson Acchar, pelos ensinamentos e experiências transmitidas que certamente compõem este trabalho.

Ao professor Uilame Umbelino e o amigo Murilo do Laboratório de Materiais Cerâmicos e Metais Especiais, pelo apoio nas medições de resistência elétrica e capacitância.

Aos amigos e irmãos que compõem a família LaPFiMC - Laboratório de Propriedades Físicas de Materiais Cerâmicos; Ana Paula, Antônio Carlos, Batista, Eduardo Galvão, Cláwsio, Gilberto Gaúcho, Gisele, Jorge Português, José Carlos, Keite, Larissa, Micheline, Paulo Chibério, Pedro Lima, Renata, Sheila, Vamberto e Yankel, por me fazer sentir em casa neste período de afastamento dos meus, pelo estímulo e apoio a pesquisa e pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos baianos e colegas de doutorado; Aldo, Anilson, César Rogério, Dilton, Edinaldo, Edmilson, Eduardo Dultra, Elenise, Élvio, Fernando Valverde, Guilherme, Ilder, Ismar, Lion, João Dantas, Jorge, Lourdes, Moacir, Mirtânia, Palma, Osvaldo, Raimundo Paranhos, Rui Mota, Sílvia e Wilson, pela amizade e pelos bons momentos de convivência em Salvador e Natal.

A todos os professores e técnicos dos campi IFBA Porto Seguro e Eunapólis pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento desta pesquisa, em especial aos amigos Edmilson, Eduardo Dultra e Guilherme Cabala pelas valiosas contribuições neste trabalho.

A todos os meus amigos, pelo apoio e motivação para superação dos obstáculos.

À minha esposa e companheira Eliane pelo apoio e compreensão em minhas ausências do convívio familiar, e aos meus filhos Lucas e Mariana que iniciam suas graduações em engenharia mecânica e elétrica, por compreenderem meu afastamento neste momento importante de sua formação profissional.

A Indústria Cerâmica Pérola Branca – Santa Luzia – Bahia, pelo fornecimento da argila de queima branca, proveniente da jazida de sua propriedade no município de Santa Luzia, no extremo sul da Bahia.

Ao Sr Fernando DeMartins proprietário da fazenda DeMartins em Eunápolis Bahia, pelo fornecimento do resíduo cinza de queima de casca de café.

A indústria Tecnogres Revestimentos Cerâmicos, pelo fornecimento das matérias primas caulim, feldspato e quartzo, oriundos de sua fábrica em Dias D´Ávila, no recôncavo da Bahia.

À UFU Universidade Federal de Uberlândia pela cessão de seus laboratórios de alta tensão para realização de ensaios de rigidez dielétrica, em especial ao técnico Rubinho pelo apoio neste trabalho.

Ao IFBA Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia, pelo estímulo a capacitação de seus docentes, pela cessão de equipamentos para ensaios de MEV, EDS, FRX e DRX.

À instituição UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, PPGCEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, pela oportunidade e apoio técnico financeiro para a realização deste trabalho.

Meu agradecimento principal e mais intenso é a Deus por me ter dado o discernimento, e por colocar pessoas e oportunidades tão especiais em minha vida.

## EPÍGRAFE

*...O que temos de aprender aprendemos fazendo, 'isto é engenharia' ...*

Aristóteles

*...”Tenha em mente que tudo que você aprende na escola é trabalho de muitas gerações. Receba essa herança, honre-a, acrescente a ela e, um dia, fielmente, deposite-a nas mãos de seus filhos”... ..“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original”... ..“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto”... ..“Não tente ser um homem bem sucedido, tente ser um homem de valor..”*

Albert Einstein

## RESUMO

A indústria de isoladores elétricos cerâmicos utiliza matérias primas nobres como argilas de queima branca silicosas e ou aluminosas, com a finalidade de oferecer plasticidade a massa e contribuir nas propriedades elétricas e mecânicas requeridas ao produto, e o feldspato com a função de fundente. Na composição das massas a literatura indica que a argila participa com percentuais entre 20 e 32, e o feldspato de 8 a 35, sendo materiais de custos significativos. Nesta pesquisa foi realizada a substituição total da argila comercial, pela argila de queima branca da região de Santa Luzia no sul da Bahia e substituição parcial do feldspato pelo resíduo de cinza da queima da casca de café conilon, da região extremo sul da Bahia. O objetivo das substituições destes materiais foi comprovar sua viabilidade técnica, bem como focar atenção da indústria cerâmica para o embrião de pólo cerâmico existente na região sul e extremo sul da Bahia, que possui reservas significativas de materiais nobres como a argila de queima branca de Santa Luzia, caulins, quartzos e feldspatos, além de gerar volume significativo do fundente alternativo, resíduo de cinza de queima da casca de café conilon. A argila Santa Luzia é matéria prima nobre cuja atual aplicação comercial é na produção de telhas brancas. O fundente resíduo de cinza de casca de café é descartado nos locais de produção com impacto ambiental negativo. Foram utilizados diagramas de fase e delineamento de misturas para otimização e redução de custos na pesquisa. Os resultados comprovaram as expectativas de obtenção de isoladores elétricos cerâmicos com a argila de queima branca de Santa Luzia, e substituição de até 35,4 % do feldspato, por resíduo tratado de cinza de queima de casca de café conilon. O delineamento de misturas que apresentou os melhores resultados foi para a formulação com percentuais de: argila 26,4 a 30,4%; caulim 14,85 a 17,1%; feldspato de 12,92 a 16,96%; resíduo R2 de 7,08 a 9,2% e quartzo de 32,5 a 38,75%, percentuais em relação à massa total da mistura. Os melhores resultados indicados pelo modelo do delineamento de misturas foram; porosidade 0,2 a 1,4%, absorção de água de 0,1 a 0,7%, resistência mecânica à flexão de 35 a 45 MPa, rigidez dielétrica de 35 a 41 kV/cm, resistividade transversal de  $8 \times 10^9$  a  $2,5 \times 10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  e a constante dielétrica  $\epsilon / \epsilon_0$  de 7 a 10,4, atendendo aos parâmetros para fabricação de isoladores elétricos cerâmicos de baixa e média tensão.

**Palavras chave:** cerâmica; isoladores elétricos; resíduo; delineamento misturas; diagrama fases.

## ABSTRACT

The electrical ceramic insulators industry, uses noble raw materials such as siliceous and aluminous clays of white burning, in order to provide plasticity of the mass and contribute to electrical and mechanical properties required of the product, and feldspar with the flux function. In literature references the composition of the masses indicates that the clay participates in percentage between 20 and 32, and feldspar 8 to 35, these materials have significant cost. In this research was performed the total replacement of commercial clay, for white burning clay from Santa Luzia region in southern Bahia and partial replacement of feldspar by ash residue of husk conilon coffee burning, from extreme south of Bahia. The objective of replacement these raw materials is to aver its technical feasibility and call attention for the embryo pole of ceramic industry for the existing in the south and extreme south of Bahia, which has significant reserves of noble raw materials such as clay white burning, kaolin, quartz and feldspar, and generates significant volume of gray husk conilon coffee as alternate flux. Clay Santa Luzia is prima noble material whose current commercial application is the production of white roofing. The residue of coffee husk ash is discarded near of production sites and is harmful to the environment. Phase diagrams and statistic design of experiments, were used for optimization and cost savings in research. The results confirmed the expectations of obtaining electrical ceramic insulators, with white burning clay of Santa Luzia and partial replacement up to 35.4% of feldspar, by treaty residue of conilon ash coffee husk burning. The statistic design that showed best results was for formulation with percentages of: clay 26.4 to 30.4%; kaolin 14.85 to 17.1%; feldspar 12.92 to 16.96%; R2 residue 7.08 to 9.2% and Quartz 32.5 to 38.75%, relative to the total mass of the mixture. The best results indicated; 0.2 to 1.4% apparent porosity, water absorption 0.1 to 0.7%, flexural strength 35 to 45MPa, dielectric strength 35-41 kV/cm, the transverse resistivity  $8 \times 10^9$  to  $2.5 \times 10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  and for the dielectric constant  $\epsilon/\epsilon_0$  7 to 10.4, specification parameters for manufacturing ceramic electrical insulators of low and medium voltage

**Keywords:** ceramic; electrical insulators; waste; planning of mixtures; phases diagram.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.....	28
Figura 2 - Bandas de energia condutores semicondutores e isolantes e nível de Fermi.....	30
Figura 3 – Desenho ilustrativo da porosidade aberta (a) e (b) e porosidade fechada (c).....	32
Figura 4 - Diagrama triaxial de composição de produtos. ....	33
Figura 5 - Diagrama ternário mostrando as regiões de aplicação das porcelanas. ....	34
Figura 6 - Tetraedro de Sílica.....	38
Figura 7 - Diagrama triangular para classificação textural dos solos.....	39
Figura 8 - Transformações displasivas ou reconstitutivas estruturais da sílica.....	42
Figura 9 - Diagrama Fases $\text{SiO}_2$ .....	43
Figura 10 - Descarte inadequado das cinzas da casca de café.....	48
Figura 11 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (completo).....	50
Figura 12 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ mostrando localização da argila e do rejeito.....	51
Figura 13 - Exemplo de gráfico planejamento de misturas com três fatores.....	53
Figura 14 - Fluxograma para metodologia experimental.....	54
Figura 15 - Região Betânia município de Santa Luzia - Bahia.....	56
Figura 16 - Localização do depósito de Betânia em Santa Luzia – BA.....	57
Figura 17 – Fornalha fonte da cinza da queima de casca de café.....	58
Figura 18 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (reduzido à região mulita). ....	62
Figura 19 - Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .....	63
Figura 20 - Modelo para delineamento de mistura simplex centróide.....	65
Figura 21 - Nomenclatura adotada para os pontos do delineamento simplex centróide. ....	65
Figura 22 – Área de mistura no diagrama de delineamento de mistura 0 a 100%.....	66
Figura 23 – Triângulo equilátero de delimitação para área de mistura.....	67
Figura 24 - Detalhe variação matérias primas na massa total e no componente triaxial. ....	69

Figura 25 - Formato dos corpos de prova. ....	72
Figura 26 - Dispositivo de corte e dimensões da amostra para ensaio de rigidez dielétrica. ...	75
Figura 27 - Porta amostras para ensaios de resistência elétrica e capacitância. ....	75
Figura 28 - Ponte RLC - HP - Medição de resistência elétrica e capacitância. ....	76
Figura 29 - Distribuição granulométrica para caulim e argila Santa Luzia. ....	79
Figura 30 - Distribuição granulométrica para os fundentes feldspato e resíduo R2. ....	80
Figura 31 - Distribuição granulométrica matéria prima inerte quartzo. ....	81
Figura 32 – Gráfico DRX para a matéria prima argila SL. ....	83
Figura 33 - Gráfico DRX da matéria prima caulim. ....	84
Figura 34 - Gráfico DRX da matéria prima feldspato. ....	84
Figura 35 -- Gráfico DRX da matéria prima resíduo R2. ....	85
Figura 36 – Curvas da ATG e ATD Argila Sl. ....	86
Figura 37 - Diagrama de fases Leucita-SiO <sub>2</sub> -Mulita - PM0. ....	88
Figura 38 - Diagrama de fases Leucita-SiO <sub>2</sub> -Mulita - PM2. ....	90
Figura 39 - Diagrama de fases Leucita-SiO <sub>2</sub> -Mulita - PM6. ....	91
Figura 40 - Diagrama de fases Leucita-SiO <sub>2</sub> -Mulita - PM6R. ....	93
Figura 41 - Diagrama de fases S-A-C - PM0. ....	95
Figura 42 - Diagrama de fases S-A-C – PM2. ....	96
Figura 43 - Diagrama de fases S-A-C – PM6. ....	98
Figura 44 - Diagrama de fases S-A-C – PM6R. ....	99
Figura 45- Dilatometria da massa com fundente feldspato - PM0. ....	100
Figura 46 – Dilatometria da massa com fundente feldapato e resíduo R2 - PM6R. ....	101
Figura 47 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM0 1200°C. ....	102
Figura 48 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM0 1200°C. ....	103
Figura 49 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM0 1200°C. ....	103

Figura 50 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM0 1200°C.	104
Figura 51 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM0 1250°C. .....	105
Figura 52 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM0 1250°C. .....	105
Figura 53 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM0 1250°C.....	106
Figura 54 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM0 1250°C.	106
Figura 55 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM2 1200°C.....	107
Figura 56 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM2 1200°C. .....	108
Figura 57 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM2 1200°C.....	108
Figura 58 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM2 1200°C.	109
Figura 59 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM6 1200°C.....	110
Figura 60 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM6 1200°C. .....	110
Figura 61 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM6 1200°C.....	111
Figura 62 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM6 1200°C.	111
Figura 63 - Superfície de resposta para resistividade transversal ( $\rho$ ) na formulação PM6 1200°C.....	112
Figura 64 - Superfície de resposta para constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) na formulação PM6 1200°C. .....	112
Figura 65 - Delimitação de área reduzida PM6R em PM6. ....	114
Figura 66 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM6R 1200°C.....	115
Figura 67 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM6R 1200°C. .....	115

Figura 68 - Superfície de resposta para tensão de ruptura flexão (TRF) na formulação PM6R 1200°C.....	116
Figura 69 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica ( $E_d$ ) na formulação PM6R 1200°C. ....	116
Figura 70 - Superfície de resposta para resistividade transversal ( $\rho$ ) na formulação PM6R 1200°C.....	117
Figura 71 - Superfície resposta constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) formulação PM6R 1200°C. ....	117
Figura 72 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM0 - 1200°C.....	118
Figura 73 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM0 - 1250°C.....	119
Figura 74 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM2 - 1200°C.....	120
Figura 75 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM6 - 1200°C.....	121
Figura 76 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM6R 1200°C. ....	122
Figura 77 - MEV CPs sinterizados formulação PM0 a) 500x, b) 10kx.....	124
Figura 78 - MEV CPs sinterizados formulação PM2 a) 500x, b) 10kx e c) 15kx.....	125
Figura 79 - MEV CPs sinterizados formulação PM6 a) 500x, b) 10kx e c) 15kx.....	127
Figura 80 - MEV CPs sinterizados formulação PM6R a) 500x, b) 2kx, c) 10kx e d) 15kv. .	129
Figura 81 - EDS formulação PM6R 1200°C a) localização e b) picos identificados. ....	130
Figura 82 – Extrusora desenvolvida para verificação de resultados.....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações técnicas de porcelanas elétricas norma IEC 60672 1999.....	31
Tabela 2 – Características de materiais isolantes elétricos. ....	31
Tabela 3 - Resultados obtidos propriedades isoladores elétricos pesquisa UFRN.....	32
Tabela 4 - Composição de massas cerâmicas para isoladores elétricos por classe. ....	35
Tabela 5 - Síntese das composições de massas cerâmicas elétricas na literatura.....	36
Tabela 6 - Designação das frações granulométricas e respectivos limites dimensionais. ....	39
Tabela 7 - Hierarquia de gestão de resíduos sólidos.....	44
Tabela 8 - Síntese de ensaios da argila de Santa Luzia - SENAI SC – Criciúma. ....	57
Tabela 9 - FRX do resíduo cinza ‘in natura’ e do resíduo R2.....	59
Tabela 10 - Formulação para massas cerâmicas elétricas para diagrama triaxial .....	64
Tabela 11 - Pontos para modelo simplex e suas proporções de mistura.....	68
Tabela 12 - Planejamentos de experimento com percentuais de resíduo R2 na massa. ....	68
Tabela 13 - Caracterização química por FRX matérias primas.....	82
Tabela 14 - Proporções das misturas PM0 e composição em fases para S-A-K. ....	88
Tabela 15 - Proporções das misturas PM2 e composição em fases para S-A-K. ....	89
Tabela 16 - Proporções das misturas PM6 e composição em fases para S-A-K. ....	91
Tabela 17 - Proporções das misturas PM6R e composição em fases para S-A-K. ....	92
Tabela 18 - Proporções das misturas PM0 e composição em fases para S-A-C. ....	94
Tabela 19 - Proporções das misturas PM2 e composição em fases para S-A-C. ....	96
Tabela 20 - Proporções das misturas PM6 e composição em fases para S-A-C. ....	97
Tabela 21 - Proporções das misturas PM6R e composição em fases para S-A-C.....	99
Tabela 22 - EDS formulação PM6R .....	131
Tabela 23 - Quadro resumo resultados obtidos e referência literatura. ....	132
Tabela 24 - Resultados PA, AA e TRF - Amostras produzidas por extrusão. ....	133

## ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	- Absorção de Água
AG	- Análise Granulométrica
ABC	- Associação Brasileira de Cerâmica
ABDI	- Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACS	- <i>American Ceramic Society</i> -
Argila SL	- Argila de Santa Luzia - Bahia
ATG	- Análise Termogravimétrica
ATD	- Análise Térmica Diferencial
CBPM	- Companhia Bahiana de Pesquisa Mineral
CP	- Corpos de Prova
DIL	- Análise Dilatométrica
DRX	- Difração de Raios X
EDS	- <i>Energy Dispersive System</i>
FRX	- Fluorescência de Raios X
ICDD	- <i>International Center for Diffraction Data</i>
IEC	- <i>International Electrotechnical Commission</i> .
IFBA	- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Bahia.
IFRN	- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte.
IP	- Índice de plasticidade.
ISSO	- <i>International Organization of Standardization</i>
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> .
LaPFiMC	- Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos
LL	- Limite de Liquidez
LP	- Limite de Plasticidade
MDIC	- Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior
MEA	- Massa Específica Aparente
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	- Norma Brasileira Regulamentada
PA	- Porosidade Aparente

PIB	- Produto Interno Bruto
PM x	- Planejamento de Mistura índice 0, 2, 6 e 6R
PNRS	- Política Nacional de Resíduos Sólidos
PNUMA	- Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
RLq	- Retração Linear de queima
TRF	- Tensão de Ruptura a Flexão
UNEP	- <i>United Nation Environmen Programme</i>
UFRN	- Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
UFU	- Universidade Federal de Uberlândia.
SENAI	- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SI	- Sistema internacional de Unidades

## SÍMBOLOS

<b>A</b>	- Área de uma secção ou figura ( $m^2$ ou $cm^2$ ou $mm^2$ ).
<b>b</b>	- Largura da base do corpo de prova (mm).
<b>C</b>	- Capacitância (Farad).
<b>d.e.e.</b>	- Diâmetro esférico equivalente
<b>Ed.</b>	- Rigidez dielétrica (KV/mm).
<b>E</b>	- Energia.
<b>E<sub>F</sub></b>	- Energia de Fermi.
<b>E<sub>G</sub></b>	- Energia de GAP.
<b>F</b>	- Forças aplicada no instante da ruptura (N).
<b>h</b>	- Altura ou espessura do corpo-de-prova (mm).
<b>K</b>	- Permissividade relativa ou Constante dielétrica do material (F/m).
<b>L</b>	- comprimento distância (m ou cm ou mm).
<b>M<sub>0</sub></b>	- Massa inicial corpo de prova verde seco em estufa por 24 horas (g).
<b>M<sub>i</sub></b>	- Massa do corpo de prova sinterizado úmido e imerso em água (g).
<b>M<sub>s</sub></b>	- Massa do corpo de provas a seco após sinterização (g).
<b>M<sub>u</sub></b>	- Massa do corpo de provas úmido (g)
<b>P</b>	- Pressão (atm).
<b>R</b>	- Resistência elétrica ( $\Omega$ ).
<b>R<sub>2</sub></b>	- Resíduo cinza de casca de café tratado (óxido potássio reduzido).
<b>T</b>	- Temperatura.
<b>°C</b>	- Unidade de temperatura em Graus Celsius.
<b><math>\epsilon</math></b>	- Permissividade absoluta do material.
<b><math>\epsilon_0</math></b>	- Permissividade absoluta do vácuo.
<b><math>\Omega</math></b>	- Unidade de medida de resistência elétrica.
<b><math>\rho</math></b>	- Resistividade elétrica do material ( $\Omega.cm$ ).

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	21
1.2 Objetivo geral .....	24
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
2.1 Cerâmica branca .....	28
2.2 Isoladores elétricos cerâmicos .....	29
2.3 Propriedades para isoladores elétricos cerâmicos. ....	30
2.4 Composição de massas para isoladores elétricos cerâmicos. ....	33
2.5 As matérias primas para isoladores elétricos cerâmicos e suas funções .....	36
2.5.1 Argilas .....	37
2.5.2 Caulim .....	40
2.5.3 Fundentes .....	40
2.5.4 Quartzo .....	42
2.6 Resíduos e a indústria cerâmica. ....	44
2.6.1 Resíduos no planeta .....	44
2.6.2 Resíduos no Brasil. ....	45
2.6.3 Resíduo de cinza da queima da casca de café .....	47
2.7 Diagramas de fases. ....	49
2.8 Planejamento fatorial ou delineamento de misturas .....	51
<b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	54
3.1 Materias primas. ....	55
3.1.1 Caulim, Feldspato e Quartzo .....	55
3.1.2 Argila de queima branca Santa Luzia .....	55
3.1.3 Resíduo da cinza de queima de casaca de café .....	58
3.1.4 Tratamento Resíduo cinza de queima de casaca de café .....	59
3.2 Processamento e caracterização das materias primas .....	60

<b>3.2.1 Redução do tamanho das partículas.....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.2 Análise granulométrica (AG).....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX).....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.4 Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.5 Análises térmicas.....</b>	<b>61</b>
<b>3.3 Aplicação de diagrama de fases para previsão das propriedades.....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.1 Diagrama de fases S-A-K.....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.2 Diagrama de fases S-A-C para previsão das propriedades.....</b>	<b>63</b>
<b>3.4 Formulação dos corpos de prova e delineamento de misturas.....</b>	<b>63</b>
<b>3.4.1 Formulação para aplicação no diagrama triaxial de mistura.....</b>	<b>63</b>
<b>3.4.2 Delineamento de misturas.....</b>	<b>65</b>
<b>3.4.3 Delineamento de misturas com diagrama triaxial.....</b>	<b>66</b>
<b>3.5 Produção dos corpos de prova.....</b>	<b>70</b>
<b>3.5.1 Secagem e pesagem das matérias primas.....</b>	<b>70</b>
<b>3.5.2 Homogeneização da massa.....</b>	<b>70</b>
<b>3.5.3 Conformação e caracterização do corpo de prova a verde.....</b>	<b>71</b>
<b>3.5.4 Análises dilatométrica.....</b>	<b>72</b>
<b>3.5.5 Sinterização dos corpos de prova.....</b>	<b>72</b>
<b>3.6 Propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados.....</b>	<b>73</b>
<b>3.6.1 Absorção de água e porosidade aparente.....</b>	<b>73</b>
<b>3.6.2 Tensão de ruptura a flexão.....</b>	<b>74</b>
<b>3.6.3 Resistividade elétrica do material.....</b>	<b>74</b>
<b>3.6.4 Constante dielétrica do material.....</b>	<b>76</b>
<b>3.6.5 Rigidez dielétrica do material.....</b>	<b>77</b>
<b>3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>4.1 Caracterização das matérias primas.....</b>	<b>79</b>

<b>4.1.1</b>	<b>Análise granulométrica.</b>	<b>79</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Fluorescência de raios X (FRX).</b>	<b>81</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Difração de raios X (DRX) das materias primas.</b>	<b>83</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Análises térmicas das matérias primas.</b>	<b>85</b>
<b>4.2</b>	<b>Diagrama de fases aplicado às formulações.</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM0.</b>	<b>87</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM2.</b>	<b>89</b>
<b>4.2.1.3</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM6.</b>	<b>90</b>
<b>4.2.1.4</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM6R.</b>	<b>92</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Diagrama de fases do sistema sílica-alumina-óxido de cálcio.</b>	<b>93</b>
<b>4.2.2.1</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM0.</b>	<b>94</b>
<b>4.2.2.2</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM2.</b>	<b>95</b>
<b>4.2.2.3</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM6.</b>	<b>97</b>
<b>4.2.2.4</b>	<b>Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM6R.</b>	<b>98</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise dilatométrica.</b>	<b>100</b>
<b>4.3</b>	<b>Delineamento de misturas.</b>	<b>102</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Delineamento de misturas para a formulação de referência – PM0 1200°C.</b>	<b>102</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Delineamento de misturas para a formulação de referência – PM0 1250°C.</b>	<b>104</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Delineamento de misturas para a formulação – PM2 1200°C.</b>	<b>107</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Delineamento de misturas para a formulação – PM6 1200°C.</b>	<b>109</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Delineamento de misturas para formulação – PM6R 1200°C.</b>	<b>113</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise por DRX para os corpos de prova sinterizados.</b>	<b>118</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Difração de raios X para os CPs da formulação PM0.</b>	<b>118</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Difração de raios X para CP da formulação PM2.</b>	<b>120</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Difração de raios X para CP da formulação PM6.</b>	<b>121</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Análise por difração de raios X (DRX) CP formulação PM6R.</b>	<b>122</b>
<b>4.5</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).</b>	<b>123</b>

<b>4.5.1</b>	<b>Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM0.....</b>	<b>123</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM6.....</b>	<b>126</b>
<b>4.5.4</b>	<b>Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM6R.....</b>	<b>128</b>
<b>4.6</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva (EED).....</b>	<b>130</b>
	<b>Tabela 22 - EDS formulação PM6R.....</b>	<b>131</b>
<b>4.7</b>	<b>Síntese dos resultados obtidos.....</b>	<b>131</b>
<b>4.8</b>	<b>Caracterização dos corpos de prova PM6R produzidos por extrusão.....</b>	<b>132</b>
	<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>134</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>134</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões.....</b>	<b>135</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>136</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>141</b>
	<b>ANEXO I - Analise Química amostras argila de Santa Luzia Edital CBPM.....</b>	<b>141</b>
	<b>ANEXO II - Caracterização Física SENAI SC - Amostra F 37 A.....</b>	<b>143</b>
	<b>ANEXO III - Análise Química FRX SENAI SC - Amostra F 37 A.....</b>	<b>144</b>
	<b>ANEXO IV - Tratamento da cinza da casca de café ( DULTRA, 2013, p.50 e 51.).....</b>	<b>145</b>
	<b>ANEXO V - Análises térmicas ATG, ATD e drTG (DULTRA, 2013).....</b>	<b>146</b>

## **CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **1.1 Introdução**

As propriedades físicas e químicas das cerâmicas são objeto de pesquisa nas mais diversas áreas; estrutural, revestimento, refratários, isolantes térmicos e elétricos, semicondutores, supercondutores etc. A porcelana é uma cerâmica caracterizada principalmente pela baixa porosidade, com ampla variedade tipos e as mais diversas aplicações, uma delas é a porcelana para fins elétricos. Caracterizada como um dielétrico sólido, esta porcelana destaca-se principalmente pela sua alta capacidade de isolamento elétrica e resistência mecânica.

Os principais tipos de isoladores elétricos são fabricados a partir de polímeros, vidros e porcelanas. A produção dos isoladores elétricos cerâmicos requer algumas características fundamentais, que podem ser obtidas através da seleção e combinação de matérias primas, e de processos produtivos. A primeira característica é o baixo teor de metais, o que reduz a presença de elétrons em banda de condução e aumenta a distância entre átomos de metais, ocasionando elevação na resistividade elétrica. Um segundo fator determinante é a obtenção de baixa porosidade fechada, o que reduz o volume de gases e íons na estrutura do material e que também aumenta a resistividade elétrica. Como terceiro fator também de grande relevância é a baixa absorção de água, pois a presença da água em campo elétrico facilita a formação de íons e propicia aumento de sua mobilidade, e conseqüentemente eleva a condutividade elétrica do material. O conjunto destes três fatores propicia uma alta capacidade de isolamento elétrica que aliada a outra propriedade, não menos importante para os isoladores elétricos, que é a alta resistência mecânica, levam a um produto altamente eficiente e de custo competitivo com os isoladores elétricos de vidro e poliméricos.

A cerâmica de queima branca é comumente utilizada na produção de isolantes elétricos, principalmente devido aos baixos teores óxido de ferro, o qual é muito comum nas jazidas de argila e cuja presença reduz a isolamento elétrica da cerâmica. Os altos teores de óxido de ferro são facilmente detectados em argilas devido a sua coloração cinza escuro ou bege, e que resulta em coloração avermelhada, alaranjada amarelada ou bege no produto final.

---

## CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

A argila de queima branca apresenta coloração cinza claro e seu produto de queima é normalmente branco.

As argilas da região de Santa Luzia apresentam variações de composição química e cor de queima, As empresas instaladas nesta região, proprietárias das licenças de lavra, são produtoras de telhas brancas, porém outros produtos de maior valor agregado podem ser obtidos destas matérias primas, como se pretende mostrar neste estudo. As argilas menos nobres destas jazidas tem sido utilizada atualmente na produção de cerâmica estrutural, sua composição resulta em produtos de queima vermelha, alaranjada, amarelo claro e bege. A Indústria Cerâmica Pérola Branca Ltda, selecionou e preserva as áreas de melhor qualidade das argilas em sua lavra que resultam em queima branca, e prevê sua utilização em produtos de maior valor agregado. Um dos objetivos desta pesquisa é estudar a utilização da argila de queima branca da região de Santa Luzia no sul da Bahia, para a produção de isoladores elétricos cerâmicos.

Os componentes básicos das chamadas porcelanas silicosas e aluminosas são as argilas aluminosas e ou silicosas, caulins, feldspato e/ou outros fundentes e o quartzo, e uma de suas aplicações é na fabricação de isoladores elétricos de baixa e alta tensão. A microestrutura desenvolvida durante o processamento cerâmico influencia nas propriedades dielétricas e mecânicas do material obtido, esta microestrutura é resultado de uma combinação de matérias primas, taxas de aquecimento, temperatura máxima e tempo dos patamares de queima. As impurezas e a atmosfera de sinterização também interferem nas reações químicas e na formação da microestrutura da porcelana. Faz se necessário estudo da relação entre essas variáveis, e suas influências nas propriedades das cerâmicas obtidas, objetivando produtos que apresentem boas propriedades mecânicas e dielétricas, bem como, custos mais baixos ou compatíveis com os disponíveis no mercado.

Os fundentes nas massas para cerâmicas brancas propiciam a formação da fase líquida que permite a saída de gases produzidos no processo de sinterização, reduzindo a porosidade e a absorção de água e proporcionam também condições termodinâmicas para a formação de agulhas de cristais de mulita e/ou wollastonita aumentando a resistência mecânica.

---

## CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

O fundente de maior aplicação comercial em cerâmicas brancas é o feldspato, porém seu custo é significativo no valor do produto final, a pesquisa investe na busca por fundentes alternativos, com custos inferiores ou iguais ao do feldspato, de forma manter ou aprimorar as propriedades especificadas a cada produto. Esta pesquisa propõe a substituição parcial do fundente feldspato por resíduo que queima da casca de café, com obtenção de propriedades especificadas por normas, redução da temperatura de sinterização e ainda redução do custo dos fundentes, pois a cinza é material de descarte na região sul da Bahia e seu tratamento de redução de óxido de potássio é de baixíssimo custo.

## 1.2 Objetivo geral

Considerando a predisposição das empresas das regiões sul e extremo sul da Bahia em buscar alternativas mais lucrativas para estas matérias primas nobres, a perspectiva de surgimento de um pólo cerâmico nesta região a partir do embrião já instalado, que produz cerâmica estrutural com as argilas menos nobres das jazidas, e principalmente pelo volume e qualidade dos materiais das jazidas licitadas e ainda as perspectivas de jazidas já identificadas pela CBPM na região. Esta pesquisa tem como objetivo geral estudar a viabilidade tecnológica para obtenção de isoladores elétricos cerâmicos, a partir da matéria-prima argila de queima branca da região de Santa Luzia no sul do estado da Bahia, e utilizar como fundente o resíduo cinza da queima de casca de café produzida na região extremo sul da Bahia, com tratamento para redução do óxido de potássio, em substituição parcial ao feldspato,

## 1.3 Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste estudo destacam se:

- ✓ Caracterização físico-química das matérias-primas; argila de Santa Luzia - Bahia;
- ✓ Formular as massas iniciais com as proporções de matérias primas constantes na literatura;
- ✓ Utilizar diagramas de fases  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  para análise das tendências das reações químicas e formação de fases, e auxiliar na definição das formulações;
- ✓ Aplicar a ferramenta estatística delineamento de misturas para obter um modelo matemático para os resultados para misturas intermediárias afim de determinar neste modelo uma região ótima dos resultados. Formular e testar misturas na região ótima.
- ✓ Avaliação das propriedades elétrica e mecânicas nos corpos de prova sinterizados,
- ✓ Verificação do efeito da substituição do feldspato pelo resíduo, na temperatura de sinterização, para as composições estudadas e a sua influência nos resultados obtidos;

**Caráter inovador e inovação tecnológica**

Nas pesquisas bibliográficas não foram identificados trabalhos que abordassem o uso das argilas de Santa Luzia Bahia e/ou utilização de resíduo de queima de casca de café como fundente, com objetivo de produção de isoladores elétricos. Com base nas perspectivas de resultados, pretendemos caracterizar como inovação tecnológica a produção de isoladores elétricos utilizando a argila de queima branca de Santa Luzia no sul da Bahia, bem como a substituição parcial do fundente feldspato, por resíduos de cinza de queima da casca de café da região sul da Bahia, com tratamento para redução do óxido de potássio, na produção de isoladores elétricos. Como objetivos implícitos estão; a possibilidade de produção de isoladores elétricos nas regiões sul e extremo sul da Bahia, a redução de custo de produção com a utilização de argila local, substituição parcial do feldspato pelo resíduo de cinza de casca de café (disponível na região sem custo) e redução da temperatura de sinterização em 200°C, de 1400°C para 1200°C, com a adição do resíduo como fundente.

## CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra cerâmica é derivada do grego “Keramos”, que significa "barro de oleiro," ou "cerâmica". Sua origem é um termo que significa em sânscrito "para queimar." No início os gregos usaram "Keramos" ao descrever produtos obtidos por aquecimento de materiais que contêm argila. O termo é antigo e incluiu todos os produtos feitos a partir do barro “queimado”, por exemplo, tijolos, cerâmicas refratárias, louça sanitária e utensílios de mesa. (CARTER, 2007, p. 4).

Com relevante papel na economia do país, forte reflexo no desenvolvimento social, a indústria cerâmica procura vencer os desafios do setor e buscar novas oportunidades para seu desenvolvimento; modernizando seu parque industrial, implementando práticas sustentáveis como fontes de energia renováveis, principalmente a biomassa residual de outros processos industriais, ações ecológicas nas jazidas e utilização de resíduos na composição das massas base para seus produtos. Segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), setor industrial cerâmico superou 1% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro em 2012, sendo responsável por mais de 293 mil empregos diretos, gerados por 7,4 mil empresas com faturamento de R\$ 18 bilhões, um setor que prevê crescimento nos próximos anos (ABDI /MDIC, 2014). As Universidades e órgãos de pesquisa tem sido fortes aliados na superação destes desafios do setor ceramista no Brasil.

Decorrente da heterogeneidade do setor, determinada pela aplicabilidade dos produtos finais, origem mineralógica, composição química, propriedades, temperaturas de sinterização, método de moldagem e outros fatores, se tornou impositivo classificar as cerâmicas. Inúmeros modelos têm sido desenvolvidos para tal, e a forma mais usual é através da aplicação dos produtos, sendo que uma das vertentes divide as cerâmicas em tradicionais e avançadas, porém, esta é comumente considerada simplista, pois o termo avançado não tem aceitação geral, por ainda manter um conceito de vasta abrangência. É comum encontrar extratificação das cerâmicas chamadas avançadas em grupos como cerâmicas técnicas, especiais, finas e de engenharia. As cerâmicas tradicionais têm estreita relação com os materiais que têm sido desenvolvidos desde as primeiras civilizações, dentre eles estão a cerâmica estrutural, utensílios de argila e refratários à base de argila, com os quais também é comum agrupar os cimentos, concretos e vidros. As cerâmicas tradicionais, devido a sua extensa gama de

aplicações e custos relativamente baixos das matérias primas e de seus processos de produção, ainda representam o maior volume dos produtos oriundos da indústria cerâmica, além do fato de suas tecnologias estarem relativamente dominadas. As cerâmicas avançadas incluem cerâmicas para aplicações elétricas, magnéticas, eletrônicas, ópticas e estruturais para ambientes sujeitos a elevadas temperaturas e/ou quimicamente agressivos. Em anos recentes a pesquisa tem-se concentrado em cerâmicas avançadas, cerâmicas que, com pequenas exceções foram desenvolvidas nas últimas seis décadas, sendo ainda passíveis de evolução em suas composições e processos produtivos.

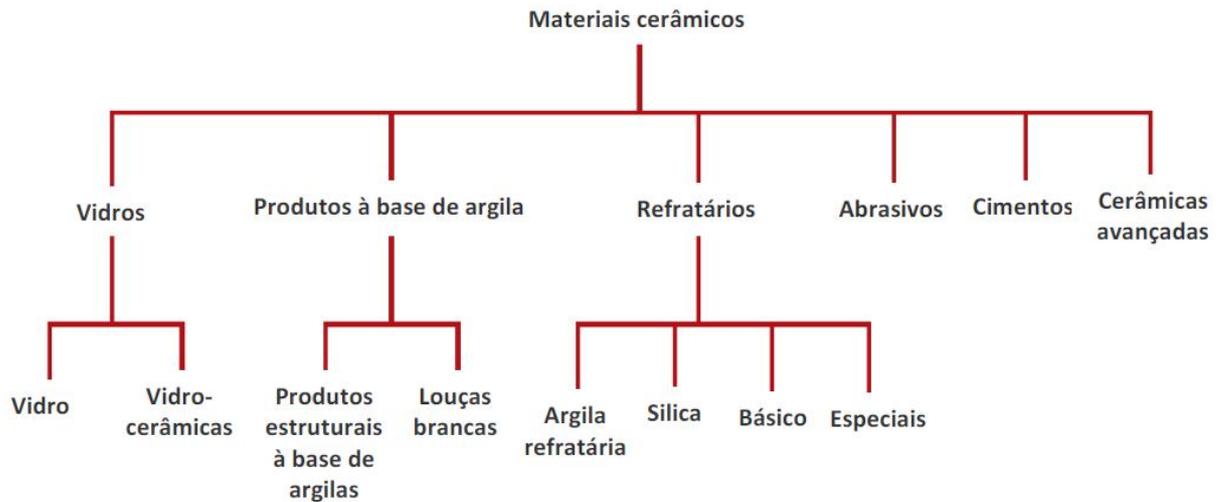
A ABC, Associação Brasileira de Cerâmica, uma das entidades de maior credibilidade do setor cerâmico brasileiro, publica em seu site em caráter permanente, uma classificação das cerâmicas em; vermelha, revestimento, cerâmica branca, refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, cerâmica de alta tecnologia e cerâmica avançada. Acrescenta ainda uma classe para vidro, cimento e cal, como produtos cerâmicos, porém ressalta que para alguns autores os vidros não são produtos cerâmicos (ABCERAM, 2014).

Na vasta literatura sobre cerâmica sugere diversas outras classificações com critérios e justificativas próprios, uma delas é estruturada pelo professor Wilson Acchar em sua publicação Estrutura e propriedade dos materiais cerâmicos, como segue:

Os materiais cerâmicos podem ser divididos em cerâmicas tradicionais, das quais fazem parte: os silicatos, as argilas, as porcelanas os vidros, etc.; e em cerâmicas técnicas, as quais são também conhecidas como cerâmicas avançadas, cerâmicas de alta performance ou cerâmica fina. (Acchar, 2010, p.11).

Algumas classificações das cerâmicas são mais estratificadas, todas buscam atender determinadas áreas de aplicação ou de estudos, de forma a simplificar o entendimento das diversas áreas das cerâmicas, tanto por sua composição ou aplicação. Outra classificação que pode ser entendida como mais genérica, talvez por ser uma obra didática adotada em diversas áreas de estudo de materiais em universidades, é proposta por William D. Callister Jr, em Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução, mostrada na figura 1.

Figura 1 – Classificação dos materiais cerâmicos com base na sua aplicação.



Fonte: Callister, 2008, p. 334

## 2.1 Cerâmica branca

*A cerâmica branca se destaca por suas propriedades, dentre elas a cor. Ela é empregada no processo de fabricação de louça sanitária, porcelana de mesa, porcelana elétrica e de laboratório. Em geral, esses produtos são fabricados a partir de misturas de matérias-primas, usualmente argilas, caulim, materiais fundentes (como o feldspato) e o quartzo. As temperaturas de queima são elevadas para que possam ser obtidos produtos densos e de alta dureza. Em particular, as porcelanas elétricas têm excelentes propriedades elétricas, o que permite a fabricação de isoladores, capacitores, termistores e outros, e mantêm estas propriedades ao longo de sua vida útil. Além de sua resistência à alta tensão, a porcelana dielétrica apresenta alta temperatura de fusão, como também uma alta resistência à variação de temperatura e uma elevada resistência mecânica, permitindo a produção de peças complexas. Também, apresenta ótima resistência a ataques químicos. (SILVA, Elialdo, 2010, p. 7).*

As cerâmicas brancas recebem esta denominação pela cor dos produtos pós queima, resultado da seleção das matérias primas componentes de suas massas. As matérias primas básicas que as compoem são: argila plástica de queima branca, caulins, quartzos e fundentes, dentre estes os feldspatos, filitos, talcos e carbonatos.

A cerâmica branca, possui uma variedade de produtos significativa e dentre eles estão: louças, porcelanas, sanitários e porcelana técnica, nesta categoria estão os isoladores elétricos cerâmicos.

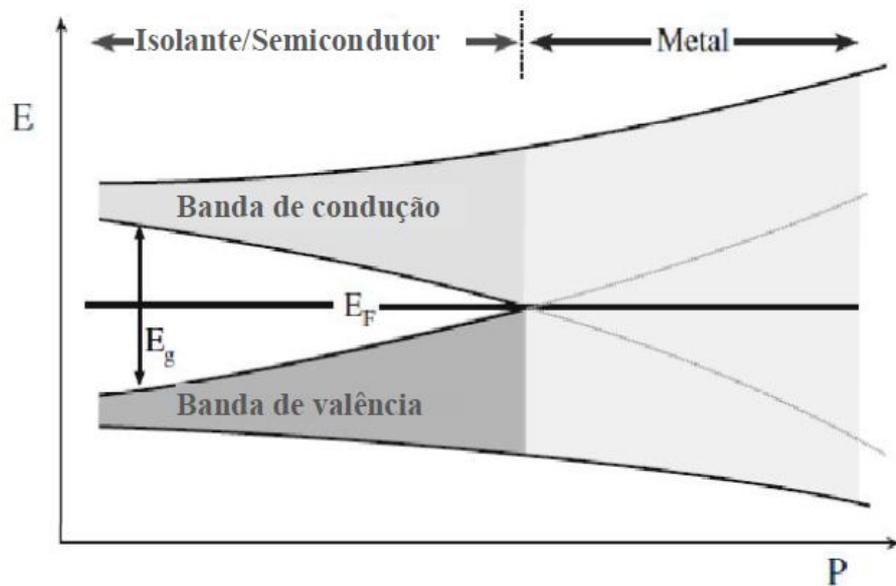
As porcelanas são fabricadas com massas constituídas a partir de argilominerais (argila plástica e caulim), quartzo e feldspato bastante puros, que são queimados a temperaturas superiores a 1250 °C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero e compreendem a porcelana doméstica e de hotelaria (pratos, xícaras, jogos de chá etc.); porcelana elétrica (isoladores e peças para componentes eletroeletrônicos); e porcelana técnica, que apresentam elevada resistência física ou ao ataque químico. (MOTTA, F M, ZANARDO e CABRAL M Jr. Cerâmica Industrial p.32, 2001).

Além de excelentes propriedades elétricas, as cerâmicas brancas possuem propriedades mecânicas que propiciam aplicação e diversos segmentos da engenharia eletroeletrônica, dentre estas propriedades estão: alta temperatura de fusão, estabilidade térmica à grande variação de temperatura, elevada resistência mecânica e ótima resistência a ataques químicos, permitindo a produção de peças extremamente complexas.

## **2.2 Isoladores elétricos cerâmicos**

Segundo Carter e Norton, p.66, 2007, um sólido se comporta como um condutor ou isolante se as bandas de energia permitidas estão cheias ou vazias, para em seguida serem movidos ou não por campos elétricos. Usualmente se define como banda de valência, como de maior nível ou faixa de energia que possui elétrons com o material em seu estado fundamental, e a banda de condução como o menor nível ou faixa de energia contendo estados desocupados também quando o material se encontra em seu estado fundamental, isto é, no zero absoluto ou zero graus kelvin. No zero absoluto os elétrons ocupam os mais baixos estados de energia disponíveis; nesta condição o estado de energia mais alto ocupado por elétrons é a energia de Fermi,  $E_F$ . Este nível de energia separa os níveis eletrônicos ocupados dos níveis eletrônicos desocupados apenas quando está no seu estado fundamental. À temperatura ambiente, os metais possuem a banda de valência parcialmente preenchidas e a energia de Fermi está nas bandas de valência e condução simultaneamente, isto faz dos metais bons condutores elétricos. Nos semicondutores e isolantes elétricos a banda de valência sempre cheia e a energia de Fermi está entre as duas bandas, isto faz destes materiais maus condutores elétricos à temperatura ambiente, com mostrado na Figura 2.

**Figura 2 - Bandas de energia condutores semicondutores e isolantes e nível de Fermi.**



Fonte: CARTER; NORTON 2007, p 68, tradução nossa.

Para a maioria das cerâmicas as bandas de valência e de condução são muito bem separadas e, conseqüentemente, são bons isolantes elétricos. Porém, segundo Carter e Norton 2007, p.4, não se pode afirmar que cerâmicas são isolantes elétricos sem antes conhecer o valor da energia de gap ( $E_g$ ) para o material, pois este pode ser um semicondutor. A energia de Gap de um material é a diferença entre o nível de energia do limite inferior da banda de condução e o nível de energia do limite superior da banda de valência.

Nos isolantes perfeitos a lacuna entre as bandas, ou energia de Gap ( $E_G$ ) é tão grande que a excitação térmica é insuficiente para alterar o estado de energia dos elétrons, e em qualquer temperatura a banda de condução contém essencialmente zero elétrons e a banda inferior, está completamente cheia, sem estados vagos.

### 2.3 Propriedades para isoladores elétricos cerâmicos.

A NORMA IEC 60672, 1999, estabelece propriedades técnicas que devem ser atendidas pelas porcelanas elétricas de acordo com as suas aplicações, conforme tabela 1.

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Especificações técnicas de porcelanas elétricas norma IEC 60672 1999.

Propriedade		Grupo	C100		
		Tipo	Porcelanas de alumino-silicatos		
		Subgrupo	C110	C120	C130
Unidade					
Porosidade aberta aparente (máximo)		% vol	0,0	0,0	0,0
Densidade (mínimo)		-	2,2	2,3	2,5
Resistência mecânica à flexão (mínimo)	Sem vidro	MPa	50	90	140
	Com vidro	MPa	60	110	160
Coef. de expansão térmica (30 °C a 600 °C)		$10^{-6} K^{-1}$	4 a 7	4 a 7	5 a 7
Condutividade térmica (30 °C a 100 °C)		$W m^{-1} K^{-1}$	1 a 2,5	1,2 a 2,6	1,5 a 4
Rigidez dielétrica (mínimo)		$kV mm^{-1}$	20	20	20

Fonte: NORMA IEC 60672-1, p.13. 1999.

Segundo a NORMA IEC 60627-2, p.13, 1999 “As peças de ensaio devem ser processadas em condições muito semelhantes às que são habitualmente empregados para o fabrico de componentes, e em quantidade suficiente para serem representativos daquelas condições”. A mesma norma ressalta que alguns ensaios devem ser realizados com fragmentos de peças e repetidos em no mínimo 3 fragmentos.

Schmidt, p. 87 e 121, 1979, apresenta os parâmetros para três das principais propriedades dos materiais elétricos isolantes sólidos não polares; rigidez dielétrica, resistividade transversal e constante dielétrica, como segue na tabela 2.

Tabela 2 – Características de materiais isolantes elétricos.

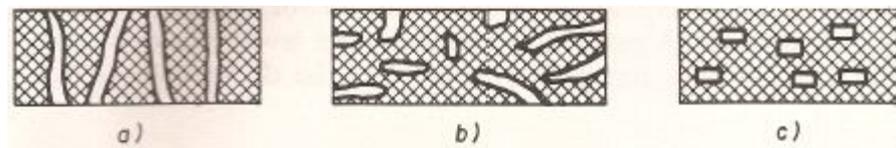
Material	Rigidez dielétrica Ed (kV/cm)	Resistividade transversal ( $\Omega/cm$ )	Constante dielétrica $\epsilon$
Oleo mineral	10 a 14	$25 \times 10^{12}$	2
Parafina	20 a 25	$>10^6$	1,9 a 2,2
PVC	40 a 50	$10^{13}$ a $10^{16}$	3 a 4
Polietileno	30	$10^{16}$ a $10^{17}$	2,3 a 2,4
Polistírol	25 a 30	$10^{14}$ a $10^{18}$	2,5
Vidro	35 a 50	$10^{11}$ a $10^{17}$	5 a 8
Porcelana	100 a 200	$10^{11}$ a (100°C) $5 \times 10^6$ a (300°C)	4,0 a 5,5

Fonte: SCHMIDT, p87 e 121, 1979.

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns fatores interferem diretamente nas propriedades de isoladores elétricos cerâmicos, dentre estes está a porosidade aberta e fechada, “Nos poros abertos, podemos ter a fixação de elementos não isolantes e, no caso de capilaridade, a penetração desses elementos no interior do material”, em relação aos poros fechados isto não ocorre, o efeito presente “é o da ionização do ar interno ao poro (se for de tamanho maior chamado bolsa), devido a ação do campo elétrico.”, esta ionização pode levar ao aparecimento do O<sub>3</sub>, que é altamente corrosivo e pode atacar e danificar o material que envolve o poro, danificando-o, segundo Schmidt, apenas para classes de tensão acima de 5 kV a capilaridade causa problemas aos isoladores. (SCHMIDT, p.77 e 78, 1979). A figura 3 ilustra os poros abertos e fechados

**Figura 3 – Desenho ilustrativo da porosidade aberta (a) e (b) e porosidade fechada (c).**



Fonte: Schmidt, p.78, 1979

Resultados obtidos em pesquisas recentes na UFRN, por Silva, Elialdo, 2010, e Anunciação, 2013, são apresentados na tabela 3,

**Tabela 3 - Resultados obtidos propriedades isoladores elétricos pesquisa UFRN.**

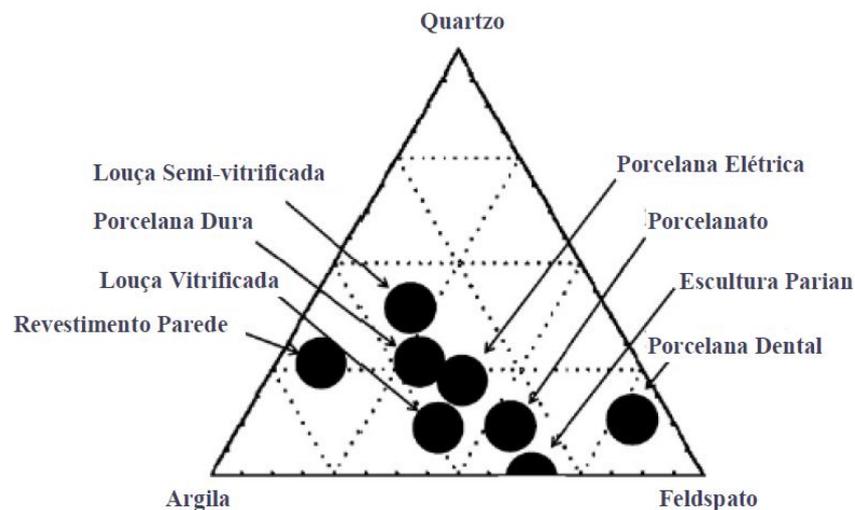
<b>Propriedades</b>	Anunciação, 2013.	Silva, Elialdo, 2010.
<b>Porosidade (%)</b>	Formulação B / 1200°C / 0,45hs 0,12	Composição A / 1250°C / 2hs 0,27
<b>Absorção (%)</b>	Formulação B / 1200°C / 0,45hs 0,29	Composição A / 1250°C / 2hs 0,12
<b>Flexão (MPA)</b>	Formulação B / 1200°C / 0,45hs 27,33	Composição B / 1200°C / 1,5hs 37,93
<b>Rigidez (kV/cm)</b>	-----	Composição A / 1200°C / 0,5hs 69,82kV/cm
<b>Resistividade Ω.cm</b>	Formulação B / 1200°C / 0,45hs 48,12x10 <sup>8</sup>	Composição A / 1250°C / 2hs 3,69x10 <sup>8</sup>
<b>Cte Dielétrica <math>\epsilon/\epsilon_0</math> <math>\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}</math></b>	-----	Composição B / 13500C / 1 h K = 71,25 => 8,05

Fonte: Anunciação, 2013 e Silva, Elialdo, 2010. Adaptado

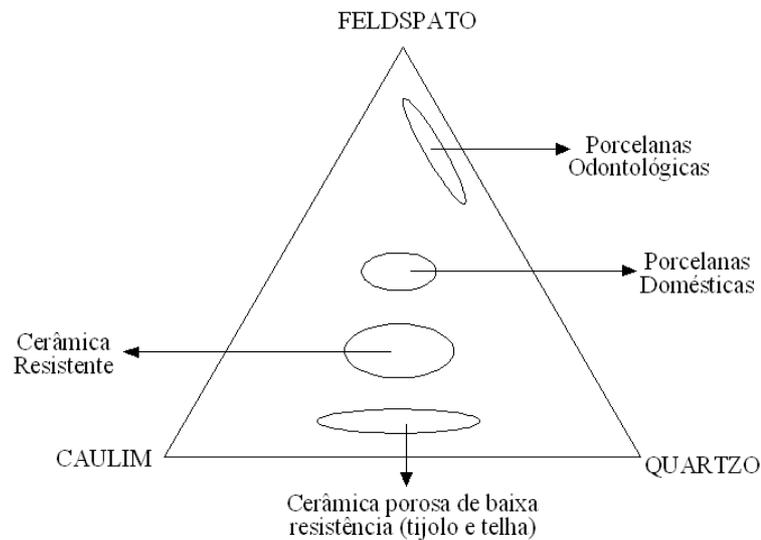
## 2.4 Composição de massas para isoladores elétricos cerâmicos.

As principais matérias primas constituintes das massas cerâmicas para isoladores elétricos que são argilas plásticas, caulins, quartzo, alumina e o feldspato, podem ser agrupados por suas contribuições tanto no produto final como no processamento, “Os componentes têm, cada um, sua influência no aspecto térmico, mecânico ou dielétrico.” (SCHMIDT, p.116, 1979). A argila e o caulim se agrupam como materiais argilosos ou plásticos, o grupo dos fundentes composto principalmente pelo feldspato e os materiais inertes cujo principal representante é o quartzo. Este agrupamento dos materiais permite situar as porcelanas em um diagrama triaxial ou ternário de mistura, e sua classificação por aplicação é determinada basicamente pela proporção destes componentes, Schmidt, p.116, 1979, destaca como fator de extrema importância “Os três grupos mencionados compõem basicamente uma porcelana, **sem prejuízo de acréscimos outros bastante importantes** mas de percentagem menor. (SCHMIDT, 1979, p.116, grifo nosso)”. Nos diagramas triaxiais ou ternários de componentes básicos para porcelanas das figuras 4 e 5, estão situadas as regiões de composição, por aplicação para a porcelana resultante.

Figura 4 - Diagrama triaxial de composição de produtos.



Fonte: Norton 1974 apud De Noni at AL, 2010. Tradução nossa

**Figura 5 - Diagrama ternário mostrando as regiões de aplicação das porcelanas.**

Fonte: Acchar, 2006, p.98

As porcelanas elétricas são fabricadas por meio de processamento das matérias primas: argilas plásticas, feldspatos ou fundentes e quartzos ou inertes, na forma de pós de baixa granulometria que após mistura, homogeneização e umidificação, é chamada massa cerâmica. Esta é então moldada e submetida a um tratamento térmico denominado sinterização, obtendo assim o produto final.

As proporções das matérias primas básicas, componentes das massas cerâmicas para isoladores elétricos encontradas na literatura apresentam faixas amplas, devido a composição química peculiar ao local de origem das matérias prima na natureza. Um exemplo de variação de composição química, é argila de Santa Luzia no sul da Bahia, para a qual 37 amostras retiradas na mesma jazida, em pontos diferentes, apresentaram composições químicas diferentes para cada amostra, como se pode comprovar nas análises químicas apresentadas no edital de licitação para concessão de lavra, concorrência CBPM 008/2002 – ARGILAS DE SANTA LUZIA II, constantes do anexo I.

A norma IEC 60672-1 classifica as porcelanas elétricas pela proporção dos componentes sílica ( $\text{SiO}_2$ ) alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e fundentes ( $\text{K}_2\text{O}$  e/ou  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ver tabela 4.

**Tabela 4 - Composição de massas cerâmicas para isoladores elétricos por classe.**

Óxidos	Massa (%)		
	C110	C120	C130
SiO <sub>2</sub>	60 a 62	50 a 52	35 a 40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33 a 35	44 a 47	57 a 62
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	3 a 4,5	3 a 5	3 a 4,5

Fonte: NORMA IEC 60672-1

Ainda segundo a norma IEC 60672, a classe C110 pelo teor de sílica ou quartzo (SiO<sub>2</sub>) é denominada silicosas, a classe C120 são as aluminosas e a classe C130 com alto teor de alumina são as aluminosas de alta resistência mecânica.

*Cerâmicas à base de alumina são utilizadas como isoladores elétricos devido à sua alta resistividade elétrica e baixa constante dielétrica, mas para a maioria das aplicações a alumina pura não é utilizada, ela é aditivada com silicatos de forma reduzir a temperatura de sinterização. Estes materiais são conhecidos como aluminas degradadas e contém fase vítrea de silicato entre os grãos de alumina. As aluminas degradadas possuem geralmente menor resistividade elétrica que as aluminas puras, a exemplo dos plugs de velas de ignição que contem 95% de alumina. (CARTER; NORTON 2007, p. 9, tradução nossa).*

Os autores Chinellato e Souza, p.64, 2004, em seu artigo “Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I - Revisão da literatura”, sintetizam as principais proporções de matérias primas para isoladores elétricos cerâmicos, como segue:

*...[utilização em isoladores de baixa tensão, Buchanan [21] apresenta uma faixa de composição para porcelanas silicosas, onde a quantidade de argila caulinitica varia entre 40% e 60%, a quantidade de feldspato varia entre 20% e 35% e a quantidade de quartzo entre 20% e 30%]... ...[Norton [22] sugere para isoladores de alta tensão porcelanas aluminosas, com 15% de caulim, 20% de argila, 25% de feldspato e 40% de alumina, para uma porcelana rica em alumina, e 20% de caulim, 25% de argila, 35% de feldspato e 20% de alumina para uma porcelana com baixo teor de alumina. Biesen et al [23] utilizaram aluminas com diferentes purezas e tamanho de partículas para preparar porcelanas com a composição 30% de alumina, 45% de caulim, 17% de quartzo e 8% de feldspato]... ...[Goulart et al [25] estudaram porcelanas silicosas (22% de quartzo, 28% de feldspato, 18% de caulim e 32% de argila) e também porcelanas aluminosas (22% a 40% de alumina, 21,6% a 28% de feldspato, 13,8% a 18% de caulim e 24,6% a 32% de argila)]... ...[ Kobayashi et al. [26] que estudaram várias composições de porcelanas aluminosas, com o teor de alumina variando de 0 a 50%. A tensão de ruptura foi de 200 MPa para amostras sem a presença de alumina e de 371 MPa para amostras com 50% de alumina]... .(CHINELLATO, SOUZA, 2004, parte I, p. 64).*

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pode-se observar no artigo de Chinellato e Souza, p.64, 2004, que “a literatura apresenta amplas faixas de composição de massas cerâmicas para isoladores elétricos”. As proporções de mistura para cerâmicas elétricas citadas estão condensadas na tabela 5, com seus respectivos autores indicados.

Tabela 5 - Síntese das composições de massas cerâmicas elétricas na literatura.

Porcelanas elétricas Composições referenciadas na literatura	Isoladores Baixa Tensão (Silicosas) <i>Buchanan</i>	Isoladores Alta Tensão (Aluminosas) <i>Norton</i>		Porcelanas Aluminosas <i>Biesen at al</i>	Porcelanas Elétricas <i>Goulart et al</i>	
		Baixo Teor $Al_2O_3$	Alto Teor $Al_2O_3$		Silicosas	Aluminosas
Argila Caulinitica	40 a 60%	-----	-----	-----	-----	-----
Argila	-----	20%	25%	-----	32%	24,6 a 32%
Caulim	-----	15%	20%	45%	18%	13,8 a 18%
Feldspato	20 a 35%	25%	35%	8%	28%	21,6 a 28%
Quartzo	20 a 30%	-----	-----	17%	22%	-----
Alumina	-----	40%	20%	30%	-----	22 a 40%
Temperatura Sinterização	1250 a 1330°C	-----	-----	-----	-----	-----
Constante Dielétrica	5,5 e 7	-----	-----	-----	-----	-----

\*Percentuais em massa.

Fonte: BUCHANAN, NORTON, BIESEN at Al, GOULART at Al, apud CHINELATTO, A L e SOUZA, D P F, 2004, p. 64.

## 2.5 As matérias primas para isoladores elétricos cerâmicos e suas funções

Segundo Schmidt, p.116, 1979, os componentes básicos têm cada um, sua influência predominante no aspecto térmico, mecânico ou dielétrico, sendo o quartzo determinante quanto ao comportamento térmico, quanto maior sua porcentagem maior a temperatura suportada por esta porcelana. O feldspato define o comportamento isolante, ou os valores de rigidez dielétrica, fator de perdas, etc. Quanto aos esforços mecânicos, principalmente os de compressão, esforço mais comum suportado por porcelanas elétricas, e que é em torno de 10 vezes maior que os esforços de tração, e são consequência da porcentagem de argila e/ou

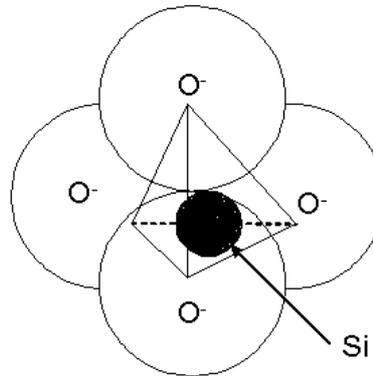
caulim. Estes componentes básicos exercem ações fundamentais durante o processo de produção, o quartzo por ser praticamente inerte a grandes variações de temperatura reduz as alterações dimensionais da peça durante a sinterização e “dão consolidação estrutural à massa antes da queima, facilitam a remoção da água durante a secagem e diminuem a plasticidade da massa.” (ACCHAR, p.79, 2006), os fundentes produzem fase líquida durante o processo de sinterização, o que interfere diretamente em processos como perda ou retenção de gases, crescimento de grãos e cristalização. Por fim, as argilas, por serem plásticas, permitem a conformação ou modelagem das massas cerâmicas nas peças desejadas sejam elas prensadas ou extrudadas, permitindo manuseio e/ou movimentação antes e durante o processo de sinterização.

### 2.5.1 Argilas

“A argila é um material natural, terroso e de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.” (SANTOS, p.1, 1989). O sítio ABCERAM, 2014, destaca,

*“Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita”.*  
(ABCERAM, 2014)

Segundo Acchar, p.75, 2006, os minerais constituintes da argila são principalmente os silicatos ou silicatos aluminosos e sua célula básica é o tetraedro de sílica  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , figura 6, a partir do qual as estruturas cristalinas dos silicatos se formam, estas estruturas vão atribuir propriedades tanto às massas cerâmicas quanto aos produtos finais.

**Figura 6 - Tetraedro de Sílica.**

Fonte: Acchar, 2006, p.75.

Ainda segundo Acchar, p. 75 e 77, 2006, pode-se classificar as diferentes estruturas existentes em ortosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos, tectosilicatos, cada um com estruturas químicas particulares e propriedades que permitem as aplicações mais diversas.

Plasticidade é uma propriedade intrínseca de uma argila plástica, e essencial para moldagem dos materiais cerâmicos, as argilas compostas por estes argilominerais, em geral detém excelentes propriedades plásticas, e uma vasta gama de outras de propriedades físicas, dependendo dos cátions substitucionais e trocáveis (nas posições octaedrais), estas propriedades permitem extensa áreas de aplicação.

*Plasticidade dum argila é a propriedade que se manifesta na mudança de forma sem ruptura de uma massa feita com água e argila por aplicação de uma força exterior e pela retenção da forma quando a força é removida ou reduzida abaixo dum certo valor correspondente ao <<yield stress>>. O termo trabalhabilidade usa-se também como sinônimo de plasticidade. (GOMES, 1986, p.305).*

Identificar, classificar ou descrever uma argila não é procedimento simples. Segundo Pêrsio Santos, p.26, 1989, em geral as argilas são descritas por fatores que controlam suas propriedades, tais como quantificar e qualificar os argilominerais e a granulometria das partículas, quantificar e qualificar os não-argilominerais e a granulométrica das partículas, qualificar e quantificar os eletrólitos sejam cátions trocáveis ou sais solúveis, determinar a natureza e teor dos componentes orgânicos, textura da argila, forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, e outros. O tamanho da

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

partícula também é fator fundamental para classificação dos solos, e sua distribuição granulométrica interfere diretamente na textura, estas definições são apresentadas na tabela 6.

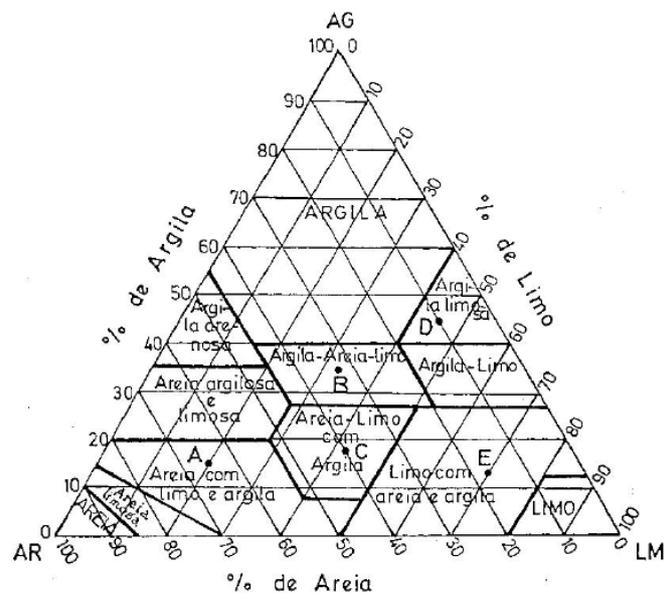
**Tabela 6 - Designação das frações granulométricas e respectivos limites dimensionais.**

Designação das frações granulométricas	d.e.e. das partículas em mm
areia grossa	2,0 - 0,2
areia fina	0,2 - 0,02
limo	0,02 - 0,002
argila	< 0,002

Fonte: Gomes, 1986, p.70.

Após a caracterização por fracionamento granulométrico, a proporção destes componentes no solo define seu posicionamento no diagrama triaxial de classificação dos solos, figura 7, onde se situam as argilas.

**Figura 7 - Diagrama triangular para classificação textural dos solos.**



Fonte: Gomes, 1986, p.71.

### 2.5.2 Caulim

Tipo de argila muito refratária de queima branca ou quase branca. Segundo Pêrsio Santos, p.468, 1989, “Caulim é uma argila constituída principalmente por caulinitas e/ou haloisita, que queima com cores brancas ou clara a 1250°C. Dois tipos de caulins costumam ser considerados tecnologicamente.:a)caulins residuais e [...] b) caulins sedimentares”. De acordo com Gomes, p.337, 1986, na composição natural do caulim “Além da caulinite, no caulino bruto podem participar também quartzo, feldspato, mica e muitos outros minerais menores ou acessórios, tais como gibsita, montmorilonite, clorite, turmalina, fluorite, topázio, geothite, hamatite, limonite e pirite.”. Ainda segundo Gomes, p.336, 1986, “O termo caulino deriva da expressão chinesa <<Kao Ling>>, nome de uma colina da China central perto da qual se explorava este material, vários séculos atrás, para o fabrico de porcelana.”. Na indústria cerâmica o caulim é utilizado na fabricação de diversos produtos como cerâmica de queima branca, de queima escura, porcelana dura, porcelana técnica, mas também é largamente utilizado nas indústrias de papel, borracha, fertilizantes, plásticos, pesticidas, produtos farmacêuticos e outras. Os teores de alguns elementos determinam a cor de queima do caulim, mais especificamente ferro, manganês e titânio que escurecem os produtos pós queima, no caso da cerâmica branca é desejável um caulim com baixos teores destes elementos. O caulim bruto pode necessitar de tratamentos como lavagem, hidroseparação (flutuação, sedimentação, floculação etc), delaminação, moagem, peneiramento, branqueamento, filtração magnética, calcinação e outros, para determinadas aplicações específicas.

### 2.5.3 Fundentes

*As matérias primas fundentes têm como função básica aumentar a cinética de sinterização, através da formação de fase líquida viscosa, de modo a adequar as características finais do produto (porosidade, contração linear e resistência mecânica) a um ciclo de queima industrial. (BORBA, 1996, p.34)*

Os componentes fundentes das massas cerâmicas tem como principal função reduzir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de sinterização, o controle da viscosidade desta fase líquida objetiva permitir o preenchimento dos espaços inter-granulares

---

 CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
 

---

do corpo cerâmico, bem como facilitar a saída dos gases formados durante o processo, reduzindo assim a porosidade e absorção de água.

Nos isoladores elétricos cerâmicos, o processo de queima ocorre com as peças desenhadas e em suspensão, o controle da viscosidade da fase líquida é fundamental, pois interfere no escoamento da massa durante a sinterização, criando condições favoráveis à deformação da peça, que é extremamente prejudicial à qualidade da peça.

*Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) e alcalino-terrosos ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). Mas a viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ), sendo influenciada também pela proporção entre  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Enquanto  $\text{K}_2\text{O}$  forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o  $\text{Na}_2\text{O}$  é responsável por valores de viscosidade menores. Durante o resfriamento do corpo cerâmico, a fase líquida não consegue cristalizar, em função das altas taxas de resfriamento, e forma um esqueleto vítreo ao redor das partículas de outras fases cristalinas que praticamente não se alteram durante o processo térmico, como a  $\text{SiO}_2$ . (RIELLA, FRANJNDLICH e DURAZZO, p.34, 2002)*

Os fundentes mais utilizados em isoladores elétricos cerâmicos são os feldspatos, e são definidos como “silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos” (BIFFI, 2002, p.60). Ainda segundo Biffi, 2002, os mais notáveis são os feldspatos potássicos ou ortoclásio  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , os sódicos ou albita  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  e os cálcicos ou anortita  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  (BIFFI, p. 60, 2002). Chatterjee et al, p. 23, 2001, assim avaliam os feldspatos, “A qualidade do feldspato é avaliada pela quantidade de ortoclásio e albita presentes nos feldspatos potássico e sódico, os fundentes de uso mais comum em composições de porcelana”. O teor de álcalis no mineral é fator determinante de suas propriedades fundentes afirma Biffi, p. 60, 2002, e que seu valor comercial é associado a estes teores, sendo os mais valorizados aqueles cujo teor de álcalis tendem para os chamados valores teóricos, que são; 16,9% de  $\text{K}_2\text{O}$  para o potássico e 11,8% de  $\text{Na}_2\text{O}$  para o sódico (BIFFI). CARTER e NORTON, 2007, também fazem uma análise das trocas químicas que ocorrem nos dois principais tipos de feldspatos,

*Os minerais de feldspato estão em duas séries principais, os feldspatos alcalino (K-Na), em que gradualmente substituem  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  através das séries, e o sódico-cálcicos (plagioclásios)(Ca-Na), onde há uma variação contínua na composição substituindo  $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$  por  $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ .(CARTER; NORTON 2007, p. 105, tradução nossa)*

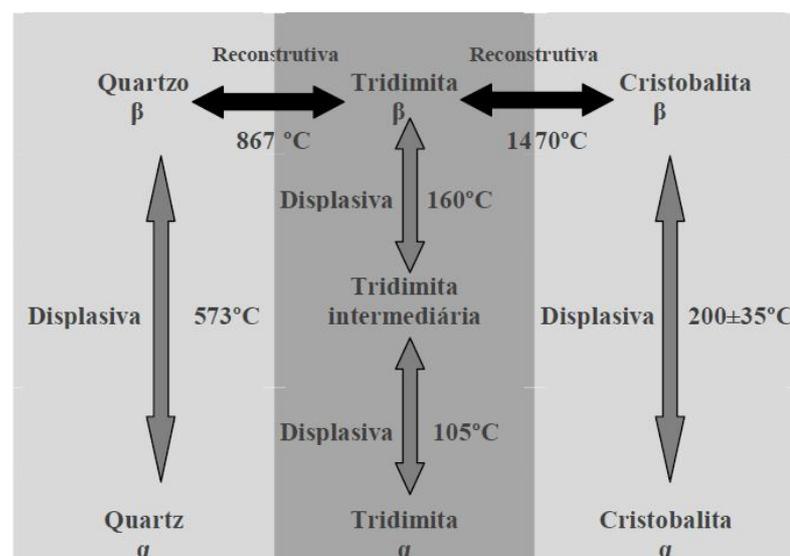
Segundo Lucena, p.55, 2007, os óxidos de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e de magnésio ( $\text{MgO}$ ) têm efeito fundente moderado e o óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) tem efeito fundente intenso, ambos em

temperaturas de queima abaixo de 1100°C. Da mesma forma, BIFFI, p. 61, 2002, afirma que os fundentes potássicos possuem caráter menos energético que os feldspatos sódicos, uma propriedade aparentemente negativa, mas que é compensada por uma fusão mais gradual, esta característica permite obter uma sinterização a temperaturas mais baixas, porém faz se necessário rigoroso controle, pois com altos teores de feldspatos potássicos pode ocorrer fluência e conseqüentemente deformação da peça durante a sinterização.

### 2.5.4 Quartzo

O quartzo, considerado por Biffi, p.63, 2002, “[...] elemento menos custoso nas massas cerâmicas [...] é um importante regulador da correta relação entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a formação da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) [...]”, por isto determinante na resistência mecânica do produto, “[...] é um importante regulador da retração e das deformações na queima quando forma uma estrutura de grãos que são pouco atacados pela massa circundante [...]”, o que o torna um elemento considerado inerte no processo de sinterização, é matéria prima que vai estabelecer o comportamento térmico, maior teor de quartzo implica em maior a temperatura suportada por esta porcelana. Na figura 8, Carter e Norton, 2007, apresentam de forma simplificada as transformações que podem ocorrer na sílica  $\text{SiO}_2$ , envolvendo quartzo, a tridimita e a cristobalita em suas formas  $\alpha$  e  $\beta$ .

Figura 8 - Transformações displasivas ou reconstrutivas estruturais da sílica



Fonte : CARTER; NORTON 2007, p 96, Tradução: Nossa.

---

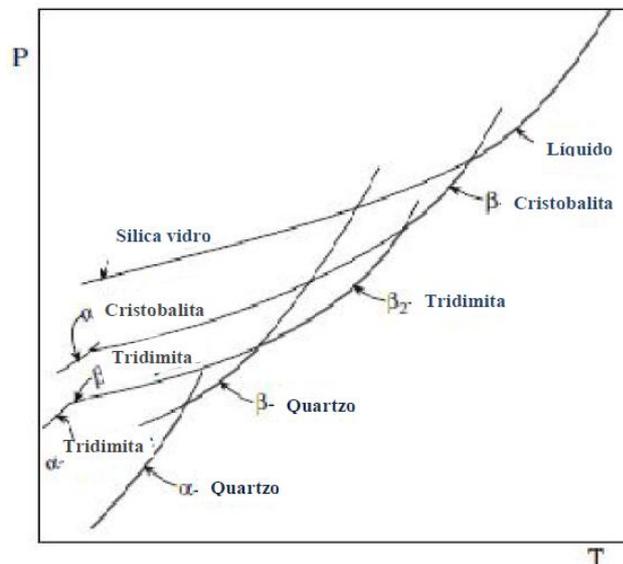
 CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
 

---

Segundo Carter e Norton, p 105, 2007, as silicas,  $\text{SiO}_2$ , possuem diferentes formas polimórficas, e as principais são o quartzo, tridimita e a cristobalita. Para cada forma encontramos uma estrutura a baixas temperaturas (a fase  $\alpha$ ), que é uma distorção da forma de alta temperatura (a fase  $\beta$ ). Em cada caso, a alteração da estrutura de  $\alpha$  para  $\beta$  envolve uma transformação de fase displasiva; com necessidade de ligeira movimentação dos átomos um em relação um ao outro. No entanto, para mudar de uma forma para outra exige títulos de quebra. Este processo é muito mais difícil e é conhecido como uma transformação de fase reconstrutiva. (CARTER; NORTON 2007, ,

Carter e Norton, p. 125, 2007, apresentam o diagrama de fases do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), destacando que a sílica é, não só um dos componentes mais importantes das cerâmicas, mas a utilização de seu diagrama de fase esquemático realça a relação entre o vidro e o líquido. Neste diagrama de fases mostrado na figura 9, pode-se observar também as principais fases do quartzo no processo de sinterização de cerâmicas, que são quartzo  $\alpha$  e  $\beta$ , tridimita  $\alpha$  e  $\beta$ , e a cristobalita  $\alpha$  e  $\beta$ .

**Figura 9 - Diagrama Fases  $\text{SiO}_2$**



Fonte: Carter e Norton, 2007, p.125. Tradução nossa.

Segundo Rice, 2005, outra importante contribuição do quartzo é verificada com a presença de micro-trincas na microestrutura,

“Retornando para porcelanas, partículas de quartzo residuais são comumente encontrados a desempenhar um papel importante nos seus pontos de concentração de tensões devido a fissuras quer pré-existentes ou micro-trincas gerados a partir deles e uma diminuição geral na resistência com maior conteúdo de quartzo. As medições dos tamanhos de partículas residuais de quartzo formadas pode não dar uma boa indicação de partículas maiores remanescentes que desempenham um papel maior na micro-trincas e do comportamento mecânico resultante, e, portanto, deve existir uma outra fonte da diferença de tamanhos de partículas de quartzo.” (RICE, p.545 e 546, 2005, Tradução: Nossa).

## 2.6 Resíduos e a indústria cerâmica.

### 2.6.1 Resíduos no planeta.

A UNEP ONU – *United Nations Environment Programme* ou PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente estima que todos os anos 11,2 bilhões de toneladas de resíduos sólidos são coletados. Dentre as principais metas do UNEP ONU, estão:

*A solução, em primeiro lugar, é a minimização de resíduos. Sempre que os resíduos não podem ser evitados, a recuperação de materiais e energia a partir de resíduos, bem como de remanufatura e reciclagem de resíduos em produtos utilizáveis deve ser a segunda opção. Reciclagem leva a economia de recursos substanciais. Por exemplo, para cada tonelada de papel reciclado, 17 árvores e 50 por cento da água pode ser salvo. Além disso, a reciclagem gera emprego: o setor emprega 12 milhões de pessoas no Brasil, China e Estados Unidos. (UNEP, ONU, 2014. Tradução nossa)*

A UNEP ONU estabelece uma hierarquia com objetivo de disciplinar a gestão de resíduos sólidos conforme apresentado na tabela 7.

**Tabela 7 - Hierarquia de gestão de resíduos sólidos.**

Item	Descrição
1	Prevenir a produção de resíduos, ou reduzir a quantidade gerada.
2	Reduzir a toxicidade ou impactos negativos dos resíduos gerados.
3	Reutilização em suas formas atuais os materiais recuperados a partir do fluxo de resíduos.
4	Reciclar, compostar, ou recuperar materiais para utilização como insumos diretos ou indiretos para novos produtos.
5	Recuperar energia por incineração, digestão anaeróbia, ou processos semelhantes.
6	Reduzir o volume de resíduos antes do descarte.
7	Descarte de resíduos sólidos residual de forma ambientalmente saudável, geralmente em aterros sanitários.

Fonte: DIAS, L F. EGGERTH, L, L.e SAVAGE, G M. 2005, p.9. Tradução nossa.

O modelo sócio-econômico dominante preconiza um desenvolvimento orientado a não degradação ambiental e a sua recuperação onde a atividade humana tenha interferido de forma negativa. Qualidade ambiental e qualidade de vida são sinônimos, Casagrande, 2008, ressalta que,

“A estratégia das empresas em obter melhorias de desempenho ambiental está inserida na sua função social, pois além de atender à vontade de seus clientes, melhora os relacionamentos com órgãos ambientais de controle, com as ONG’s e com a sociedade em geral. Seguir apenas os padrões mínimos expressos na legislação ambiental não é considerado suficiente para manter vantagens competitivas, sobretudo no mercado externo.” (CASAGRANDE, 2008, p.34).

### **2.6.2 Resíduos no Brasil.**

A questão ambiental, por não apresentar efeitos danosos imediatos, tem suas ações efetivas normalmente proteladas, como o que vem ocorrendo com o evento se tornou um marco neste contexto, que foi a 3ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, realizada em Kyoto, Japão, em 1997, quando foi elaborado o protocolo de Kyoto, que após ratificações é assinado pela maioria dos países membros da ONU inclusive o Brasil, e entrou em vigor somente em 2005, ressaltando que um dos maiores emissores de gases de efeito estufa os Estados Unidos, não assinou este protocolo.

No Brasil, país que “em um ranking de 163 países, ocupa 62º lugar em desempenho ambiental, segundo um estudo realizado pelas Universidades de Yale e Colúmbia” (MARCHI, p. 118, 2011), somente em 2010, 13 anos após elaboração do protocolo de Kyoto, é sancionada a lei 12.305 que institui a PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos. A lei 12.305, que desconcentra a responsabilidade única do estado na gestão de resíduos sólidos, transformando em responsabilidade compartilhada, incluído desde o cidadão comum, comércio, indústria, agronegócio, importadores, gestores de serviços e empresas públicas, estabelece uma ordem a prioridade “não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL. Lei nº 12.305), e estabelece um prazo de adequação de 4 anos para os co-responsáveis se adequarem, prazo este que se encerrou em agosto de 2014.

A pesquisa tem direcionado tempo e recursos nas tentativas de redução do impacto ambiental negativo de processos produtivos, sejam eles industriais, comerciais, agrícolas ou outros. Dentre as fortes vertentes desta área de pesquisa, estão a redução ou eliminação de

---

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

resíduos nestes processos e ou sua reclassificação para a categoria de matérias primas alternativas, ou seja, reutilização destes resíduos.

A indústria cerâmica no Brasil tem sido uma forte parceira nesta área de pesquisa, não somente na redução na produção de resíduos em seus processos, mas também no reaproveitamento destes resíduos e de outros processos. Junkes, p.133, 2011, demonstrou a viabilidade técnica para produção de cerâmica de revestimento, com todas as matérias primas substituídas por resíduos de processos produtivos.

Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem dos resíduos minerais provenientes do estado de Santa Catarina, como fontes alternativas de matérias-primas para a indústria cerâmica de revestimento. Esses resíduos podem ser utilizados como produtos com um alto valor agregado com reflexos positivos em termos ambientais e econômicos. O produto gerado pode ser considerado “*environment friendly*”, e esta informação pode até mesmo ser utilizada como estratégia de marketing para a venda desses produtos. (JUNKES, 2011, p.133)

A indústria cerâmica sempre manteve uma relação muito próxima com órgãos ambientais e de controle, principalmente pelo impacto causado por suas jazidas de materiais primas. A evolução dos processos industriais passou por períodos em que as fontes de matérias primas eram consideradas inesgotáveis, e os impactos causados pelos descartes não eram considerados agressivos ao ambiente. Segundo Casagrande, 2008, [...] este modelo gerou impressionantes excedentes de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos. [...] (CASAGRANDE, 2008, p.34). A percepção dos impactos ambientais é crescente e nas últimas décadas provocou a proliferação de entidades governamentais, não governamentais e uma mídia especializada que estão atentas aos danos ambientais causados pelos processos produtivos. Os principais resíduos do setor industrial cerâmico, são descritos por Modesto at Al, 2003,

[...] No caso da queima do carvão mineral na fornalha do atomizador, as cinzas geradas têm sido encaminhadas à indústria de cimento.[...]rejeitos gerados durante as etapas de prensagem, secagem e esmaltação, as ditas “quebras” estão sendo retro-alimentadas em quantidades definidas na etapa de moagem [...] o maior problema das empresas cerâmicas são os rejeitos gerados após a etapa de queima denominados “chamote”. O chamote nada mais é do que o produto cerâmico acabado (revestimento, telhas, tijolos, sanitários, etc.)[...]. (Modesto at Al, 2003, p. 14)

Modesto at Al, p.14, 2003, mostra ainda que alguns resíduos são reaproveitados em outros processos industriais, e ainda a retro-alimentação do processo cerâmico, que além de reduzir o passivo ambiental também reduz custos com materiais primas. Os “chamotes”

representam, “em média, 3% de toda a produção nacional de revestimentos cerâmicos [...] com a produção efetiva, temos 192 mil ton/ano deste material sendo disponibilizado unicamente para aterro”.

Casagrande, p.34-35, 2008, apresenta um estudo/pesquisa de aprimoramentos no processo de produção cerâmico, que passam por eficiência energética dos fornos, co-geração, recuperadores de calor, redução temperatura e ciclos de queima, reaproveitamento dos rejeitos pré-queima, utilização de resíduos de outros processos industriais, assim como fornecimento de seus resíduos para outros processos, onde resume “O objetivo é conseguir a máxima eficiência com o mínimo custo, minimizando o uso de matérias-primas não renováveis, incluindo-se aqui a água, e energia”.

### **2.6.3 Resíduo de cinza da queima da casca de café.**

“Dentre os resíduos agrícolas a casca de café, proveniente do beneficiamento do grão, pode ser destacada como matéria-prima com grande potencial, visto que é produzido em grande escala no Brasil, maior produtor de café do mundo. (PROTÁSIO, T. at Al, 2012)”. Na questão ambiental, o aquecimento global é atualmente a grande preocupação dos ambientalistas, “A utilização da biomassa como fonte de energia é uma das opções para se mitigar os malefícios do aquecimento global (PROTÁSIO, T. at Al, 2012)”. Porém da utilização desta biomassa diretamente nas propriedades rurais, como energia alternativa no processo de secagem dos grãos de café, em substituição à lenha tradicional ou dos combustíveis fósseis, produz o resíduo cinza, que segundo Dutra, p.47, 2013, é descartada de forma inadequada, causando impactos ambientais, como visto na figura 10,

**Figura 10 - Descarte inadequado das cinzas da casca de café.**

Fonte: Dultra 2013, p. 47.

“A cinza da casca de café, atualmente sem valor comercial, é rica em metais alcalinos ( $K_2O$ ) e alcalino-terrosos ( $CaO$  e  $MgO$ )” (DULTRA, 2013, p. 47). Em suas pesquisas, Dultra, 2010, demonstrou a viabilidade da substituição total do fundente feldspato, por cinza de queima de casca de café oriunda da região extremo sul da Bahia, na produção de grês-porcelanato.

*A formulação DN10, com 10% de adição de cinza, após queima a 1200 °C, obteve resultados de absorção de água (0,18%) e resistência mecânica à flexão (40,77 MPa) que permitem classificar o material como grês porcelanato conforme as normas internacionais EN 176 e ISO 13006, bem como pela NBR-15463 (parâmetros para porcelanato esmaltado) (DULTRA, 2010, p. 87).*

“A formulação DN10 é composta por “45% de argila, 45% de caulim e 10% de cinza,” (DULTRA, p. 43, 2010). Em 2013, Dultra comprovou também a aplicabilidade deste mesmo resíduo, porém com tratamento de redução dos teores de óxido de potássio, na obtenção de porcelanato, “foi possível verificar que com a adição de resíduo R2, na faixa entre 5 e 6,7%, em massa, é possível reduzir o consumo de feldspato nas massas para fabricação de porcelanatos, sem prejuízo nas características das principais propriedades técnicas” (DULTRA, 2013, p. 124), sendo que a composição básica deste resíduo R2, em metais alcalinos e alcalinos terrosos “apresenta percentuais mais equilibrados entre  $K_2O$  (31,00%),  $CaO$  (28,18%) e  $MgO$  (18,66%)” (DULTRA, p. 64, 2013).

## 2.7 Diagramas de fases.

A aplicação das técnicas de diagrama de fases tem por objetivo prever as propriedades dos materiais a serem produzidos com base nas composições e proporções das matérias primas aplicadas, como destaca Segadães, p.s/n, preâmbulo, 1987, “para que fique claramente demonstrada a versatilidade dos diagramas de fase como instrumento de cálculo de formulação e interpretação e/ou previsão do desempenho dos materiais cerâmicos”. Este sistema foi desenvolvido com base no estado de equilíbrio termodinâmico do sistema, onde o equilíbrio das fases é obtido por métodos estatísticos e dinâmicos. Segadães, p.s/n, preâmbulo, 1987, afirma que mesmo em ciclos onde o equilíbrio termodinâmico não ocorre, como no caso dos ciclos comerciais de produção das cerâmicas, o diagrama de fases obtido usando dados em condições de equilíbrio de um sistema, pode ser, se corretamente tratado, utilizado para obter indicações sobre as tendências das reações químicas durante estes ciclos térmicos de não equilíbrio que ocorrem nas sinterizações das cerâmicas.

A literatura orienta a escolha do diagrama de fases a ser aplicado em cada caso, como Junkes, 2010, escolheu o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ,

“O efeito fundente do  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  é bastante semelhante, e os seus diagramas de fases com a alumina e sílica, são morfológicamente parecidos. O  $\text{K}_2\text{O}$  conduz à formação de fase líquida a temperaturas mais baixas e com baixa viscosidade, porém o efeito do  $\text{Na}_2\text{O}$  é ainda maior. Assim, será melhor discutir o efeito de alcalinos em termos de diagrama de equilíbrio de fase para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ , usando a junção  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  como equivalente ao  $\text{K}_2\text{O}$ . Para os óxidos alcalinoterrosos ( $\text{CaO}+\text{MgO}$ ), sua contribuição pode ser ignorada ou adicionada aos óxidos alcalinos.” (JUNKES, 2011, p.45).

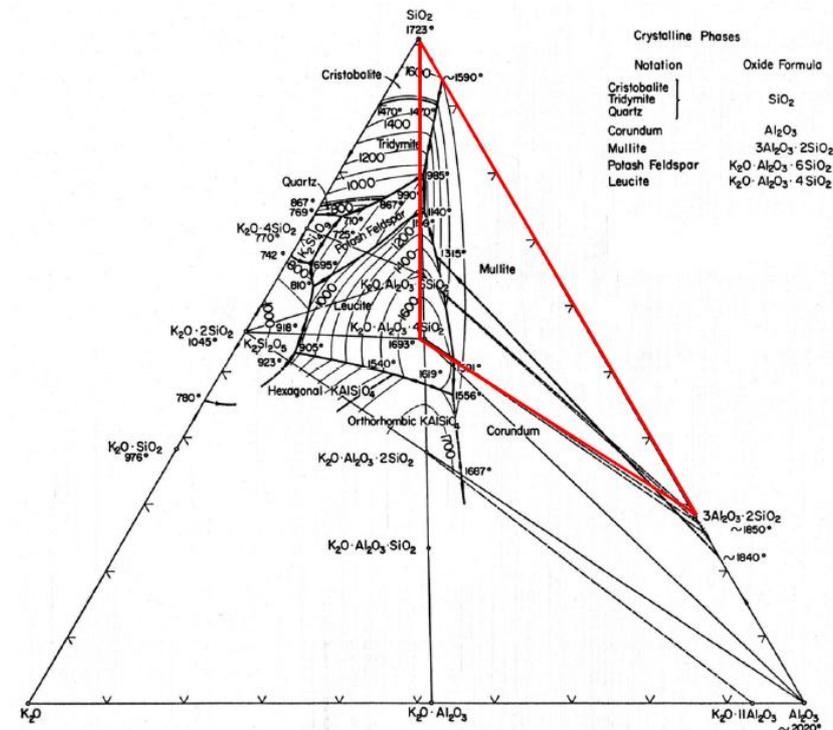
O óxido majoritário numa formulação pode ser fator de escolha do diagrama, “entretanto, num diagrama restrito, preferencialmente num sistema ternário, deve ser selecionado, e não necessariamente um definido pelo componente majoritário na mistura, outros fatores devem ser considerados, como o conhecimento da ciência e processamento cerâmico.”(SEGADÃES, p.47, 2006, tradução nossa).

O sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  foi desenvolvido para o fundente óxido de potássio, e “os efeitos dos óxidos fundentes no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  podem ser discutidos em termos de somatório dos componentes ( $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ), mais apropriadamente a somatório dos componentes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ).” (SEGADÃES, 2006, p.49, tradução nossa), este agrupamento dos efeitos dos fundentes requer um ajuste por equivalência de massa molecular.

## CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Figura 11 o diagrama de fases completo do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  é mostrado, com destaque para o subsistema leucita –  $\text{SiO}_2$  - mulita.

Figura 11 - Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  (completo)

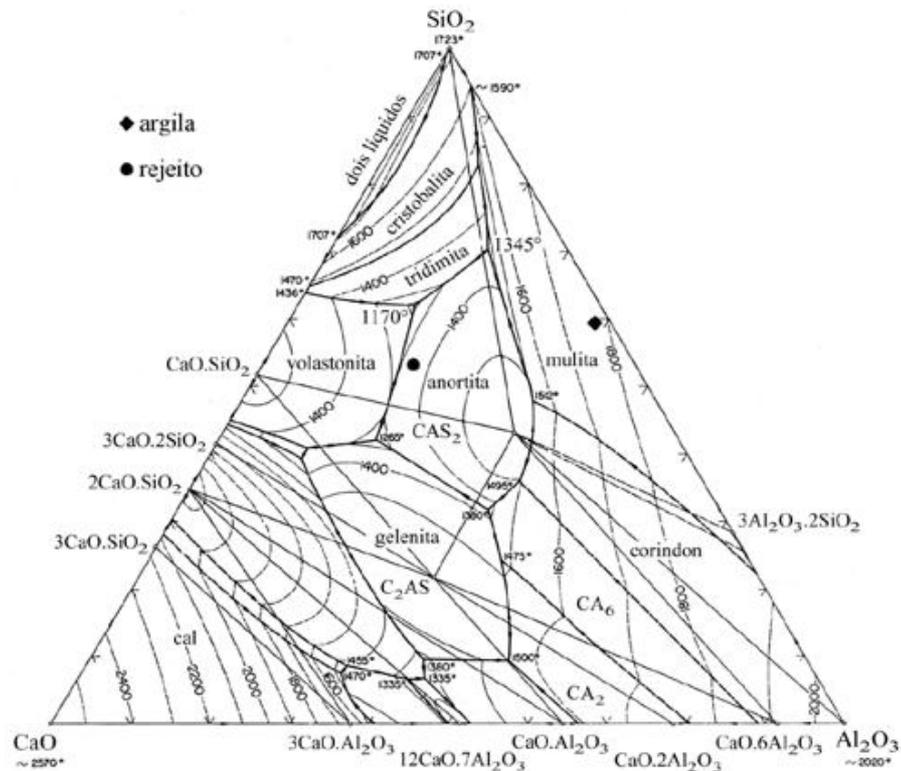


Fonte: Dultra, 2013, p.80.

Segadães, p.49, tradução nossa, 2006, afirma ainda que “um maior teor de óxido alcalino resultantes da adição de rejeito traduz em quantidades mais elevadas de fase líquida formadas durante a fusão inicial, mas a quantidade mulita decresce”.

Para avaliação dos efeitos dos óxidos alcalino terrosos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), o diagrama de equilíbrio de fase  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , desenvolvido para o óxido de cálcio, pode ser utilizado. Silva, Jaquelígia at Al., p.328, 2005, afirmaram que adição de rejeitos com altos teores de cálcio provocam deslocamento de posição no triângulo de compatibilidade do cálcio, “no sistema com o óxido de cálcio (Fig.5), os teores crescentes de rejeito poderão levar a composição da mistura do triângulo de compatibilidade sílica-mulita-anortita para o triângulo de compatibilidade vizinho sílica-anortita-wolastonita”, como na figura 12,

**Figura 12 - Diagrama de equilíbrio de fase do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  mostrando localização da argila e do rejeito.**



Fonte: (SILVA, Jaquélia B. at Al., 2005, p.328)

## 2.8 Planejamento fatorial ou delineamento de misturas.

A ferramenta planejamento fatorial ou delineamento de misturas, definida com precisão por Calado e Montgomery, 2003, como segue

“...,o que se quer aqui é obter um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos. O planejamento experimental permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resulta em objetividade científica nas conclusões”(Calado e Montgomery, p.11 2003).

Correia, Hotza e Segadães, p. 272, 2004, afirmaram que este é um método em que conceitos estatísticos e matemáticos são utilizados para modelar, simular e otimizar uma ou mais propriedades de uma mistura em função de seus componentes.

---

**CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

O software Statistica 7 da empresa Statsoft, pode ser utilizado para delineamento de misturas como indicam Calado e Montgomery, p.7, 2003 “...para todos aqueles que utilizam a Estatística pelo soft Statistica, ferramenta tão poderosa que pode ser aplicadas nas mais variadas ciências”.

O delineamento de misturas permite trabalhar com o numero de fatores (componentes da mistura) desejado, porém, como afirmam Calado e Montgomery, p.159, 2003, ”As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes, elas devem obedecer à equação:

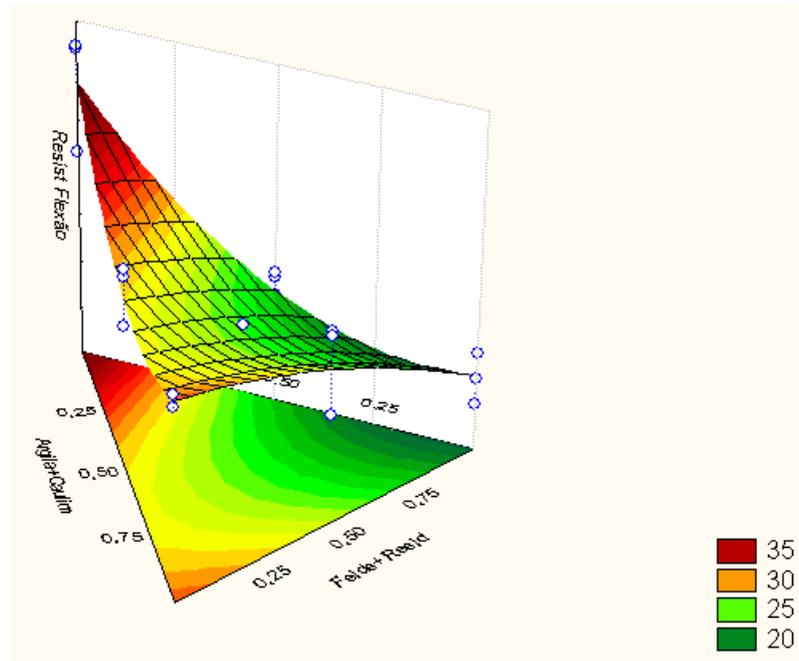
$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2)$$

sendo q o número de componentes (ou fatores) na mistura”.

As massas cerâmicas podem ser trabalhadas com mistura de três componentes como afirmas Correia, Hotza e Segadães,

“As matérias-primas usadas no fabrico de cerâmicos tradicionais podem ser, essencialmente, de três tipos, levando em conta o papel que desempenham durante o processamento e o modo como afetam as propriedades tecnológicas: plásticos (argila), fundentes (feldspato) e inertes (quartzo). Então, qualquer matéria-prima, e qualquer massa cerâmica, pode ser considerada como uma mistura daqueles três tipos de materiais (componentes independentes,  $q = 3$ ), e sua composição pode ser representada no triângulo equilátero que eles definem. Nesse triângulo de composições é definido o arranjo simplex {q,m} com vista à otimização de qualquer propriedade da mistura. O valor da propriedade pode ser representado em um eixo perpendicular ao triângulo de composições (prisma), originando a correspondente superfície de resposta” (CORREIA, HOTZA E SEGADÃES, p. 272, 2004).

Tal simplificação permite a utilização de um sistema triaxial, ou seja, com três fatores na mistura, simplificando a visualização dos resultados ou superfícies de resposta, os pontos das possíveis composições da massa estarão num plano na base, e a superfície de resposta é mostrada em três dimensões como o exemplo da figura 13.

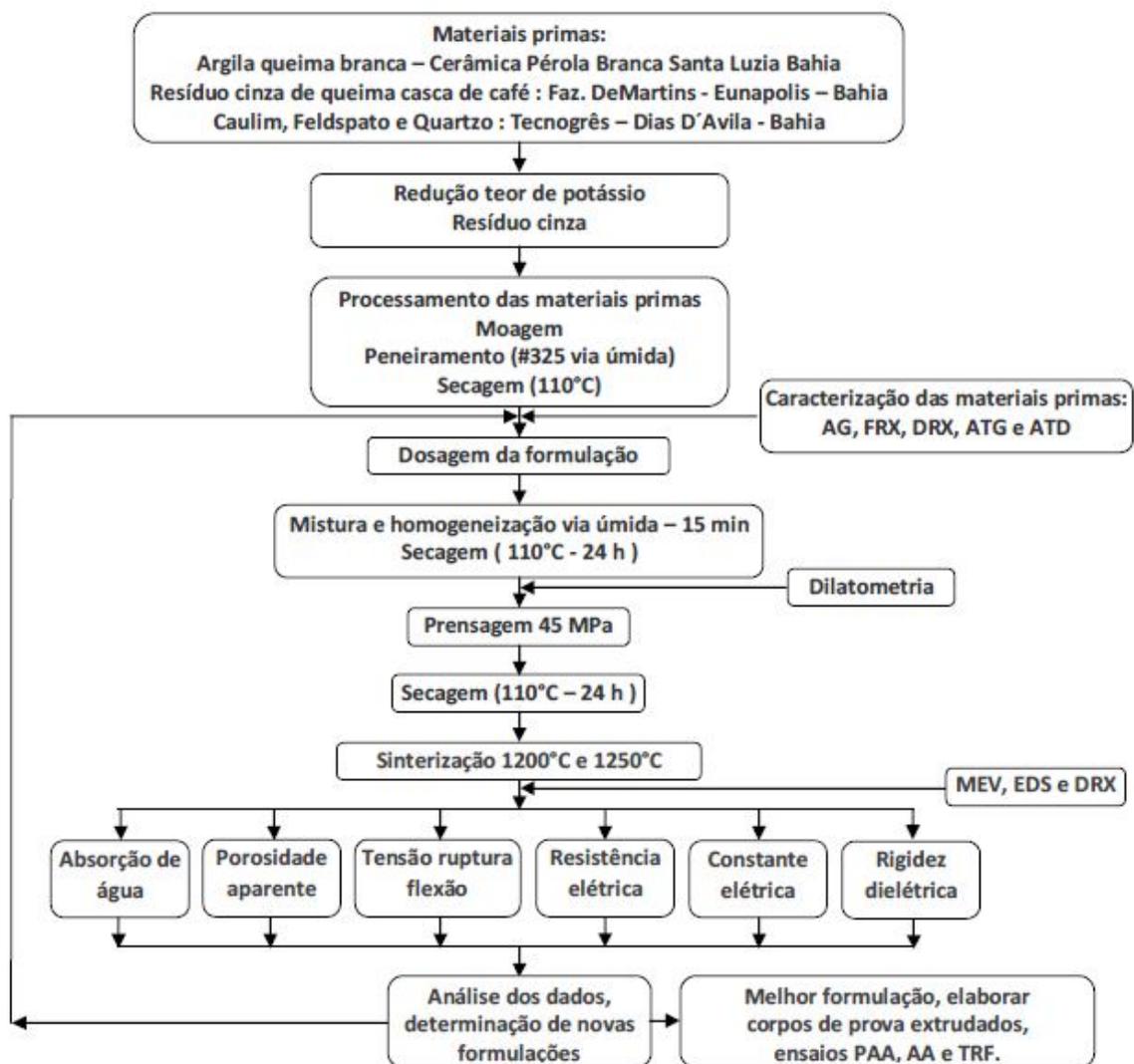
**Figura 13 - Exemplo de gráfico planejamento de misturas com três fatores.**

Fonte: próprio autor

## CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos aplicados na caracterização física e química das matérias primas e seu processamento, produção, sinterização (queima) dos corpos de prova, determinação dos parâmetros mecânicos e elétricos dos produtos finais, foram realizados conforme fluxograma dos procedimentos experimentais, que estão representados na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma para metodologia experimental.



Fonte: Próprio autor.

A etapa inicial desta pesquisa consistiu em avaliação preliminar das duas matérias primas de caráter inédito; a argila de queima branca oriunda de jazida de propriedade da Joel Nogueira Gonçalves – Fevereiro 2015

Cerâmica Pérola Branca, no município de Santa Luzia no sul da Bahia e do resíduo tratado (R2) da cinza da queima de casca de café robusta variedade conilon, da fazenda Demartins, situada na região extremo sul da Bahia. Suas composições químicas e ensaios de cor de queima, para a argila, indicaram o potencial destas matérias primas para uso na elaboração de massa cerâmica para produção de isoladores elétricos de média e baixa tensão.

### **3.1 Materias primas.**

#### **3.1.1 Caulim, Feldspato e Quartzo**

As matérias primas caulim, feldspato e quartzo, utilizadas nesta pesquisa, foram coletadas em uma indústria cerâmica convencional, produtora de grés-porcelanato, tipo de revestimento de queima clara, com características de resistência mecânica, absorção de água e porosidade, similares aos isoladores elétricos cerâmicos. Estes materiais foram fornecidos pela empresa TECNOGRÊS Revestimentos Cerâmicos, instalada no município de Dias D'Avila, na região do recôncavo bahiano, a 50 km de Salvador, no estado da Bahia.

#### **3.1.2 Argila de queima branca Santa Luzia.**

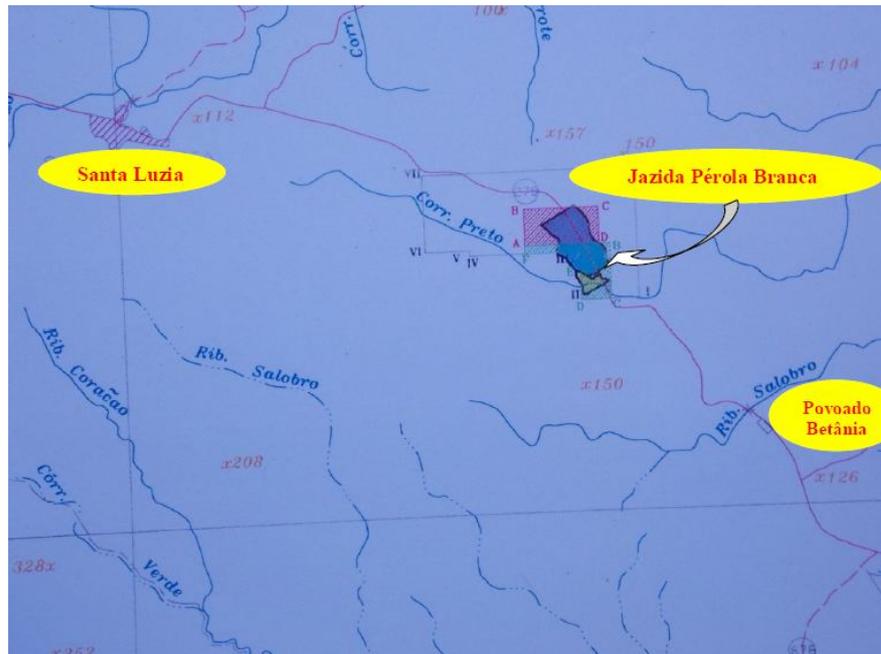
A argila de queima branca utilizada nesta pesquisa tem sua origem na região sul do estado da Bahia, município de Santa Luzia, próximo a localidade de Betânia, e a área de lavra licitada pelo estado da Bahia através da CBPM, com outorga pertencente à Indústria Cerâmica Pérola Branca Ltda, cuja localização no estado da Bahia, está ilustrada na figura 15,

**Figura 15 - Região Betânia município de Santa Luzia - Bahia.**



Fonte: CBPM - Edital concorrência 008/2002.

“O depósito de argilas cauliniticas de Betânia está situado na região fisiogeográfica e no contexto geológico da Bacia Metasedimentar do Rio Pardo”. O depósito de argila caulinitica formacional de Betânia, no município de Santa Luzia – BA, que tem potencial superior a 10 milhões de toneladas em 722,85 hectares, e foi licitado pelo estado da Bahia, através da CBPM com o edital 008/2002 (CBPM – Edital 008/2002, p.23). A empresa Cerâmica Pérola Branca, vencedora da concorrência, com contrato de arrendamento 009/2002, e termo de direitos minerários 870.780/03, forneceu a argila de queima branca para a pesquisa, os detalhes de localização geográfica no município de Santa Luzia são mostrados na figura 16.

**Figura 16 - Localização do depósito de Betânia em Santa Luzia – BA.**

Fonte: CBPM - Edital concorrência 008/2002.

Ainda de acordo a CBPM, no edital 008/2002, apêndice I, quadro 1, no anexo I, as cores de queima da argila variaram de bege claro a vermelho claro, e os teores de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) estão abaixo de 3% em 33 de 76 amostras. A Indústria Cerâmica Pérola Branca, com objetivo de confirmar os resultados divulgados pela CBPM e aprofundar as pesquisas em sua jazida, realizou ensaios independentes no SENAI Criciúma em Santa Catarina, e foram obtidos resultados de queima branca em 08 amostras de 31 ensaiadas, a síntese dos dados está na tabela 8.

**Tabela 8 - Síntese de ensaios da argila de Santa Luzia - SENAI SC – Criciúma.**

Referencia furo na Jazida	Cor de queima	Teor de óxido ferro
JC – PB – F 1 A	Branco	1,47
JC – PB – F 9 A	Branco	1,64
JC – PB – F 10 A	Branco	.....
JC – PB – F 12 A	Branco	1,59
JC – PB – F 14 A	Branco	1,72
JC – PB – F 17 A	Branco	2,06
JC – PB – F 37 A	Branco	1,95

Fonte: SENAI-SC, 2003. Adaptado

Com base nestes resultados da cor de queima branca, menor teor de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), nos mapas de localização dos furos na jazida, no relevo e volume previsto de material depositado, a ainda na experiência de campo dos operadores de lavra, foi coletada a argila para a pesquisa, próximo do furo JC PB F1A.

Após a retirada da jazida, esta argila foi submetida a um processo usual na indústria cerâmica, chamado “descanso” que proporciona uma redução de impurezas, dentre elas o óxido de ferro. O “descanso” é um processo em que a argila após a retirada da jazida, é depositada em local plano, ao ar livre, e periodicamente é revolvida.

### 3.1.3 Resíduo da cinza de queima de casaca de café

Resíduo de queima de casaca de café, oriundo da região extremo sul da Bahia como resíduo descartável e danoso ao ambiente, que depois de tratado poderá ser aplicado em substituição parcial do feldspato comercial. De forma a otimizar a pesquisa e por estar localizada próximo à jazida de argila, a cinza foi coletada na Fazenda DeMartins, no município de Eunápolis, no extremo sul da Bahia. O resíduo foi retirado diretamente das fornalhas de queima, onde a casaca do café é utilizada como combustível para secagem do café. A figura 17 mostra uma fornalha, local em que se produz calor para secagem dos grãos de café, através da queima da casaca do mesmo café, o resultado deste processo produz o resíduo cinza, coletado para a pesquisa.

**Figura 17 – Fornalha fonte da cinza da queima de casaca de café.**



Fonte; Dultra, 2010, p.38.

### 3.1.4 Tratamento Resíduo cinza de queima de casaca de café

Segundo Dultra, p.64, 2013, o resíduo cinza de queima de casaca de café possui um teor muito elevado de óxido de potássio, 72,33%, em relação aos demais óxidos fundentes. Devido ao seu caráter mais energético às temperaturas em torno de 1100°C, este percentual não é conveniente para o processo de sinterização de isoladores elétricos, que ocorre com as peças em suspensão, pois podem ocorrer deformações por fluência nas peças. Com base nos teores dos óxidos do resíduo de cinza de queima de casaca de café estudados por Dultra, 2013, na tabela 9, foi escolhido o resíduo R2 para utilização nesta pesquisa.

Tabela 9 - FRX do resíduo cinza ‘in natura’ e do resíduo R2.

Óxidos presentes	Concentração em peso (%)	
	Cinza “in natura”	R2
SiO <sub>2</sub>	0,60	5,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-
K <sub>2</sub> O	72,33	31,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,73
TiO <sub>2</sub>	-	0,10
MgO	3,16	18,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,66	14,98
Na <sub>2</sub> O	-	-
SO <sub>3</sub>	1,41	0,77
CaO	20,27	28,18
SrO	0,09	0,12
Outros	0,05	0,16

Fonte: Dultra, p.64, 2013, adaptado.

O resíduo cinza “in natura” apresentou um teor de óxido de potássio muito superior ao de óxido de cálcio, o que não é recomendável para massas cerâmicas de isoladores elétricos. O resíduo R2, possui teores destes dois óxidos bastante próximos, sendo o mais recomendável para o caso. Quanto ao óxido de titânio que aparece no resíduo R2 e não na cinza “in natura”, provavelmente é um dos componentes do item outros na cinza.

O tratamento para obtenção do resíduo R2 a partir da resíduo cinza “in natura” foi desenvolvido por Dultra, 2013, e da mesma forma foi executado nesta pesquisa para obtenção

deste resíduo tratado que denominaremos também R2, este tratamento detalhado está descrito no anexo IV.

Este procedimento consiste em misturar água destilada à cinza 'in natura' na proporção 3:1 (água e cinza), em massa, remover matéria carbonizada da superfície da mistura, decantar por 3 horas, remover e descartar o líquido. Com o material decantado, repetir o procedimento por mais duas vezes. O material sólido, de cor acinzentada produto da decantação final, seco em estufa resultou em massa igual a 308 g, para 500g de "cinza in natura", ou seja, 61,6 %, que doravante será denominado resíduo 2 ou R2.

### **3.2 Processamento e caracterização das matérias primas**

#### **3.2.1 Redução do tamanho das partículas.**

As matérias primas foram fragmentadas em pequenos blocos por procedimento manual, secas em estufa a 110°C por 24 horas e em seguida moídas em moinho de bolas. Conforme recomendam Ribeiro e Abrantes, p.11, 2001, em cada operação do moinho foram ocupados em torno de 25% da capacidade líquida do moinho, sendo 50% em material e 50% em bolas, com velocidade em torno de 60% da velocidade crítica, e por um período de 3 horas (RIBEIRO e ABRANTES, 2001).

As matérias primas caulim, feldspato, quartzo e argila foram processadas em peneira 325 *mesh* (0,044 mm), por via úmida. O resíduo R2 apresentou dificuldades no peneiramento com malha 325 *mesh* e foi processado em peneira 200 *mesh* (0,075 mm). Para cada matéria prima, o peneiramento foi realizado por via úmida, sendo periodicamente decantada e a água reutilizada em novo peneiramento, posteriormente ao peneiramento toda água foi removida por aquecimento em estufa a 110 °C por 24 horas, em seguida as matérias primas foram reprocessadas em moinho para desagregar partículas.

#### **3.2.2 Análise granulométrica (AG).**

A granulometria das matérias primas foi realizada em um granulômetro a laser modelo 1180 CILAS®, por difração a laser, acoplado a um sistema de ultra-som. Foi utilizada água

destilada como dispersante, na relação 10mL para 2 gramas de material, o tempo de dispersão foi de 60 segundos.

### **3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)**

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X, modelo EDX-700 da Shimadzu®, em atmosfera a vácuo, o método de análise é semiquantitativo para determinação dos elementos presentes na amostra. As amostra para análise foram preparadas com partículas de tamanho inferior a 0,074 mm, correspondente a peneira 200 mesh, especificada pela ABNT, e secas em estufa a 110 °C por 24 horas. Os quantitativos dos elementos químicos presentes são apresentados na forma de seus respectivos óxidos mais estáveis, o método limita a detecção para os elementos químicos entre Na(12) e U(92), na tabela periódica.

### **3.2.4 Difração de raios X (DRX).**

Foi utilizado o equipamento XRD-6000 da Shimadzu®, radiação de Cu-k,  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ , tensão de 40KV, corrente de 30 mA e ângulo de varredura de 5° a 80° referente a  $2\Theta$ , com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A identificação das fases cristalinas foi realizado por comparação dos picos gerados pelo difratograma, com as cartas padrão do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), cadastradas no ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### **3.2.5 Análises térmicas.**

A análise termogravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas num equipamento analisador térmico Shimadzu®, modelo TGA-60, no Laboratório de Propriedades Físicas dos Materiais Cerâmicos (LaPFiMC) da UFRN. Utilizou-se aproximadamente de 15,0 mg de material como amostra, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera com fluxo de argônio com vazão de 50 ml/min, temperatura final de 1150 °C. Análise Térmica Diferencial (ATD) foi realizada em conjunto com ATG, no mesmo equipamento. A análise dos resultados foi efetuada utilizando *software* TA-60, fornecido pela Shimadzu®

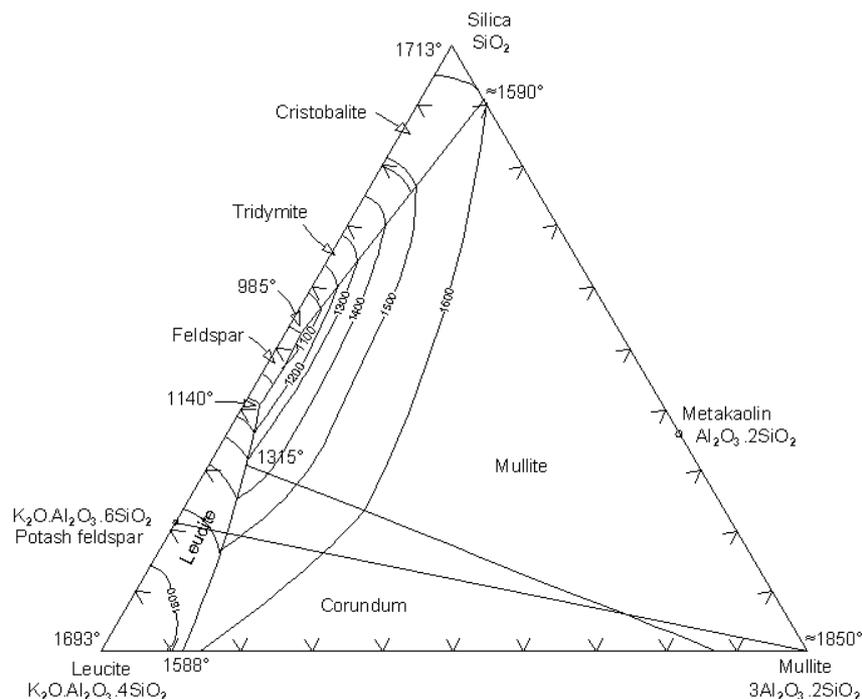
### 3.3 Aplicação de diagrama de fases para previsão das propriedades.

No diagrama ternário de fases a ser utilizado, a sílica e a alumina são dois vértices fixos. Ao adicionar do resíduo R2 com teores elevados de óxidos de potássio e cálcio, em substituição parcial ao feldspato, em proporção de 0 a 50%, torna-se necessária a utilização dois sistemas que são: a) o diagrama de fases Sílica – Alumina – Óxido de Potássio (S-A-K) e b) o diagrama de fases Sílica – Alumina - Óxido de Cálcio (S-A-C).

#### 3.3.1 Diagrama de fases S-A-K .

Outro fator que induz a escolha do sistema S-A-K é o processamento de sinterização para isoladores elétricos ocorrer com as peças desenformadas e em suspensão e, portanto a fluência por formação de fase líquida, a temperaturas mais baixas para  $K_2O$  o torna um óxido fundente que requer atenção. Neste sistema foi utilizado apenas um setor do diagrama de fases  $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ , que é o subsistema sílica-leucita-mullita mostrado na figura 18, proporcionando melhor visualização e maior precisão no posicionamento das composições.

Figura 18 - Diagrama de fases do sistema  $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$  (reduzido à região mullita).

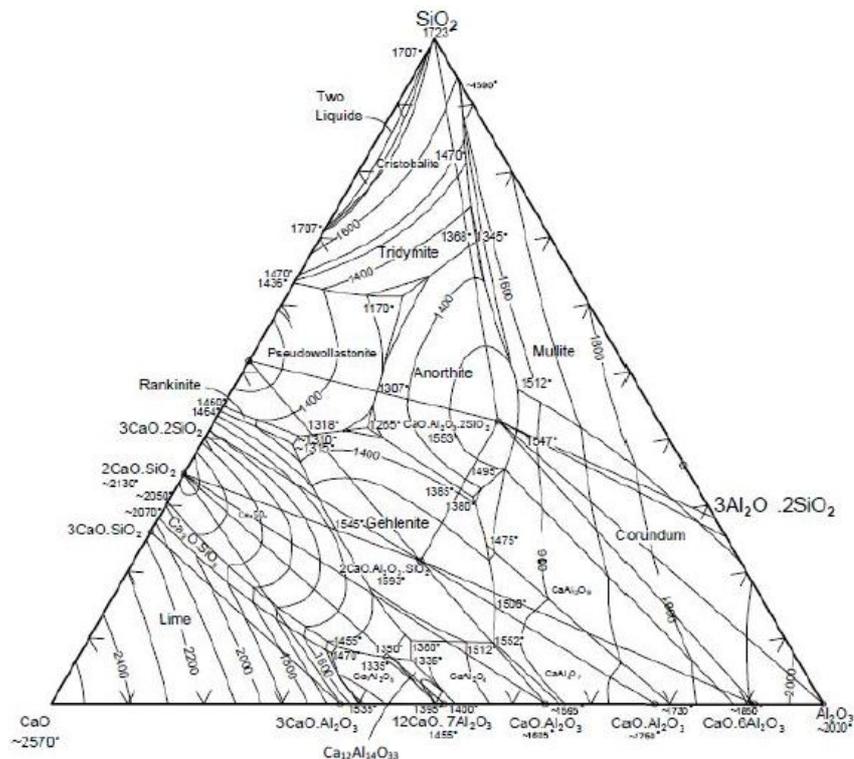


Fonte: Dutra, 2013, p.81.

### 3.3.2 Diagrama de fases S-A-C para previsão das propriedades.

O sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , figura 19, foi utilizado devido possibilidade de ocorrerem fases diferentes das presentes no diagrama S-A-K, pelo alto percentual de cálcio no R2 proporcionando diferentes mecanismos de formação de fases, como mencionado na revisão bibliográfica.

Figura 19 - Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$



Fonte: Acchar, 2010, p.138.

## 3.4 Formulação dos corpos de prova e delineamento de misturas

### 3.4.1 Formulação para aplicação no diagrama triaxial de mistura.

Os parâmetros iniciais para a formulação foram obtidos em literatura específica, com as proporções de cada componente da massa cerâmica para isoladores elétricos, a principal referência foi em Chinelatto e Souza, p.64 2004, onde sintetizam proporções de misturas dos

## CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

autores BUCHANAN, NORTON, BIESEN at Al e GOULART at Al. Os dados foram preparados para serem trabalhados em um sistema triaxial de misturas, com três componentes bases da massa: argilas (argila SL + caulim), fundentes (feldspato) e inertes (quartzo), o agrupamento dos componentes foi definido com base na classificação dos materiais e nos seus efeitos nos resultados, como mostrado na tabela 10.

Tabela 10 - Formulação para massas cerâmicas elétricas para diagrama triaxial

Porcelanas elétricas Composições referenciadas na literatura	Isoladores Baixa Tensão Silicosas <i>Buchanan</i>	Isoladores Alta Tensão Aluminosas <i>Norton</i>		Porcelanas Aluminosas <i>Biesen at al</i>	Porcelanas Elétricas <i>Goulart et al</i>		Faixas para formulação considerando teores porcelanas silicosas
		Baixo Teor Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alto Teor Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Silicosas	Aluminosas	
<b>Argila Caulinitica</b>	40 a 60%	-----	-----	-----	-----	-----	
<b>Argila</b>	-----	20%	25%	-----	32%	24,6 a 32%	} 38 a 50%
<b>Caulim</b>	-----	15%	20%	45%	18%	13,8 a 18%	
<b>Feldspato</b>	20 a 35%	25%	35%	8%	28%	21,6 a 28%	
<b>Quartzo</b>	20 a 30%	-----	-----	17%	22%	-----	
<b>Alumina</b>	-----	40%	20%	30%	-----	22 a 40%	
<b>Temperatura Sinterização</b>	1250 a 1330°C	-----	-----	-----	-----	-----	
<b>Constante Dielétrica</b>	5,5 e 7	-----	-----	-----	-----	-----	

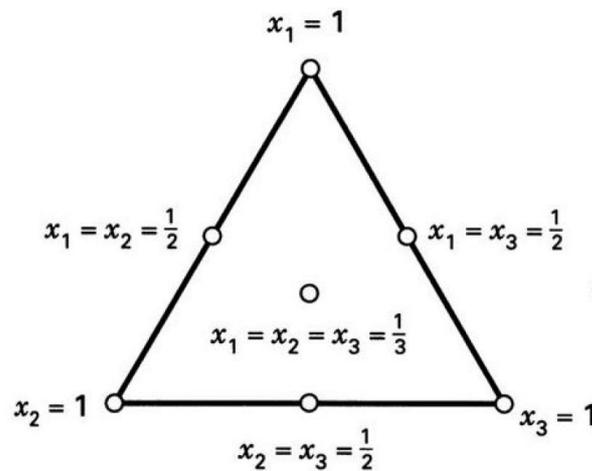
Fonte : BUCHANAN, NORTON, BIESEN at Al, GOULART at Al, apud CHINELATTO, A L e SOUZA, D P F, 2004, p. 64.

Para determinação das formulações foi utilizado o diagrama triaxial, com os elementos; argilas, feldspatos ou fundentes e quartzo. Para as matérias primas argilosas, argila e caulim, serão agrupados em um vértice do diagrama triaxial, cujos percentuais em massa estará entre 38% e 50%, no segundo vértice serão agrupadas as matérias primas fundentes feldspato e resíduo R2, e no terceiro vértice o quartzo.

### 3.4.2 Delineamento de misturas.

O modelo de delineamento de misturas utilizado foi o simplex centróide, que estabelece 7 pontos no triângulo de misturas, conforme figura 20,

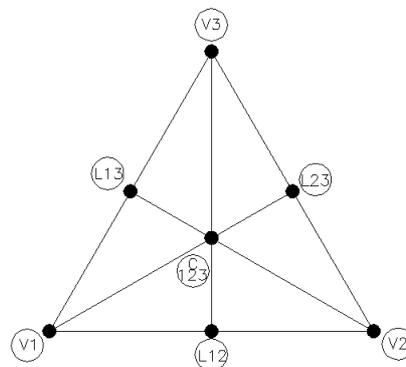
Figura 20 - Modelo para delineamento de mistura simplex centróide.



Fonte : MONTGOMERY, 2001 apud CALADO e MONTGOMERY, 2003, p.163.

Para cada ponto do sistema, ou para cada formulação, foram elaborados 3 corpos de prova nos experimentos iniciais. No experimento final, ou de confirmação dos melhores resultados, denominado área de mistura reduzida, foram elaborados 5 corpos de prova para cada formulação. A nomenclatura adotada para cada ponto foi como apresentado na figura 21.

Figura 21 - Nomenclatura adotada para os pontos do delineamento simplex centróide.

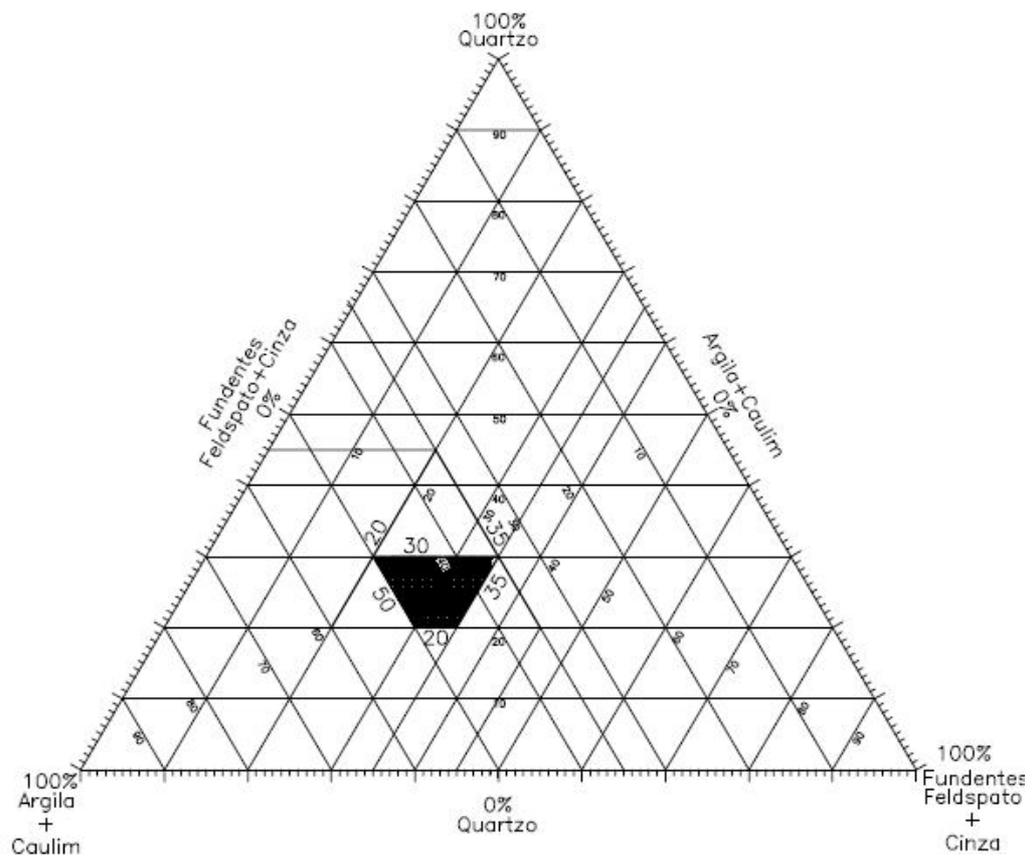


Fonte : Próprio autor

### 3.4.3 Delineamento de misturas com diagrama triaxial.

Os componentes da mistura indicados na literatura, aplicadas a um diagrama triaxial para massas cerâmicas, ver tabela 10, foram: argilas (argila + caulim) com percentuais de 38 a 50%, fundentes de 20 a 35% e inertes de 20 a 30%, todos os percentuais em relação à massa total, estes percentuais delimitam a área hachurada na figura 22,

Figura 22 – Área de mistura no diagrama de delineamento de mistura 0 a 100%.

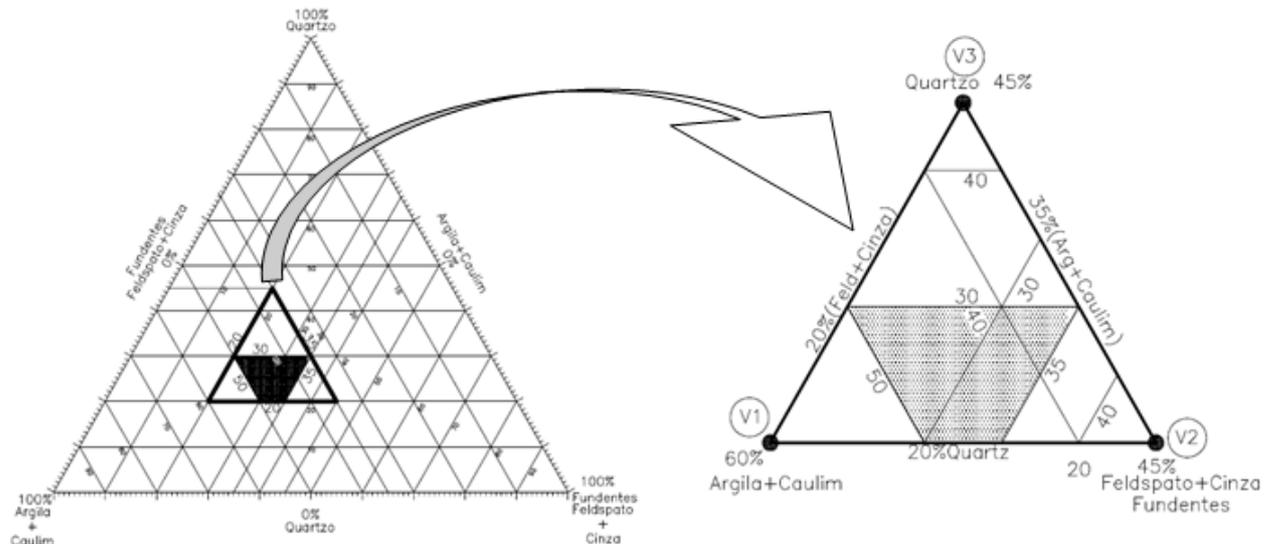


Fonte: Próprio autor.

O delineamento de misturas requer uma área de proporções de mistura na forma de um triângulo equilátero, cujas proporções variam de 0 a 100% para todos os componentes. O modelo utilizado permite a redução da região de proporções de misturas, para um triângulo equilátero de área menor, de forma a otimizar o modelo estatístico. Para tal foi demarcado um

triângulo equilátero com abrangência de toda a área com hachura mostrada na figura 22, como indicado na figura 23.

**Figura 23 – Triângulo equilátero de delimitação para área de mistura.**



Fonte: Próprio autor.

A pesquisa será realizada a partir das proporções de mistura determinadas pelo diagrama triaxial reduzido, ilustrado na figura 23, nos pontos indicados pelo sistema simplex centróide de delineamento de misturas, indicados na figura 20, com a nomenclatura estabelecida na figura 21. Os componentes do sistema triaxial serão, no vértice 1 (V1) as argilas (argila SL + caulim) variando de 35 a 60%, no vértice 2 (V2) os fundentes de 20 a 45% e no vértice 3 (V3) o material inerte que é o quartzo com variação de 20 a 45%, as variações dos componentes são em peso, os percentuais dos componentes para cada um dos 7 pontos do triângulo de mistura estão sintetizados na tabela 11.

## CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

**Tabela 11 - Pontos para modelo simplex e suas proporções de mistura.**

Ponto do Simplex Centróide	Fator 1 (V1) Argilas (64% Argila SL + 36 Caulim)	Fator 2 (V2) Fundente (Feldspato+ R2)* * Relação variável	Fator 3 (V3) Quartzo
V1	60%	20%	20%
V2	35%	45%	20%
V3	35%	20%	45%
L12	47,5%	32,5%	20%
L13	47,5%	20%	32,5%
L23	35%	32,5%	32,5%
C123	43,333%	28,333%	28,333%

Fonte: Próprio autor.

O componente argila no vértice 1 do diagrama triaxial foi uma mistura entre argila de Santa Luzia e o caulim, e a proporção entre os dois foi fixada para toda a pesquisa em 64% de argila e 36% de caulim, com base nos percentuais entre estes componentes obtidos na literatura para porcelanas elétricas silicosas.

O fundente, no vértice 2 do diagrama triaxial, para o delineamento de misturas de referência (PM0), foi apenas o feldspato. A partir desta referência foi substituído parcialmente o feldspato, no vértice 2, pelo resíduo R2, na tabela 12 está a síntese da adição de resíduo R2 para dos delineamentos de mistura utilizados nesta pesquisa.

**Tabela 12 - Planejamentos de experimento com percentuais de resíduo R2 na massa.**

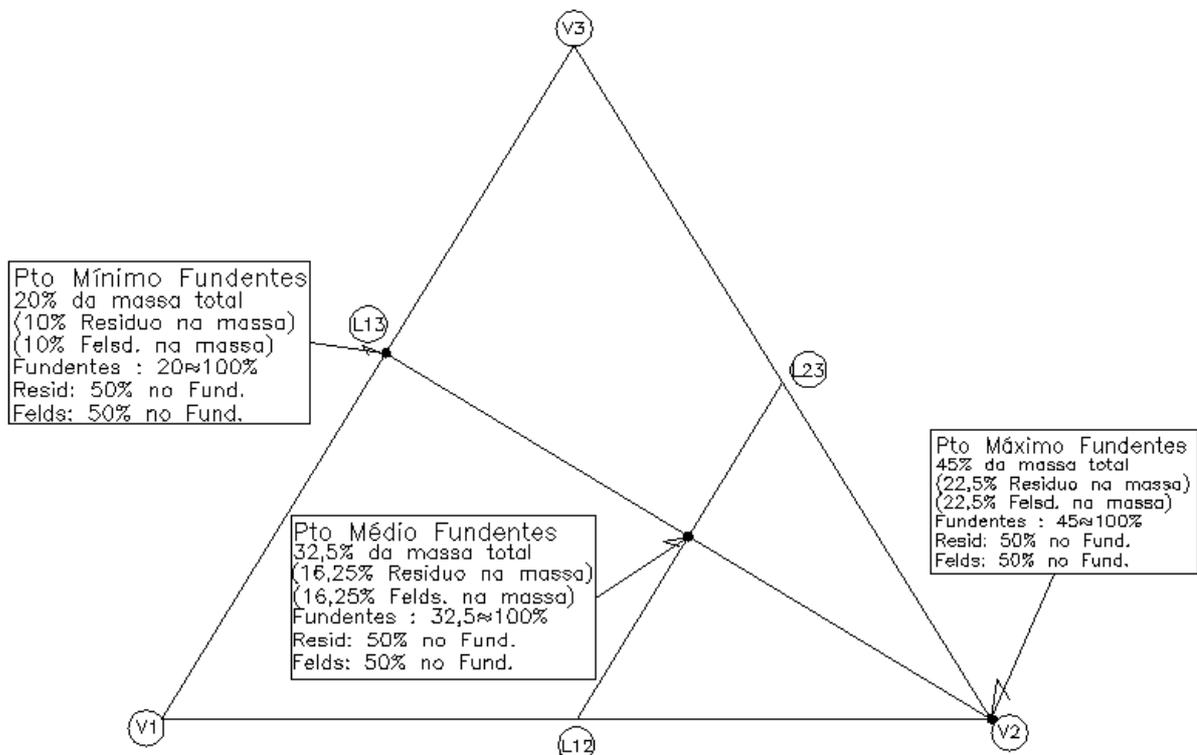
Referência para o planejamento de misturas experimento	Codigo	Temperatura Máxima sinterização	% R2 Ponto Mínimo de Fundentes	% R2 Ponto Médio de Fundentes	% R2 Ponto Máximo de Fundentes
Planejamento de mistura 0A	PM0	1200°C	0%		
Planejamento de mistura 0B	PM0	1250°C	0%		
Planejamento de mistura 2	PM2	1200°C	10%	16,25%	22,5%
Planejamento de mistura 3A	PM3	1200°C	1%	1,625%	2,25%
Planejamento de mistura 3B	PM3	1250°C	1%	1,625%	2,25%
Planejamento de mistura 4A	PM4	1200°C	3,08%	5%	6,93%
Planejamento de mistura 4B	PM4	1250°C	3,08%	5%	6,93%
Planejamento de mistura 5	PM5	1200°C	4,61%	7,5%	10,36%
Planejamento de mistura 6	PM6	1200°C	7,08%	11,5%	15,93%
Planejamento de mistura 6R	PM7R	1200°C	7,08%	8,18%	9,29%

Fonte : Próprio autor.

Após as análises iniciais, com os resultados convergentes, foi definida uma sub-região, compatível para os melhores resultados para as variáveis. Nesta nova área de misturas, também delimitada por um triângulo equilátero, denominada área reduzida para os melhores resultados, foi aplicado um novo delineamento de misturas, objetivando a confirmação dos resultados previstos nos delineamentos anteriores. As formulações destacadas nesta pesquisa foram PM0, PM2, PM6 e PM6R.

Ressaltamos que os deslocamentos no diagrama triaxial de misturas, implicam alteração nas quantidades de dois ou dos três dos componentes bases em relação à massa total, portanto o percentual do resíduo R2, que é parte do componente triaxial fundente, varia em relação à massa total para cada deslocamento, o percentual de referência é apenas um ponto ou uma reta perpendicular ao eixo de variação deste componente no diagrama triaxial, como ilustrado na figura 24.

**Figura 24 - Detalhe variação matérias primas na massa total e no componente triaxial.**



Fonte: Próprio autor.

Os ajustes do software Statística®, foram os seguintes: i) Grau de confiabilidade 95%, uma vez que o modelo matemático não exige precisão pois os dados fornecidos serão confirmado nos próximos experimentos, e no experimento final com área de mistura reduzida. ii) O modelo aplicado foi o quadrático, mais preciso que o linear. As tabelas de resultados e *anova* foram omitidas pois a superfície de resposta é suficiente para fornecer as regiões ou faixas de resultado.

### **3.5 Produção dos corpos de prova**

#### **3.5.1 Secagem e pesagem das materias primas.**

O processo de secagem foi realizado em estufa a 110°C por um período de 24 horas, imediatamente após a retirada da estufa as materias primas foram pesadas nas quantidades especificadas para cada formulação, em uma balança digital marca Mettler Toledo®, modelo AL204, com precisão de 0,0001g, e em seguida misturadas.

#### **3.5.2 Homogeneização da massa.**

Posterior dosagem e mistura de cada formulação com suas quantidades definidas de matérias primas, foi realizada a operação de uniformização ou homogeneização mecânica da massa. Este processo foi realizado a úmido com proporção entre água e material sólido de 1:1, em um moinho vertical de rotação excêntrica denominado periquito, com potes de alumina para pequenas quantidades de materiais. Foram utilizadas esferas com diâmetro de 19 mm e cada formulação foi processada por 15 minutos. Após homogeneização a mistura foi seca em estufa a 110°C por 24 horas, e em seguida desagregada manualmente em almofariz, e condicionados em sacos plásticos com fechamento hermético.

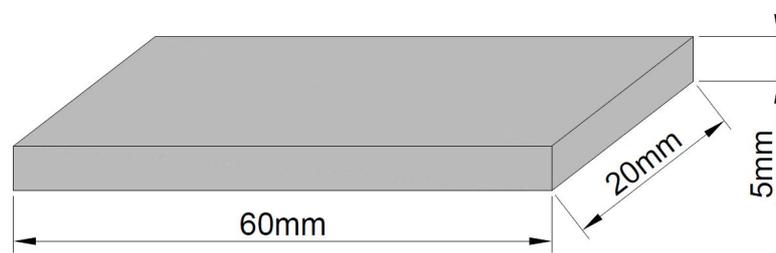
### 3.5.3 Conformação e caracterização do corpo de prova a verde.

As composições foram secas em estufa a 110°C por 24 horas, e em seguida foi acrescido à formulação 7,5% em massa de água destilada, com função de lubrificante entre as partículas da mistura, permitindo um melhor empacotamento distribuído e maior resitência a verde. Esta massa hidratada foi submetida a desaglomeração e distribuição da umidade manualmente, dentro do próprio saco plástico com fechamento hermético, e em seguida permaneceu em descanso por 24 horas para dispersão e uniformização da umidade.

O sistema de prensagem uniaxial foi utilizado para obtenção dos corpos de prova. Fatores decisivos nesta escolha também foram; o elevado número de formulações utilizadas para aplicação de planejamento de experimento e as pequenas diferenças de resultados entre corpos de prova extrudados e prensados uniaxialmente, ao final do trabalho foram produzidos corpos de prova extrudados para uma mistura específica e os resultados foram comparados obtidos por prensagem uniaxial.

Para determinação do formato e dimensões dos corpos de prova, foram feitas as seguintes considerações; dimensões padrão, processo de moldagem, formato, reprodutibilidade, arestas resultantes e trabalhabilidade. O formato adotado e dimensões da barra padrão são os mesmos da *American Ceramic Society* – ACS.

Para prensagem foi utilizada uma matriz em aço SAE 1045, com dimensões internas de 60 x 20 mm. A espessura do corpo de prova produzido foi determinada pela quantidade de material. Os ensaios para determinação das propriedades elétricas do material, requerem corpos de prova com espessura de 2 mm, porém esta espessura não permitiriam seu manuseio a verde sem danificar os corpos de prova. Foram produzidos corpos de prova com 5 mm de espessura, como apresentado na figura 25. Após realização dos ensaios de porosidade, absorção de água e tensão de ruptura a flexão, foram cortados em placas de 15x15mm, e posteriormente segmentados transversalmente por um disco de corte de 1 mm de espessura, o que resultaria em dois corpos de prova de 15x15x2 mm cada, para medição da capacitância do material e determinação da constante dielétrica do material capacitância, medição de sua resitência elétrica para determinação da resistividade elétrica do material e medição da rigidez dielétrica.

**Figura 25 - Formato dos corpos de prova.**

Fonte: Próprio autor

A prensagem foi uniaxial, em uma prensa hidráulica manual com capacidade de 15 toneladas. A carga aplicada foi de 5,6 toneladas mantida por 60 segundos para acomodação do material, a pressão resultante foi de 45 MPa.

Após a prensagem os corpos de prova foram mantidos em uma estufa a 110°C por um período de 24 horas. Logo após a retirada da estufa foram pesados em uma balança digital marca Mettler Toledo®, modelo AL204, com precisão de 0,0001g, e medidas suas dimensões a verde após secagem em estufa por 24 horas, comprimento ( $L_0$ ), largura ( $b_0$ ) e espessura ( $h_0$ ), medidas em centímetros (cm), utilizando um paquímetro digital marca Mitutoyo Absolute.

### 3.5.4 Análises dilatométrica.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados em um equipamento modelo BP 3000 fabricado pela BP Engenharia®, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C.

### 3.5.5 Sinterização dos corpos de prova.

As taxas de aquecimento, temperaturas e patamares de sinterização, foram determinadas pelos melhores resultados de Elialdo Silva, p. 194, 2010, sendo estabelecido patamar fixo de 60 minutos e temperatura sinterização 1200° e 1250°C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o resfriamento com taxa de 5°C/min.

Na sinterização dos corpos de prova com patamar de 1200°C, foi usado um forno elétrico tipo mufla da marca EDG® modelo 3P-S, temperatura máxima 1200°C. Para os

experimentos com temperatura máxima 1250°C, foi utilizado um forno NABERTHERM, modelo HT 04/17, 1750°C.

### 3.6 Propriedades físicas dos corpos de prova sinterizados

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados através dos ensaios de absorção de água, porosidade, tensão de ruptura a flexão, fases presentes, microestrutura, rigidez dielétrica, resistividade elétrica transversal e constante dielétrica.

#### 3.6.1 Absorção de água e porosidade aparente.

A absorção de água (AA) dos corpos-de-prova após sinterização foi obtida de acordo com a norma NBR 13.818/1997 (ABNT). O procedimento para determinar a absorção de água (AA) os corpos de prova após sinterização consistiu em, secagem em estufa a 110°C por 24 horas, e pesados, e obtido o valor da massa a seco ( $M_s$ ), foram então imersos em água destilada por 24 horas, ao final do período de imersão foi retirado o excesso de água superficial com tecido umdecido, foi feita nova pesagem e obtido o valor da massa a úmido ( $M_u$ ), o valor de AA foi obtido pela equação 3.2.

$$AA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{M_s} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Após a pesagem a úmido os corpos de prova foram imediatamente pesados imersos em água pelo método de balança hidrostática, ou método de Arquimedes para determinação da massa imerso ( $M_i$ ) e cálculo da porosidade aparente (PA) pela equação 3.3 (NBR 13.818).

$$PA(\%) = \frac{(M_u - M_s)}{(M_u - M_i)} \cdot 100 \quad (3.3)$$

### 3.6.2 Tensão de ruptura a flexão.

Para determinar a tensão de ruptura a flexão (TRF), foi utilizado o método a três pontos, aplicando a equação 3.5 (NBR 13.818/1997). Os corpos de prova foram ensaiados em uma equipamento de ensaio mecânico Zwick/Roell®, modelo BZ 2,5/TS1T, com célula de carga de 2,5 KN, e com aquisição de dados em microcomputador. O procedimento foi executado de acordo com a norma ISO 10.545-4/95, com velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/minuto e a distância entre apoios de 50mm.

$$TRF(MPa) = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (3.5)$$

Onde, F é a força aplicada em Newtons (N), L a distância entre os apoios em (mm) e b a medida da base do corpo de prova (mm) e h a espessura do corpo de prova (mm), a TRF foi obtida em mega Pascal (MPa).

### 3.6.3 Resistividade elétrica do material.

Para determinar a resistividade elétrica do material ( $\rho$ ), foi aplicado um método indireto, com medições e cálculos realizados de acordo com a NORMA IEC 60672. Foi efetuada a medição da resistência elétrica em uma amostra do material, com dimensões comprimento de 15mm, largura de 15mm e espessura de 2mm, então foi obtida a resistividade elétrica do material aplicando a segunda lei de Ohm, equação 3.6.

$$R(\text{ohm}) = \frac{\rho.L}{A} \Rightarrow \rho(\text{ohm.m}) = \frac{R.A}{L} \quad (3.6)$$

Onde, R é a resistência do material em ohms, A e L são respectivamente área e espessura da amostra.

Para esta medição, devido a limitações do equipamento, foi necessário reduzir a espessura das amostras de 5mm para 2mm. O procedimento consiste em obter uma amostra com espessura média de 2 mm, com arestas de 15 mm. Os corpos de prova foram cortados em

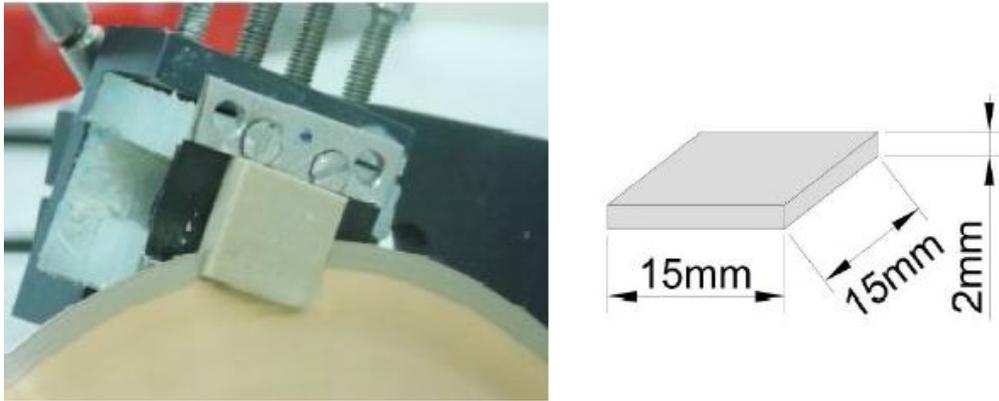
---

**CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

---

equipamento marca Erios modelo Labcut 1010, com disco de corte diamantado, em placas de arestas 15x15mm, com espessura 2 mm, conforme mostrado na figura 26.

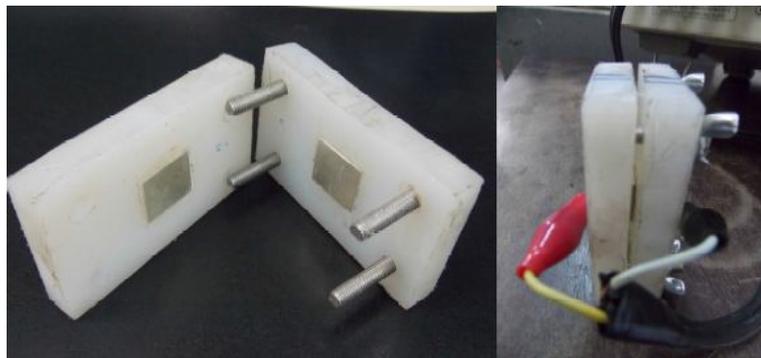
**Figura 26 - Dispositivo de corte e dimensões da amostra para ensaio de rigidez dielétrica.**



Fonte: Próprio autor.

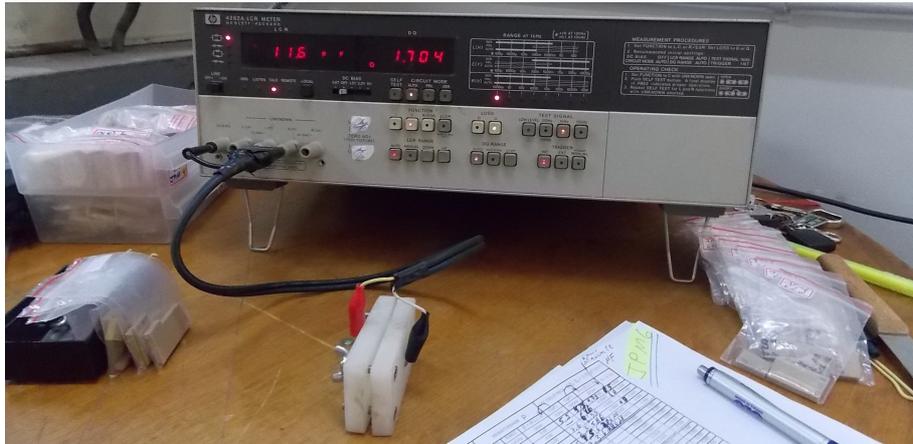
Foi desenvolvido um porta amostras para o ensaio de resistencia elétrica, em material isolante tecnil, com duas placas de prata paralelas, onde é inserida amostra para o ensaio, como mostrado na figura 27.

**Figura 27 - Porta amostras para ensaios de resistência elétrica e capacitância.**



Fonte : Próprio autor.

A resistência elétrica do material foi medida em uma ponte RLC marca Hewlett Pachard (HP) modelo 4262A LCR meter, no laboratório de materiais cerâmicos e metais especiais da UFRN, mostrado na figura 28.

**Figura 28 - Ponte RLC - HP - Medição de resistência elétrica e capacitância.**

Fonte: Próprio autor

### 3.6.4 Constante dielétrica do material.

A determinação da constante dielétrica do material ou permissividade relativa (K) foi realizada de forma indireta, medições e cálculos realizados de acordo com a NORMA IEC 60672. A constante dielétrica do material é calculada utilizando a equação 3.7, e é uma relação inversa entre a permissividade elétrica absoluta do material ( $\epsilon$ ) e a permissividade elétrica absoluta do vácuo ( $\epsilon_0$ ) que é constante e tem o valor de  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m, como segue na equação 3.7.

$$K(F/m) = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.7)$$

A permissividade elétrica do material ( $\epsilon$ ) é obtida medindo-se a capacitância do material e utilizando a equação 3.8.

$$\epsilon(F/m) = \frac{C.L}{A} \quad (3.8)$$

Onde, L é a espessura da amostra em metros (m), A é a área da amostra em metros quadrados (m)<sup>2</sup> e C é a capacitância do material em Farad (F). A capacitância é medida colocando amostra do material entre duas placas metálicas planas e paralelas, o equipamento utilizado foi uma ponte RLC de medição de resistência, indutância e capacitância, marca

Hewlett Pachard (HP) modelo 4262A LCR meter, mostrada na figura 28, com o porta amostras da figura 27.

### **3.6.5 Rigidez dielétrica do material.**

O ensaio de rigidez dielétrica ( $E_d$ ) do material é feito de forma direta, com tensão aplicada até o instante de ruptura, avalanche ou passagem de corrente elétrica através do material. Este ensaio é do tipo destrutivo, pois não sendo o material um bom condutor de corrente elétrica, a passagem da mesma causa danos irreversíveis na sua estrutura.

O ensaio foi realizado de acordo com a NORMA IEC 60672, em tensão alternada, na frequência de 60 Hertz. A rigidez dielétrica é determinada através da equação 3.9.

$$E_d(Kv/mm) = \frac{E(crit.)}{h} \quad (3.9)$$

Onde  $E(crit.)$  é a tensão Kilo Volts (kV) crítica ou tensão máxima aplicada até o instante de ruptura, avalanche ou passagem de corrente elétrica através do material e  $h$  é a espessura da amostra em mm. O equipamento utilizado foi um medidor de tensão de ruptura TRIEL modelo 4.2.906 – 60KV.

### **3.6.6 Microscopia eletrônica de varredura.**

Os ensaios foram realizados na superfície de fratura dos corpos de prova sinterizados. Para exposição da estrutura envolvida pela fase vítrea, como aciculares de mulita e/ou wollastonita, trincas e porosidade fechada, foi realizada remoção desta fase vítrea superficial, por ataque com ácido fluorídrico (HF), diluído a uma concentração volumétrica de 2% em água destilada. O equipamento utilizado para as micrografias foi um microscópio eletrônico de varredura marca Shimadzu®, modelo SSX-550, do Laboratório de Caracterização do IFBA – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, em Salvador-BA, utilizando voltagem de aceleração de elétrons de 25KV. A composição elementar dos

---

### CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

---

crístais individuais foi obtida através de micro sonda de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplada ao MEV, este ensaio foi realizado no mesmo equipamento utilizado para análise de microestrutura.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

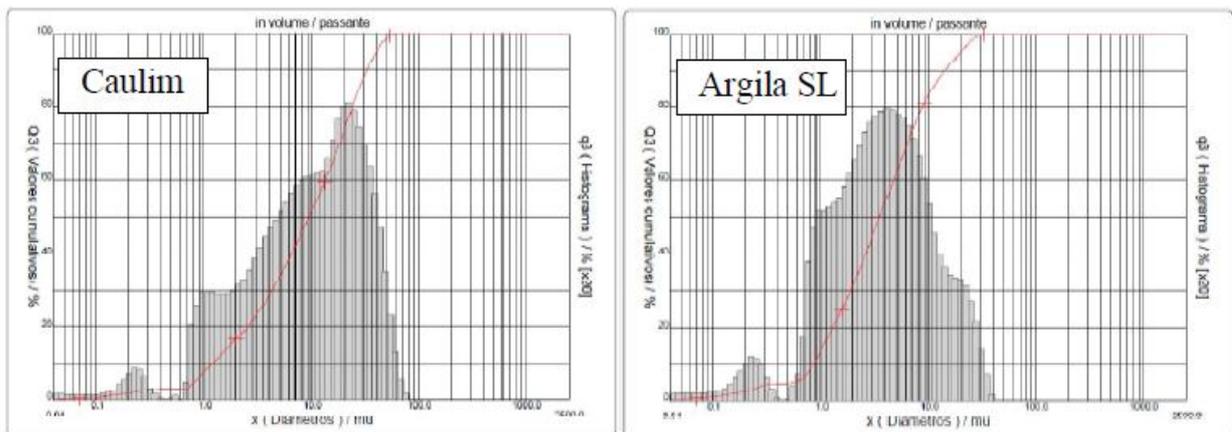
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de utilização de diagramas de fases, delineamento de misturas, processamento e caracterização das matérias primas aplicadas na pesquisa, bem como dos ensaios de caracterização dos corpos de prova e amostras sinterizados dos produtos cerâmicos obtidos, suas propriedades e características técnicas.

### 4.1 Caracterização das matéria primas.

#### 4.1.1 Análise granulométrica.

As curvas de distribuição granulométrica para as materias primas argilosas utilizadas nesta pesquisa estão na figura 29.

**Figura 29 - Distribuição granulométrica para caulim e argila Santa Luzia.**



Fonte: próprio autor

O caulim apresentou partículas com tamanho entre 0,04 e 71 µm e com diâmetro 10% D10=1,21 µm, a 50% D50=9,34 µm, a 90% D90= 33,95 µm e diâmetro médio de partícula Dmédio=13,61 µm. A fração de partículas com diâmetro inferior a 2 µm foi de 17,38%. A peneira utilizada foi 325 mesh, com abertura de passagem 44 µm realizado, porém o material

---

 CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES
 

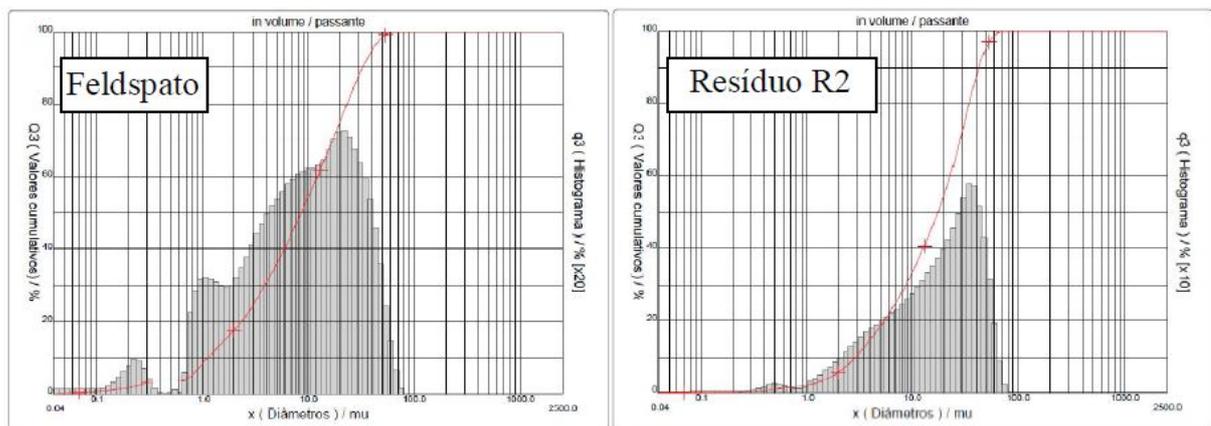
---

apresentou 2,72% das partículas com diâmetro acima de 44  $\mu\text{m}$ , o que pode ser atribuído a defeitos na malha da peneira.

As partículas da argila apresentaram tamanho entre 0,04 e 28  $\mu\text{m}$  e com diâmetro a 10%  $D_{10}=0,85$   $\mu\text{m}$ , a 50%  $D_{50}=3,51$   $\mu\text{m}$ , a 90%,  $D_{90}=14,08$   $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de partícula  $D_{\text{médio}}=5,67$   $\mu\text{m}$ . A argila SL apresentou fração superior a 31% de partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , o que contribui significativamente nos processos de densificação e sinterização.

Na figura 30 estão ilustradas as curvas de distribuição granulométrica os fundentes aplicadas nesta pesquisa.

**Figura 30 - Distribuição granulométrica para os fundentes feldspato e resíduo R2.**



Fonte: Próprio autor.

O fundente feldspato apresentou partículas com tamanho entre 0,04 e 63  $\mu\text{m}$ , e com diâmetro a 10%  $D_{10}=1,14$   $\mu\text{m}$ , a 50%  $D_{50}=8,56$   $\mu\text{m}$ , a 90%  $D_{90}=32,56$   $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de partícula  $D_{\text{médio}}=13,18$   $\mu\text{m}$ . Através da análise dos resultados, verificou-se uma fração superior a 17% de partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , que contribui significativamente nos processos de densificação e sinterização. A peneira utilizada foi 325 mesh ou abertura de passagem de 44  $\mu\text{m}$ , porém o material apresentou 2,95% de partículas com diâmetro acima de 44  $\mu\text{m}$ , o que também pode ser atribuído defeitos na malha da peneira.

Quanto ao resíduo R2 o resultado da análise granulométrica apresentou partículas com tamanho entre 0,04 e 56  $\mu\text{m}$ , e com diâmetro a 10%  $D_{10}=2,93$   $\mu\text{m}$ , a 50%  $D_{50}=17,46$   $\mu\text{m}$ , a 90%  $D_{90}=42,58$   $\mu\text{m}$  e diâmetro médio de partícula  $D_{\text{médio}}=20,44$   $\mu\text{m}$ , e percentual acima de 44  $\mu\text{m}$  foi de 3,06%. A fração de partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  foi de 5,82%. Esta

---

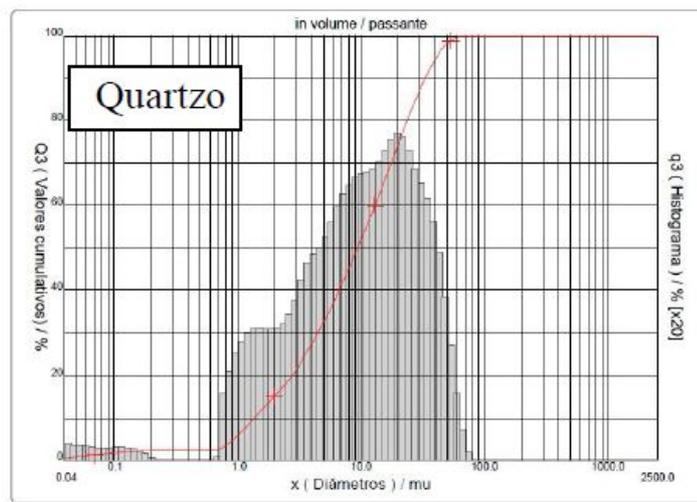
 CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES
 

---

matéria prima foi peneirada em 200 *mesh*, e conseqüentemente com granulometria acima das demais matérias primas.

A matéria prima inerte aplicada na pesquisa, o quartzo apresentou a curva de distribuição granulométrica mostrada na figura 31.

**Figura 31 - Distribuição granulométrica matéria prima inerte quartzo.**



Fonte: Próprio autor.

O quartzo apresentou partículas com tamanho entre 0,04 e 56 $\mu$ m, e com diâmetro a 10% D10=1,37 $\mu$ m, a 50% D50=9,43 $\mu$ m, a 90% D90=33,31 $\mu$ m e diâmetro médio de partícula Dmédio=13,80 $\mu$ m. A peneira utilizada foi 325 *mesh* ou com abertura de passagem 44 $\mu$ m, e a fração de partículas com diâmetro inferior a 2  $\mu$ m foi de 15,21%, pouco menor às demais matérias primas processadas com peneira 325 *mesh*, devido à dificuldade de fracionamento durante a moagem. A amostra apresentou 3,21% das partículas com diâmetro acima de 44 $\mu$ m, o que também pode ser atribuído defeitos na malha da peneira ou a aquisição de impurezas pós peneiramento.

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX).

Os resultados da caracterização química das matérias primas por FRX, estão sintetizados na tabela 13.

Tabela 13 - Caracterização química por FRX matérias primas.

Óxidos	Concentração em peso (%)				
	Caulim	Argila	Feldspato	Resíduo R2	Quartzo
SiO <sub>2</sub>	66,15	59,30	68,87	5,80	94,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,03	36,30	23,68	-	4,89
Na <sub>2</sub> O	-	-	5,42	-	-
K <sub>2</sub> O	0,59	1,06	1,47	28,74	0,06
CaO	-	-	0,18	28,78	-
MgO		1,44	-	19,04	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,15	15,71	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,98	0,11	0,80	0,04
SO <sub>3</sub>	0,09	0,04	0,07	0,59	0,20
Rb <sub>2</sub> O	-	-	0,02	0,01	-
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,84	0,01	0,11	0,07
MnO	-	0,01	0,01	0,10	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	-	0,01	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,02	0,02	-	0,08	0,01
ZnO		0,01	-	0,04	-
BaO					0,08
CuO			-	0,07	-
SrO	0,01	-	-	0,13	-

Fonte: Proprio autor.

Para o feldspato, o caulim e a argila SL, os constituintes majoritários são SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com predominância da sílica, sendo 68,87% no feldspato, 66,15% no caulim e 59,30% na argila. No quartzo, o percentual de sílica é 94,65% de sua constituição, como esperado. No resíduo R2, a sílica aparece com percentual baixo, mas a alumina não aparece. Com presença majoritária da sílica em relação à alumina em todas matérias primas, as massas resultantes de todas as formulações apresentarão um teor de sílica superior ao da alumina, o que determina a classificação das porcelanas elétricas obtidas como silicosas.

Quanto aos óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, os teores são inferiores a 1% em todos os componentes das massas. Este fator torna-se determinante para isoladores elétricos cerâmicos, pois estes óxidos metálicos podem liberar metais bons condutores elétricos, que diminuem a resistividade elétrica.

Quanto aos óxidos fundentes, o resíduo R2 apresentou teores bastante próximos de K<sub>2</sub>O com 28,74% e CaO com 28,78%, que devem atuar como redutores da temperatura máxima de sinterização, sem o risco de fluência da peça durante a queima a temperaturas até 1200°C. A substituição do feldspato pelo resíduo R2, proporciona uma redução nos custos com matéria prima fundente, pois resíduo cinza de queima de casca de café não tem custo de

---

 CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES
 

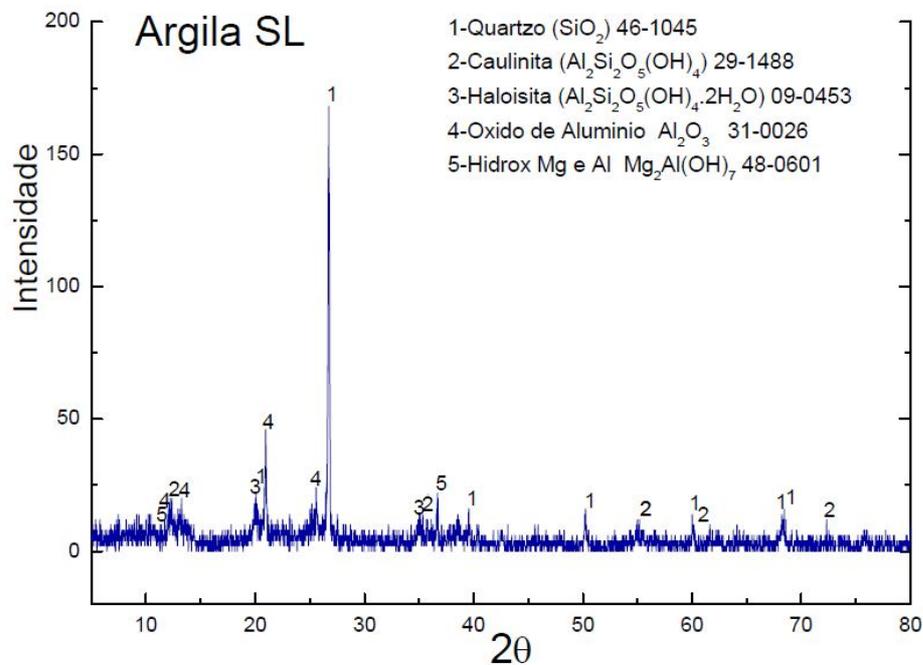
---

aquisição, apenas transporte, e seu tratamento para redução do óxido de potássio, ou obtenção do resíduo R2, realizado por decantação é simples e de custo reduzido. No feldspato o óxido fundente predominante é o  $\text{Na}_2\text{O}$ , a albita, com 5,42%.

#### 4.1.3 Difração de raios X (DRX) das materias primas.

Os resultados das análises por DRX da argila SL, indicam a presença de picos que foram atribuídos às fases; quartzo, caulinita, haloisita, óxido de alumínio e hidróxido composto de alumínio com magnésio como apresentados na figura 32.

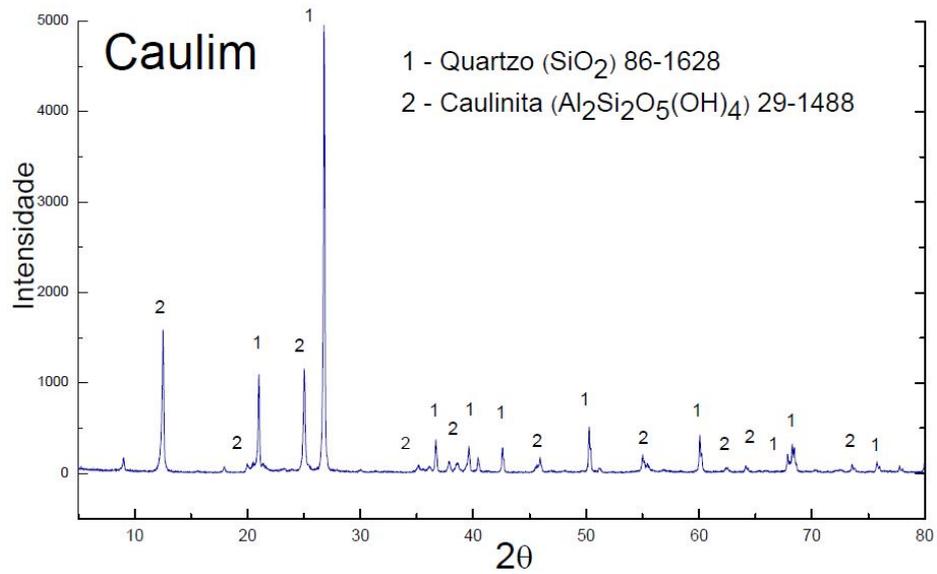
Figura 32 – Gráfico DRX para a matéria prima argila SL.



Fonte: Próprio autor.

A análise por DRX para a matéria prima caulim indicou a presença de picos que foram atribuídos às fases quartzo e caulinita, como ilustrado na figura 33.

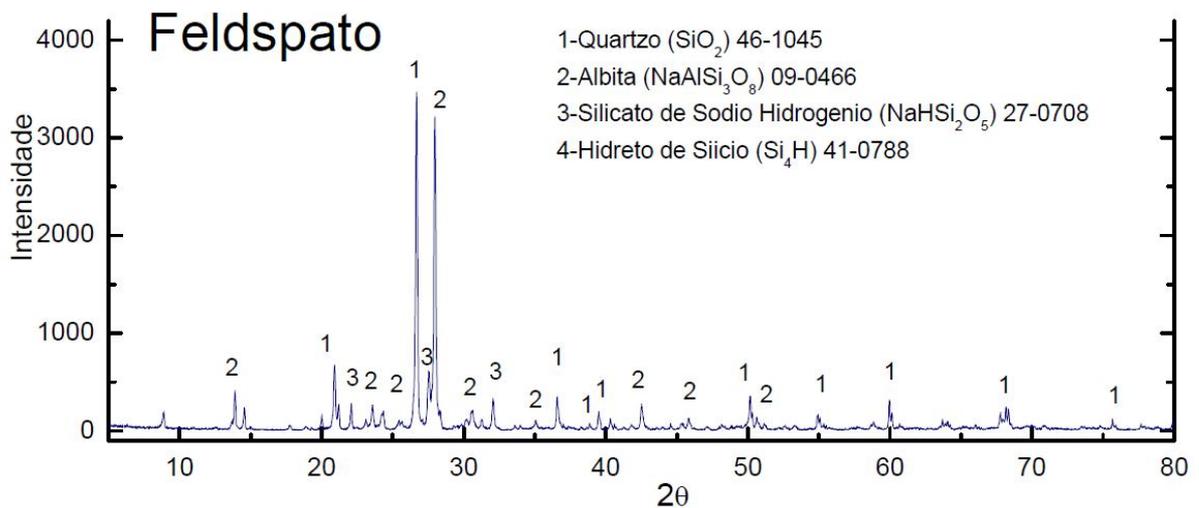
Figura 33 - Gráfico DRX da matéria prima caulim.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados da análise por DRX para o fundente feldspato, indicaram picos que foram atribuídos às fases quartzo, albita, silicato de sódio hidrogênio e hidreto de silício, como mostrado na figura 34,

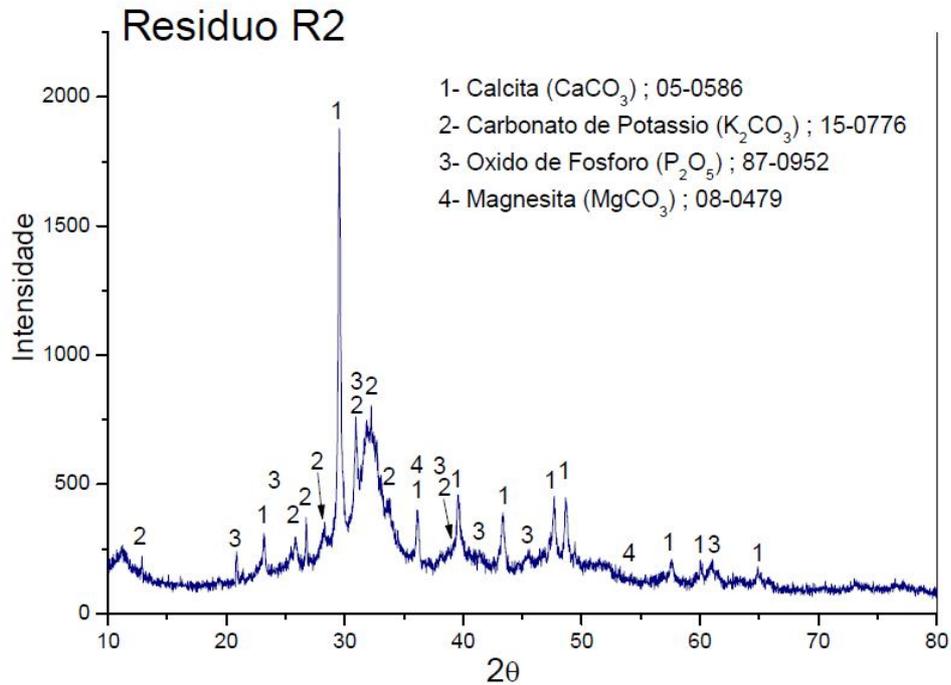
Figura 34 - Gráfico DRX da matéria prima feldspato.



Fonte: Próprio autor.

Para o resíduo R2, os resultados da análise por DRX são ilustrados na figura 35,

Figura 35 -- Gráfico DRX da matéria prima resíduo R2.



Fonte: Próprio autor.

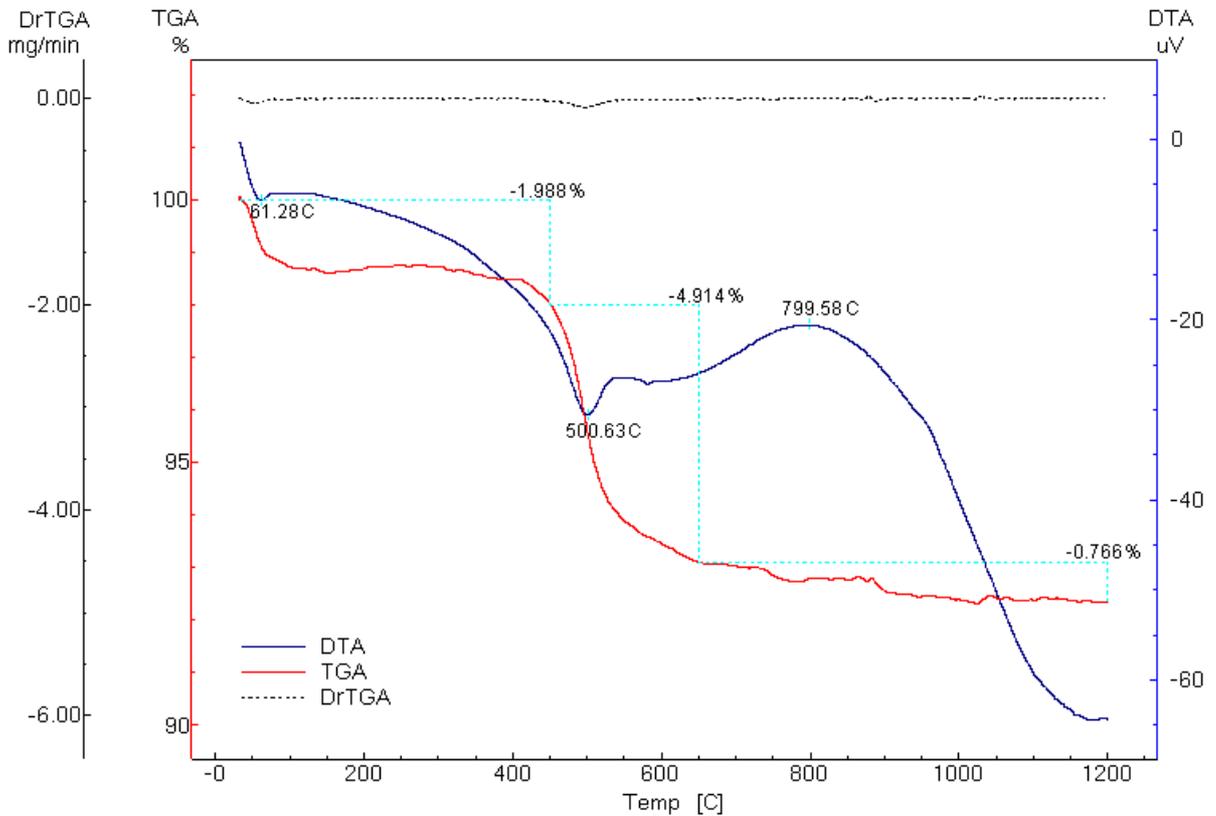
Os resultados da análise por DRX para o resíduo R2 indicaram a presença de picos identificados como compatíveis com as fases; calcita, carbonato de cálcio, óxido de fósforo e magnesita.

Os resultados das análises por DRX das matérias primas, estão em concordância com os elementos químicos indicados nas caracterizações por FRX.

#### 4.1.4 Análises térmicas das matérias primas.

O gráfico com as curvas ATG, ATD e DrTG da argila SL é mostrado na figura 36,

Figura 36 – Curvas da ATG e ATD Argila SI.



Fonte: Próprio autor.

Na curva ATG, observa-se uma perda de massa inicial até 200 °C que está associada principalmente ao pico endotérmico que ocorre a 61,28 °C, devida à perda da água livre absorvida pelos minerais. Entre 400 e 650 °C ocorre uma forte perda de massa centrada no pico endotérmico 500,63 °C, que se justifica pela perda de água estrutural da caulinita que se transforma em metacaulinita nesta faixa de temperatura. Acima de 650°C, prossegue a perda de massa, porém mais moderada, com 0,766% nesta faixa. A perda total de massa, até 1200°C foi em torno de 6%.

Para as demais matérias primas, foram utilizados os resultados obtidos por Dultra 2013, pois estas matérias primas pertencem ao mesmo lote coletado na empresa Tecnogrês e, portanto, estes resultados se aplicam também a esta pesquisa, reduzindo assim custos com repetição de ensaios.

## 4.2 Diagrama de fases aplicado às formulações.

As formulações previstas para a pesquisa foram analisadas através de diagramas de fases em dois sistemas diferentes devido a altos teores dos óxidos de potássio ( $K_2O$ ) com 28,74% e de cálcio ( $CaO$ ) com 28,78% no resíduo R2. Estes óxidos proporcionam condições para a formação de fases distintas. Os sistemas empregados foram sílica-alumina- $K_2O$  ( $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $K_2O$  ou S-A-K) e o sílica-alumina- $CaO$  ( $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $CaO$  ou S-A-C). Os pontos nos diagramas de fases foram marcados para as formulações: PM0 sem adição de resíduo R2, PM2 com adição de 16,25% de resíduo R2, PM6 com adição de 11,5% de resíduo R2 e PM6R com adição de 8,18% de resíduo R2. Para todas as formulações o percentual de resíduo R2 é em relação massa total e no ponto médio de mistura dos fundentes. Os percentuais de resíduo R2 substituem parcialmente o feldspato, que é reduzido nas mesmas quantidades de adição do resíduo R2, ou seja, o percentual de fundentes em relação à massa total é mantido para cada formulação.

### 4.2.1 Diagrama de fases do sistema sílica-alumina-óxido de potássio.

O posicionamento de cada composição de massa, pelas proporções das fases presentes, foi determinado no diagrama reduzido do sistema S-A-K, no subsistema leucita-sílica-mulita. O somatório dos percentuais dos óxidos fundentes  $Na_2O$ ,  $CaO$  e  $MgO$ , foram convertidos em seus equivalentes em óxido de potássio ( $K_2O$ ), devido à semelhança do efeito fundente entre eles. De forma evidenciar as informações dos diagramas de fase S-A-K, e considerando que as formulações estão localizadas na região do triângulo de compatibilidade  $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$  –  $SiO_2$  –  $3Al_2O_3.2SiO_2$  (Feldspato potássico –  $SiO_2$  – Mulita), pertencente ao subsistema Leucita –  $SiO_2$  – Mulita. Foi utilizado o diagrama ternário do subsistema Leucita –  $SiO_2$  – Mulita e posicionadas as formulações.

#### 4.2.1.1 Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM0.

Na formulação referência, foram utilizados os componentes convencionais para porcelanas elétricas silicosas; argila, caulim, feldspato e quartzo, esta mistura foi denominada PM0. A composição das massas para aplicação no delineamento de mistura e os respectivos

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

quantitativos de fases calculados, para posicionamento dos pontos do diagrama de fases, e ilustrada na tabela 14.

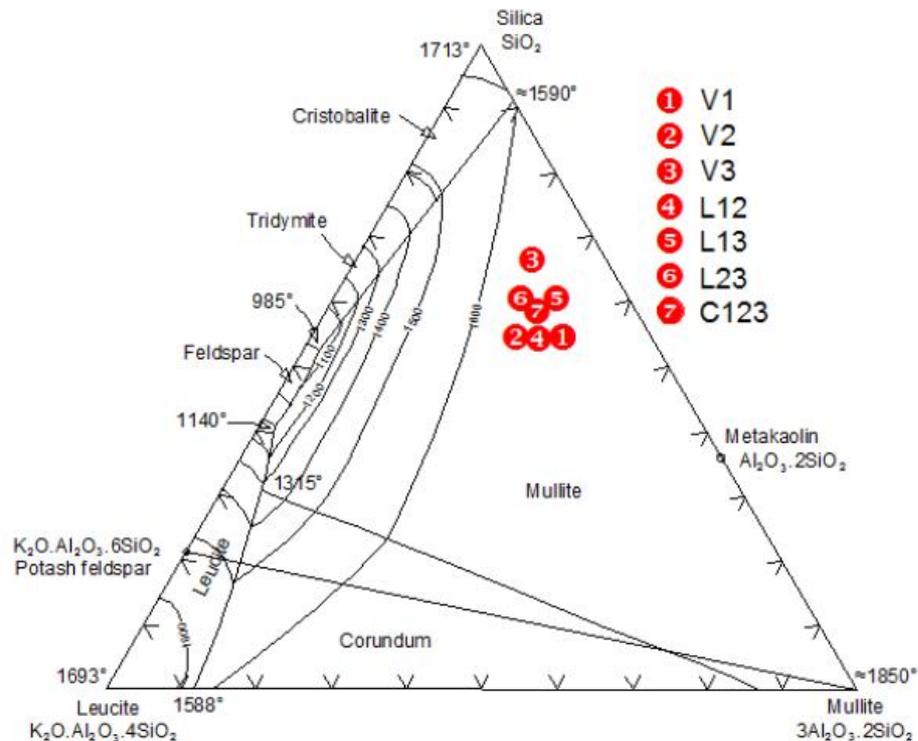
Tabela 14 - Proporções das misturas PM0 e composição em fases para S-A-K.

Código do ponto	Composição das massas PM0					Composição em fases		
	Argilas - Vertice 1			Fundentes	Quartzo	Silica	Mullita	Leucita
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Vertice 2	Vertice 3	SiO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>
PM0 V1	60,00	38,40	24,58	20,00	20,00	54,54	33,68	11,78
PM0 V2	35,00	22,40	14,34	45,00	20,00	54,47	27,67	17,87
PM0 V3	35,00	22,40	14,34	20,00	45,00	66,53	23,76	9,71
PM0 L12	47,50	30,40	19,46	32,50	20,00	54,50	30,68	14,82
PM0 L13	47,50	30,40	19,46	20,00	32,50	60,54	28,72	10,74
PM0 L23	35,00	22,40	14,34	32,50	32,50	60,50	25,71	13,79
PM0 C123	43,333	27,73	17,75	28,333	28,333	58,51	28,37	13,11

Fonte: Próprio autor.

A localização dos pontos das misturas de PM0, no diagrama de fases do subsistema leucita-sílica-mullita é mostrada na figura 37,

Figura 37 - Diagrama de fases Leucita-SiO<sub>2</sub>-Mullita - PM0.



Fonte: Próprio autor

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os pontos correspondentes às misturas PM0 estão localizados no campo primário da mulita, acima da isoterma 1600°C.

## 4.2.1.2 Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM2.

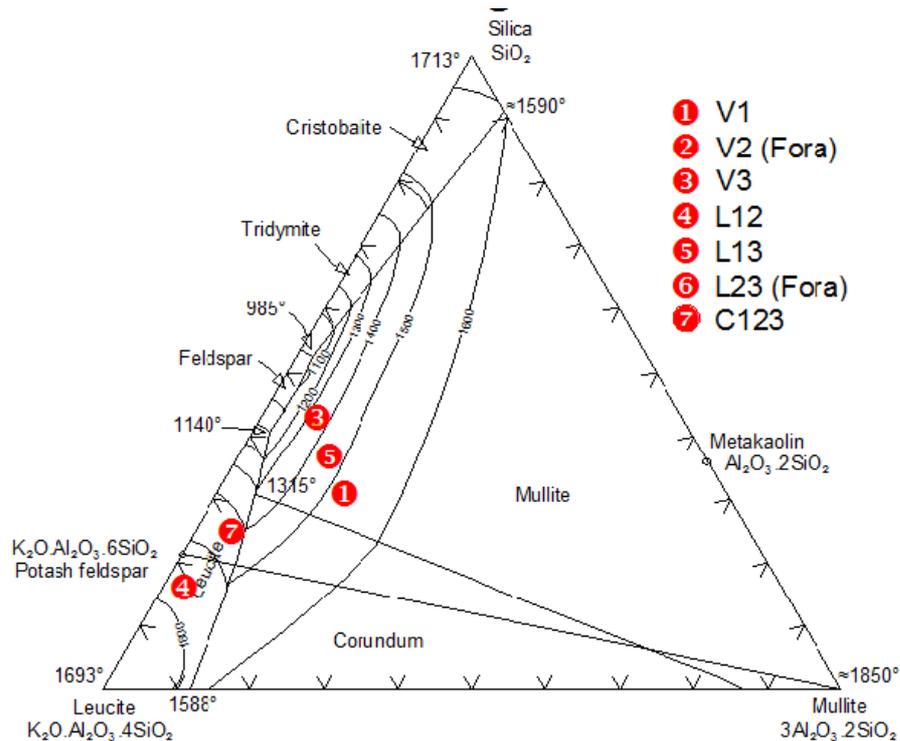
As proporções de mistura e os respectivos quantitativos de fases calculados, para posicionamento dos pontos do diagrama de fases, para a formulação PM2, com 16,25% de R2 no ponto médio dos fundentes, em relação à massa total, estão descritas na tabela 15.

Tabela 15 - Proporções das misturas PM2 e composição em fases para S-A-K.

Código do ponto	Composição das massas PM2						Composição em fases			
	Argilas - Vertice 1			Fundentes			Quartzo	Silica	Mulita	Leucita
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Total Fundentes	Felds-Pato 50%	R2 50%				
PM2 V1	60,00	38,40	24,58	20,00	10,00	10,00	20,00	30,79	17,30	51,91
PM2 V2	35,00	22,40	14,34	45,00	22,50	22,50	20,00	1,02	-9,19	108,17
PM2 V3	35,00	22,40	14,34	20,00	10,00	10,00	45,00	42,78	7,38	49,84
PM2 L12	47,50	30,40	19,46	32,50	16,25	16,25	20,00	15,88	4,04	80,09
PM2 L13	47,50	30,40	19,46	20,00	10,00	10,00	32,50	36,78	12,34	50,88
PM2 L23	35,00	22,40	14,34	32,50	16,25	16,25	32,50	21,90	-0,90	79,00
PM2 C123	43,333	27,73	17,75	28,333	14,17	14,17	28,333	24,88	5,18	69,94

Fonte: Próprio autor.

A localização dos pontos das misturas no diagrama de fases do subsistema leucita-sílica-mulita, é ilustrado na figura 38,

Figura 38 - Diagrama de fases Leucita-SiO<sub>2</sub>-Mulita - PM2.

Fonte: Próprio autor

Para esta formulação, pode se observar que os pontos V1, V3 e L13 estão localizados campo primário da mullita e os pontos L12 e C123 estão no campo primário da leucita, enquanto que os pontos V2 e L23, cujos coeficientes de posicionamento aparecem maiores que 100 e negativos, que estão fora do sistema Leucita-Sílica-Mulita. Os resultados das análises dos diagramas de fase PM0 e PM2 permitem verificar que a substituição do feldspato pelo resíduo R2, proporciona redução na temperatura de formação da mullita, porém, em excesso pode deslocar os pontos para fora da área de compatibilidade da mullita.

#### 4.2.1.3 Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM6.

As proporções da formulação PM6, com 11,5% do resíduo R2 no ponto médio dos fundentes, em relação à massa total e seus respectivos quantitativos de fases calculados, para posicionamento dos pontos do diagrama de fases, são mostrados na tabela 16.

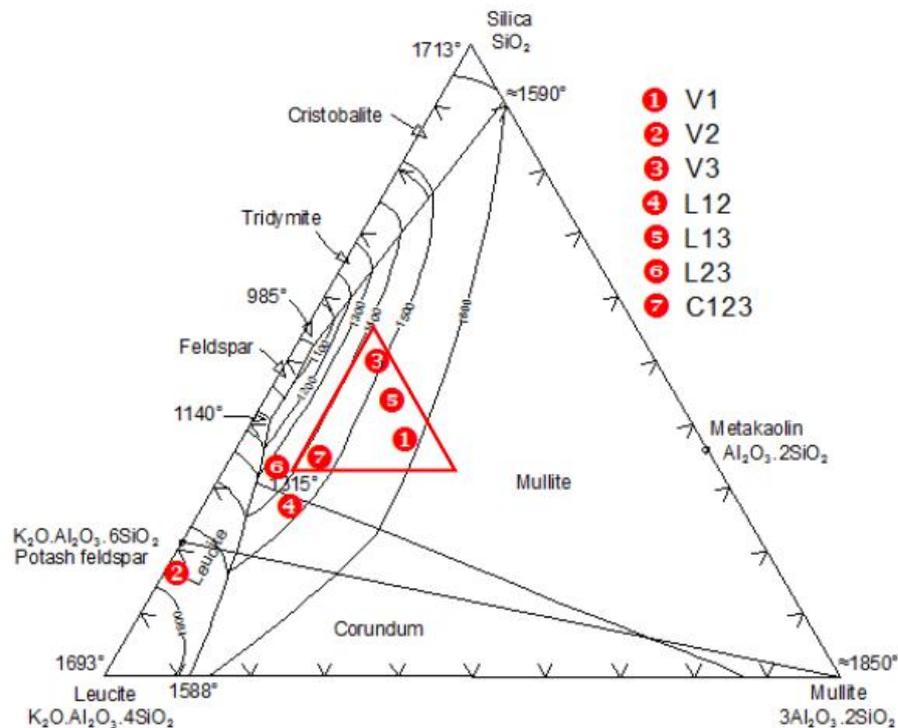
## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 16 - Proporções das misturas PM6 e composição em fases para S-A-K.

Código do ponto	Composição das massas PM6							Composição em fases		
	Argilas - Vertice 1			Fundentes			Quartzo	Silica	Mulita	Leucita
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Vertice 2						
				Total Fundentes	Felds-Pato 64,6%	R2 35,4%	Vertice 3	SiO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>
PM6 V1	60,00	38,40	21,60	20,00	12,92	7,08	20,00	37,72	22,09	40,19
PM6 V2	35,00	22,40	12,60	45,00	29,07	15,93	20,00	16,63	1,57	81,80
PM6 V3	35,00	22,40	12,60	20,00	12,92	7,08	45,00	49,72	12,16	38,12
PM6 L12	47,50	30,40	17,10	32,50	21,00	11,51	20,00	27,16	11,81	61,02
PM6 L13	47,50	30,40	17,10	20,00	12,92	7,08	32,50	43,72	17,12	39,16
PM6 L23	35,00	22,40	12,60	32,50	21,00	11,51	32,50	33,16	6,86	59,98
PM6 C123	43,333	27,73	15,60	28,333	18,30	10,03	28,333	34,68	11,94	53,37

Fonte: Próprio autor.

A localização dos pontos das misturas no diagrama de fases do subsistema leucita-sílica-mulita, é mostrada na figura 39,

Figura 39 - Diagrama de fases Leucita-SiO<sub>2</sub>-Mulita - PM6.

Fonte: Próprio autor.

Para esta formulação, os pontos V2 e L12 estão localizados fora do campo primário da mulita, este é o ponto que possui maior teor de resíduo R2 e V2 está situado na região do

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

campo primário da leucita e L12 no campo primário do corundum. Os pontos V1, V3 e L13, de menor teor de resíduo R2 estão localizados no campo primário da mulita, entre as isothermas 1500 e 1600°C. Os pontos L23 e C123 estão na região da mulita, entre as isothermas 1300°C e 1500°C, próximos ao campo primário da leucita, ou seja, com menor proporção de mulita. Os resultados das análises dos diagramas de fase das formulações PM0, PM2 e PM6, permitem verificar a tendência para de uma região ideal de misturas, com redução da temperatura de sinterização, sem sair do campo primário da mulita. O triângulo abrangendo os pontos V1, V3, L13 e C123, é o primeiro indicativo da área reduzida para um delineamento de misturas com os melhores resultados, estes pontos estão situados no campo primário da mulita, e abaixo da isoterma 1600° C.

#### 4.2.1.4 Diagrama de fases do sistema S-A-K - PM6R.

A formulação PM6R foi estabelecida em análise conjunta dos resultados de diagrama de fases e delineamento de misturas. Os diagramas de fase indicam, entre as três formulações analisadas, a formulação PM6 como de melhor posicionamento em relação à presença de mulita e formação de fase líquida a menores temperaturas. Na tabela 17, os parâmetros da formulação PM6R,

Tabela 17 - Proporções das misturas PM6R e composição em fases para S-A-K.

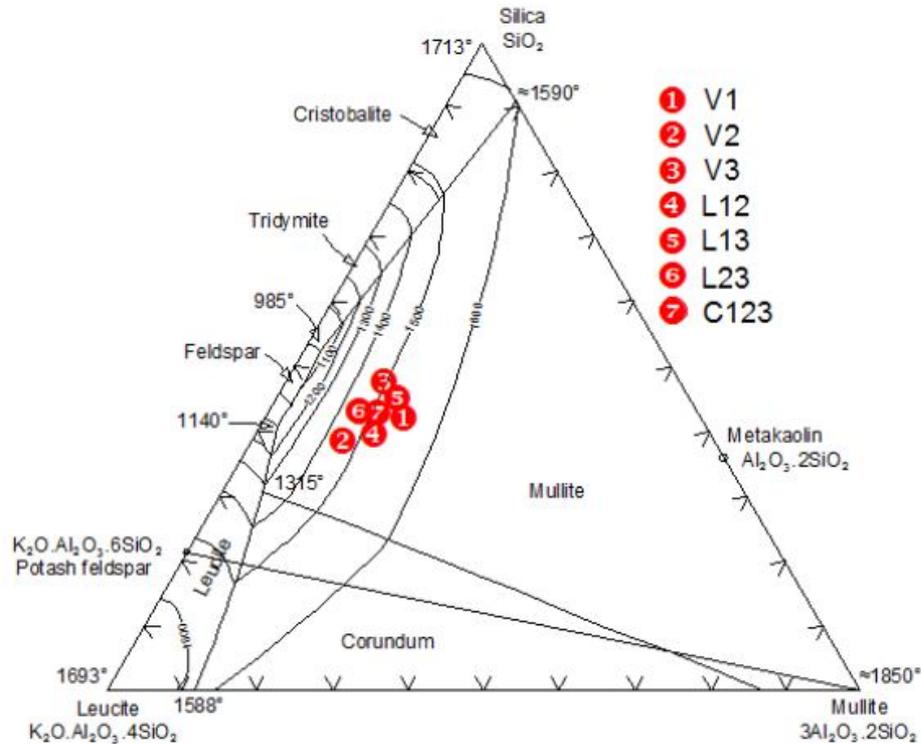
Código do ponto	Composição das massas PM6R							Composição em fases		
	Argilas - Vertice 1			Fundentes			Quartzo	Silica	Mulita	Leucita
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Total Fundentes	Felds-Pato 64,6%	R2 35,4%				
PM6R V1	47,50	30,40	17,10	20,00	12,92	7,08	32,50	43,72	17,12	39,16
PM6R V2	41,25	26,40	14,85	26,25	16,96	9,29	32,50	38,45	12,00	49,55
PM6R V3	41,25	26,40	14,85	20,00	12,92	7,08	38,75	46,72	14,64	38,64
PM6R L12	44,38	28,40	15,98	23,13	14,94	8,19	32,50	41,08	14,56	44,37
PM6R L13	44,38	28,40	15,98	20,00	12,92	7,08	35,63	45,23	15,89	38,90
PM6R L23	41,25	26,40	14,85	23,13	14,94	8,19	35,63	42,58	13,32	44,12
PM6R C123	43,33	30,40	17,10	22,08	14,27	7,82	32,50	42,95	14,58	42,46

Fonte: Próprio autor.

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A localização dos pontos das misturas no diagrama de fases do subsistema leucita-sílica-mulita, é ilustrada na figura 40,

**Figura 40 - Diagrama de fases Leucita-SiO<sub>2</sub>-Mulita - PM6R.**



Fonte: Próprio autor.

A proporção de mistura PM6R com percentual de resíduo de 8,18%, no ponto médio dos fundentes em relação à massa total, situou todos os pontos na melhor região indicada no diagrama de fases da mistura PM6, ou seja, próximo aos pontos V1, V3, L13 e C123. Todos os pontos desta mistura estão situados no campo primário da mullita, abaixo da isoterma de 1600°C.

#### 4.2.2 Diagrama de fases do sistema sílica-alumina-óxido de cálcio.

O posicionamento das composições por fases presentes foram determinados e indicados no diagrama de fases do sistema sílica-alumina-óxido de cálcio ou S-A-C. As formulações foram as mesmas analisadas para o sistema S-A-K. O somatório dos percentuais

CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

dos óxidos fundentes  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e  $MgO$ , foram convertidos em equivalentes de óxido de cálcio ( $CaO$ ), devido à semelhança do efeito fundente entre eles.

**4.2.2.1 Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM0.**

A composição das massas da formulação PM0 para aplicação no delineamento de mistura e os respectivos quantitativos de fases calculados, para posicionamento dos pontos do diagrama de fases S-A-C, é ilustrada na tabela 18.

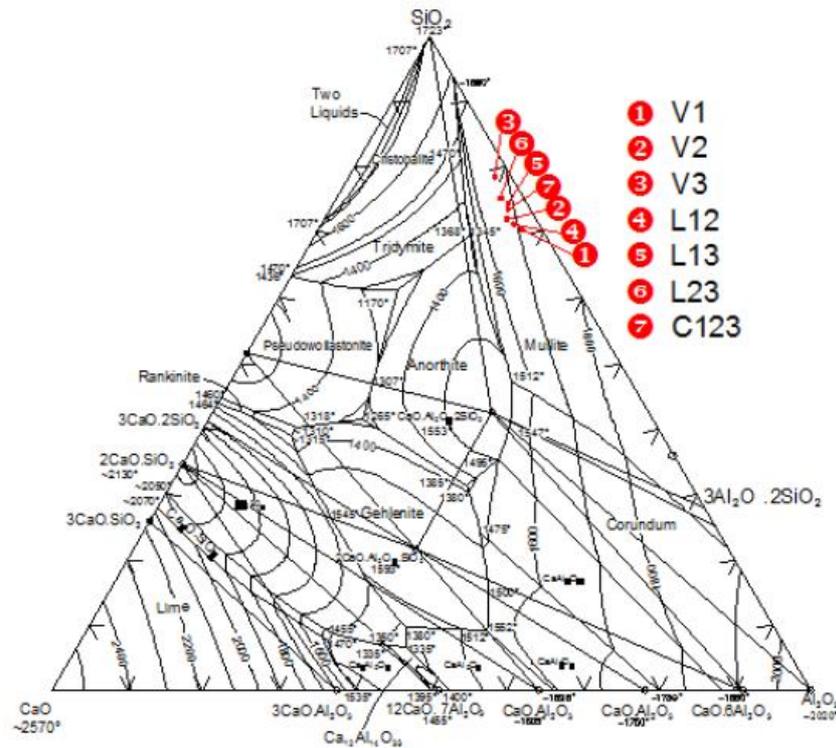
**Tabela 18 - Proporções das misturas PM0 e composição em fases para S-A-C.**

Código do ponto	Composição das massas PM0					Composição em fases		
	Argilas - Vertice 1			Fundentes	Quartzo	Silica	Alumina	Óxido de Cálcio
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Vertice 2	Vertice 3	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$CaO$
PM0 V1	60,00	38,40	24,58	20,00	20,00	70,51	26,95	2,54
PM0 V2	35,00	22,40	14,34	45,00	20,00	72,09	24,05	3,85
PM0 V3	35,00	22,40	14,34	20,00	45,00	78,57	19,34	2,09
PM0 L12	47,50	30,40	19,46	32,50	20,00	71,30	25,50	3,20
PM0 L13	47,50	30,40	19,46	20,00	32,50	74,54	23,14	2,32
PM0 L23	35,00	22,40	14,34	32,50	32,50	75,33	21,70	2,97
PM0 C123	43,333	27,73	17,75	28,333	28,333	73,72	23,44	2,83

Fonte: Próprio autor.

Localização dos pontos das misturas de PM0 no diagrama de fases do subsistema sílica-alumina- $CaO$  é mostrada na figura 41,

Figura 41 - Diagrama de fases S-A-C - PM0.



Fonte: Próprio autor.

Todos os pontos correspondentes às misturas PM0 estão localizados no campo primário da mulita, acima da isoterma de 1600°C. Estes resultados ratificam obtidos no diagrama de fases sílica-alumina-óxido de potássio, para esta formulação.

#### 4.2.2.2 Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM2.

As proporções de mistura para a formulação PM2 e os respectivos quantitativos de fases calculados, para posicionamento dos pontos do diagrama de fases, são indicados na tabela 19,

CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

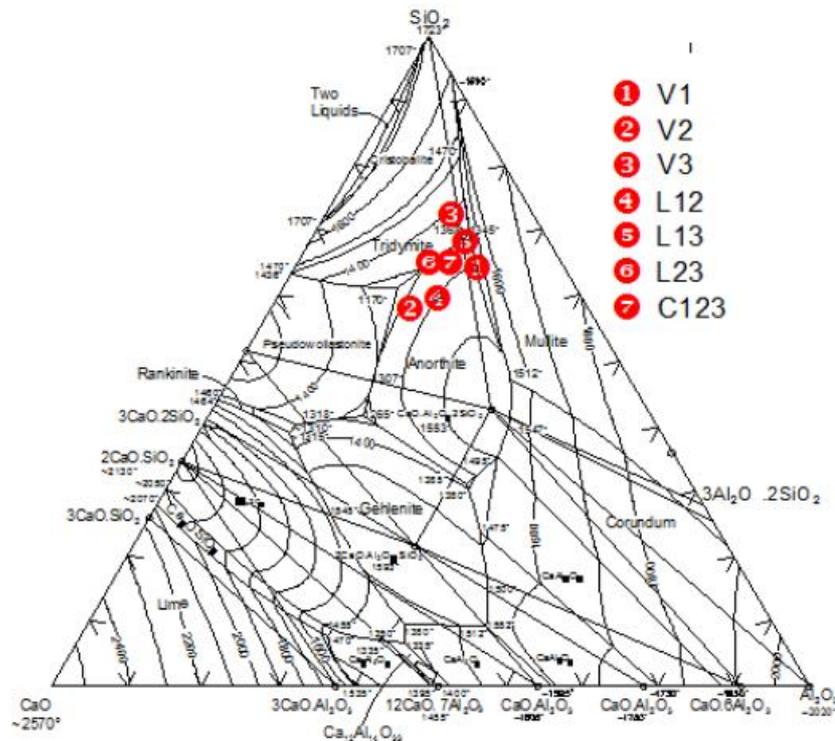
Tabela 19 - Proporções das misturas PM2 e composição em fases para S-A-C.

Código do ponto	Composição das massas PM2						Composição em fases			
	Argilas - Vertice 1			Fundentes			Quartzo	Silica	Alumina	Óxido de Calcio
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Total Fundentes	Felds-Pato 50%	R2 50%				
PM0 V1	60,00	38,40	24,58	20,00	10,00	10,00	20,00	64,24	24,57	11,19
PM0 V2	35,00	22,40	14,34	45,00	22,50	22,50	20,00	57,97	18,70	23,32
PM0 V3	35,00	22,40	14,34	20,00	10,00	10,00	45,00	72,29	16,96	10,75
PM0 L12	47,50	30,40	19,46	32,50	16,25	16,25	20,00	61,10	21,63	17,27
PM0 L13	47,50	30,40	19,46	20,00	10,00	10,00	32,50	68,26	20,77	10,97
PM0 L23	35,00	22,40	14,34	32,50	16,25	16,25	32,50	65,13	17,83	17,03
PM0 C123	43,333	27,73	17,75	28,333	14,17	14,17	28,333	64,84	20,08	15,08

Fonte: Próprio autor

A localização dos pontos das misturas no diagrama de fases do subsistema silica-alumina-CaO, é mostrada na figura 42,

Figura 42 - Diagrama de fases S-A-C – PM2.



Fonte: Próprio autor.

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

No diagrama de fases sílica-alumina-CaO, para esta formulação, apenas a composição V1 permaneceu no campo primário da mulita, mas muito próximo da fronteira ou com proporção reduzida de mulita. As demais composições foram deslocadas para fora do campo primário da mulita, para a fronteira entre os campos primários da tridimita e anortita, abaixo da isoterma de 1400°C, pode-se observar que o ponto 1 (V1) está no campo primário da mulita muito próximo do campo primário da anortita. É possível verificar, pelas tendências de deslocamento dos pontos do diagrama PM6 em relação ao diagrama PM0, sinais de que houve adição em excesso de resíduo R2 na mistura, que leva formação de fase líquida a temperaturas de inferiores à da formulação PM0, porém não propiciou a quantidade e viscosidade da fase líquida, adequadas à formação da mulita. A fase wollastonita, que possui formato acicular, e cujo campo primário faz fronteira com a tridimita e anortita, pode coexistir com estas duas fases.

## 4.2.2.3 Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM6.

As proporções de mistura e os respectivos quantitativos de fases calculados para posicionamento os pontos do diagrama de fases S-A-C, para a formulação PM6, são ilustrados na tabela 20,

Tabela 20 - Proporções das misturas PM6 e composição em fases para S-A-C.

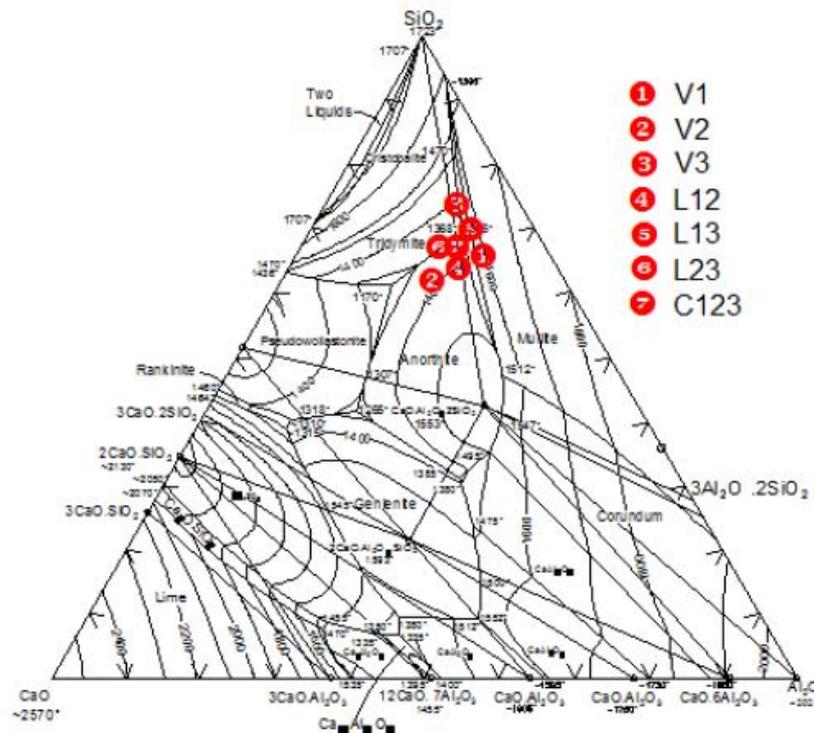
Código do ponto	Composição das massas PM6							Composição em fases		
	Argilas - Vertice 1			Fundentes Vertice 2			Quartzo Vertice 3	Sílica SiO <sub>2</sub>	Alumina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Cálcio CaO
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Total Fundentes	Felds-Pato 64,6%	R2 35,4%				
PM0 V1	60,00	38,40	21,60	20,00	12,92	7,08	20,00	66,07	25,27	8,67
PM0 V2	35,00	22,40	12,60	45,00	29,07	15,93	20,00	62,10	20,27	17,64
PM0 V3	35,00	22,40	12,60	20,00	12,92	7,08	45,00	74,13	17,66	8,22
PM0 L12	47,50	30,40	17,10	32,50	21,00	11,51	20,00	64,07	22,76	13,16
PM0 L13	47,50	30,40	17,10	20,00	12,92	7,08	32,50	70,10	21,46	8,44
PM0 L23	35,00	22,40	12,60	32,50	21,00	11,51	32,50	68,12	18,96	12,93
PM0 C123	43,333	27,73	15,60	28,333	18,30	10,03	28,333	67,42	21,06	11,51

Fonte: Próprio autor.

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A localização dos pontos para formulação PM6 no diagrama de fases do sistema sílica-alumina-CaO, é mostrada na figura 43,

Figura 43 - Diagrama de fases S-A-C – PM6.



Fonte: Próprio autor.

A localização dos pontos para a formulação PM6, com a redução do resíduo R2 em relação à formulação PM2, indica os pontos de V1, V3 e L13 estão no campo primário da mullita, no campo primário da tridimita o ponto L23 e os pontos V2, L13 e C123 localizados no campo primário da anortita. Na região abaixo da isoterma dos 1400°C estão localizados 5 pontos da formulação PM6, apenas os pontos V1 e L13 estão localizados acima desta isoterma. Reiteramos a observação de que a fase wollastonita pode coexistir com a tridimita e anortita, por seu campo primário possuir fronteira com estas fases

#### 4.2.2.4 Diagrama de fases do sistema S-A-C - PM6R.

As proporções de mistura e os respectivos quantitativos de fases calculados, para posicionamento os pontos do diagrama de fases S-A-C, para o planejamento de misturas PM6R, com 8,18% do resíduo R2 em relação à massa total, são mostrados na tabela 21,

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

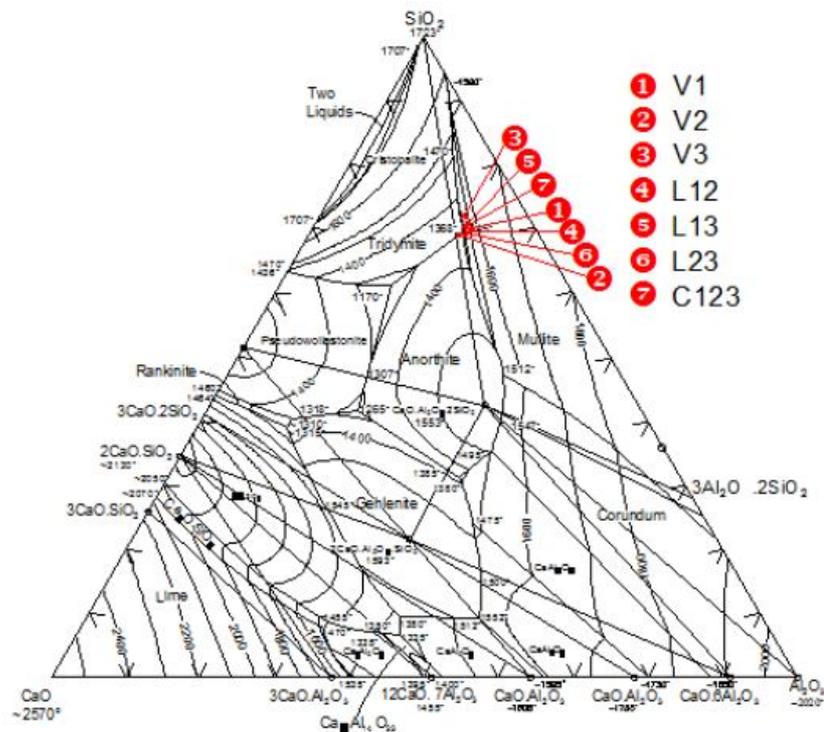
Tabela 21 - Proporções das misturas PM6R e composição em fases para S-A-C.

Código do ponto	Composição das massas PM6R						Composição em fases			
	Argilas - Vertice 1			Fundentes			Quartzo	Silica	Alumina	Óxido de Cálcio
	Total Argilas	Argila SL 64%	Caulim 36%	Total Fundentes	Felds-Pato 64,6%	R2 35,4%				
PM0 V1	47,50	30,40	17,10	20,00	12,92	7,08	32,50	70,10	21,46	8,44
PM0 V2	41,25	26,40	14,85	26,25	16,96	9,29	32,50	69,11	20,21	10,68
PM0 V3	41,25	26,40	14,85	20,00	12,92	7,08	38,75	72,11	19,56	8,33
PM0 L12	44,38	28,40	15,98	23,13	14,94	8,19	32,50	69,61	20,84	9,57
PM0 L13	44,38	28,40	15,98	20,00	12,92	7,08	35,63	71,11	20,51	8,39
PM0 L23	41,25	26,40	14,85	23,13	14,94	8,19	35,63	70,61	19,89	9,51
PM0 C123	43,33	30,40	17,10	22,08	14,27	7,82	32,50	70,44	20,41	9,15

Fonte: Próprio autor.

A localização dos pontos para a formulação PM6R, no diagrama de fases do silica-alumina-CaO, é mostrada na figura 44,

Figura 44 - Diagrama de fases S-A-C – PM6R.



Fonte: Próprio autor.

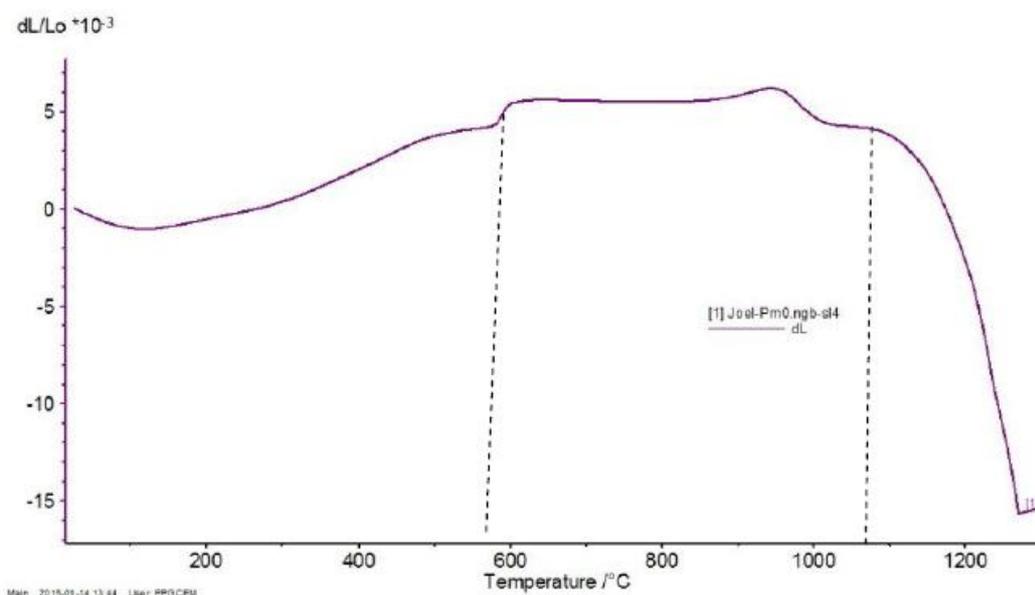
## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A proporção de mistura PM6R, situou os pontos V1, V3, L12, L13, L23 e C123 na região da mulita. Resultado previsto, uma vez que as proporções de mistura PM6R possuem proporções de mistura próximas aos pontos V1, V3 e L13 de PM6R, pontos situados no campo primário da mulita. O Ponto 2 ou proporção de mistura V2, com maior quantidade de resíduo R2, se situou na região de fronteira entre os campos primários da tridimita e da anortita. Todos os pontos se situaram abaixo da isoterma de 1500°C. Estes resultados são compatíveis com os indicados no diagrama de fases do subsistema Leucita – SiO<sub>2</sub> - Mulita.

### 4.3 Análise dilatométrica.

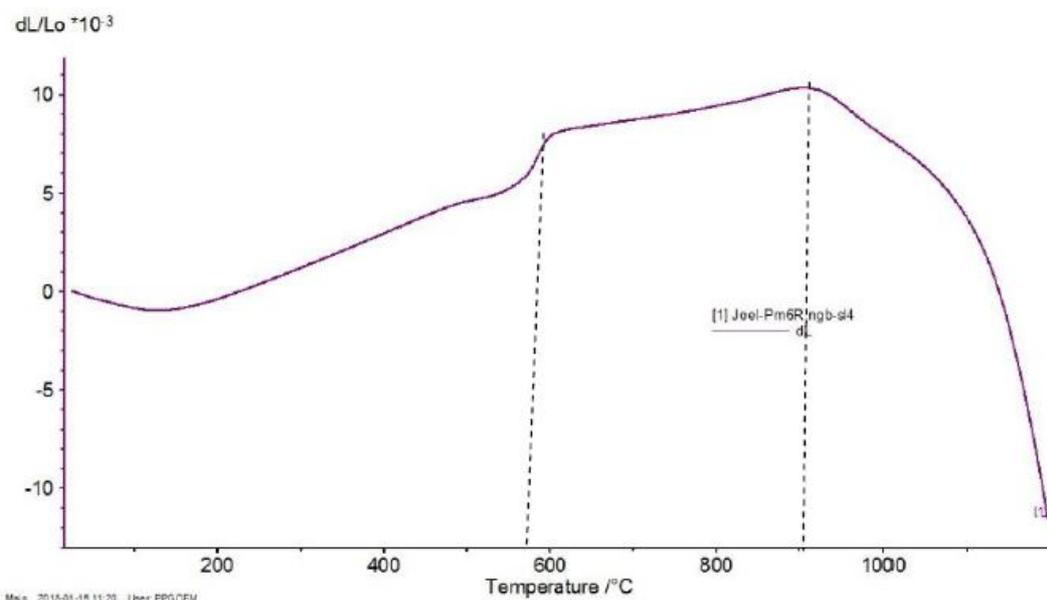
Os gráficos de dilatométrica para as formulações PM0, com fundente feldspato e a formulação PM6R, com os fundentes feldspato e resíduo R2, são mostradas nas figuras 45 e 46 respectivamente.

Figura 45- Dilatometria da massa com fundente feldspato - PM0.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 46 – Dilatometria da massa com fundente feldapato e resíduo R2 - PM6R.**



Fonte: Próprio autor.

Ambas as amostras iniciam um processo lento de expansão volumétrica a serem aquecidas, ao aproximar-se de 600°C ocorre um pico de expansão em ambas as formulações, que pode ter ocorrido devido à mudança displasiva do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ . Após este pico ocorre discreta expansão e ao se aproximar de 1100°C para a formulação PM0, inicia uma de retração acentuada que indica início do processo de sinterização. Para a formulação PM6R curva dilotométrica mostra o início de uma retração mais acentuada a partir 900°C, o que caracteriza o início do ciclo de sinterização.

A redução em torno de 180°C no início da sinterização está mais provavelmente relacionada à adição do resíduo R2 na formulação PM6R, que apresentaram altos teores de óxidos de potássio e cálcio. Na massa PM0, o óxido majoritário é o de sódio com baixo teor de sódio de potássio. Os teores mencionados podem ser verificados nas análises por FRX e DRX.

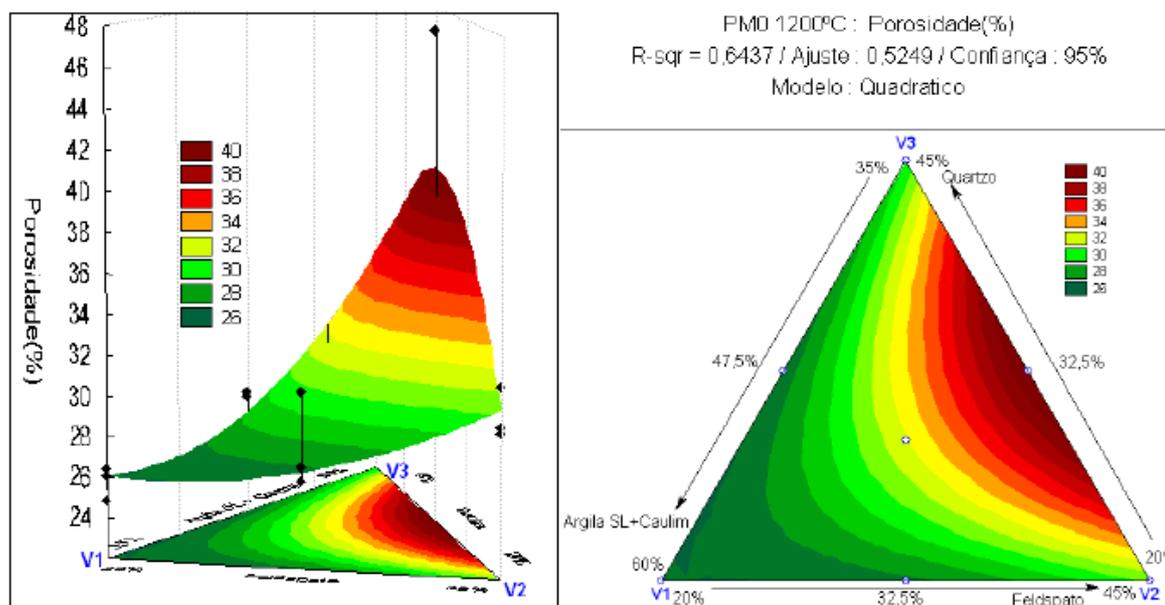
### 4.3 Delineamento de misturas.

#### 4.3.1 Delineamento de misturas para a formulação de referência – PM0 1200°C.

A formulação de referência PM0, utilizando apenas do fundente comercial feldspato, foi sinterizado a temperatura máxima de 1200°C e posteriormente 1250°C, os pontos de formulações para construção do diagrama de triaxial do delineamentos de misturas estão indicados na tabela 18.

Os modelos matemáticos traçados para o delianeamento de misturas PM0 1200°C, na forma de superfície de resposta geradas pelo *software Estatística*, para as variáveis; porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão e rigidez dielétrica, são mostrados respectivamente nas figuras 47, 48, 49 e 50.

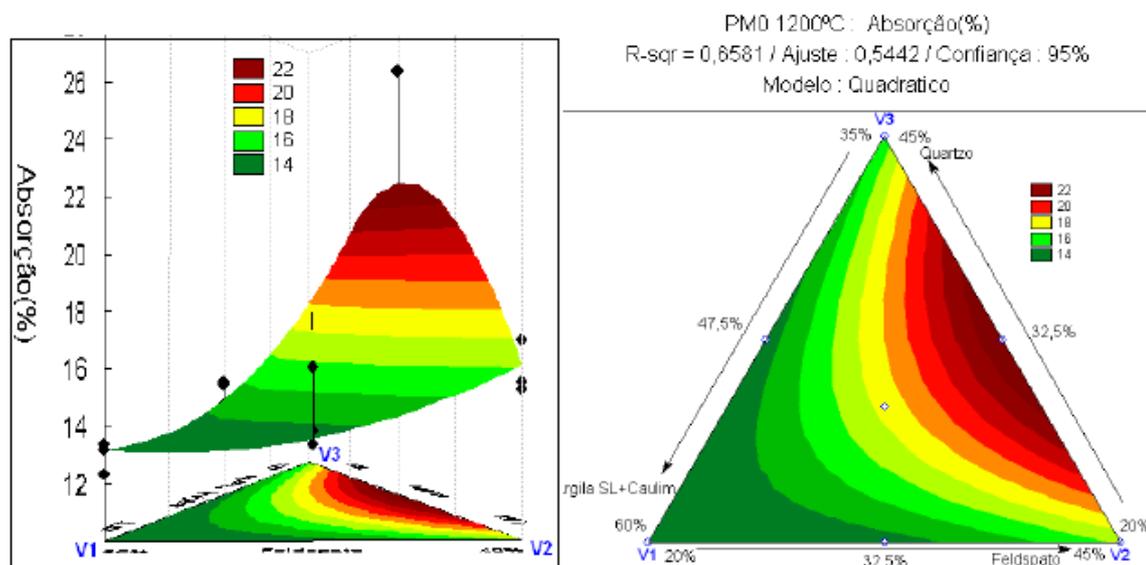
**Figura 47 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM0 1200°C.**



Fonte: Próprio autor.

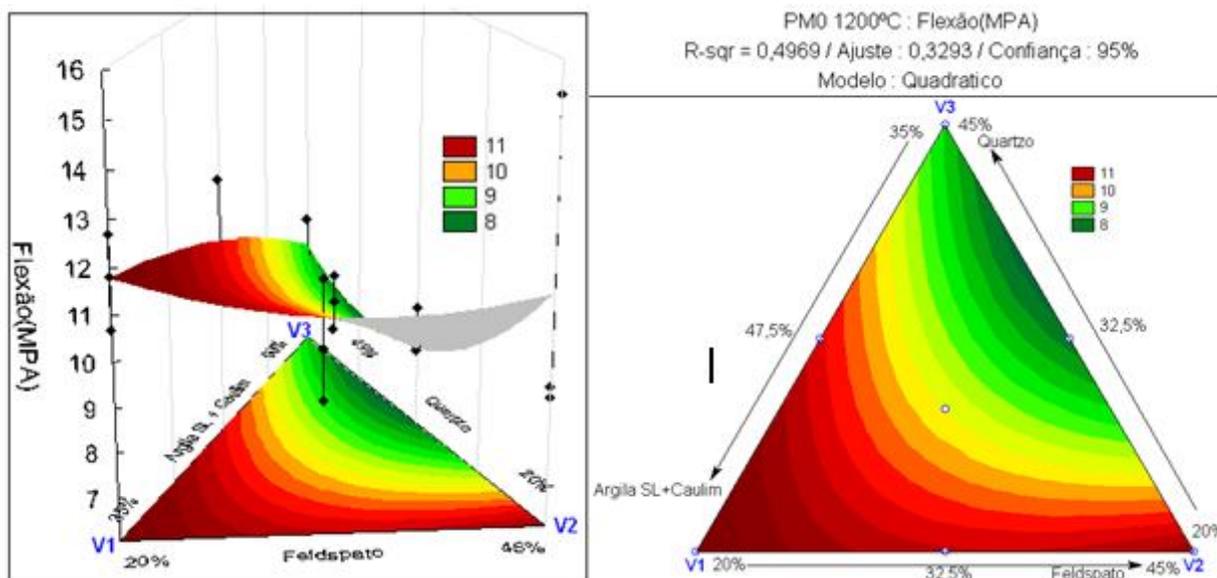
## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 48 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM0 1200°C.

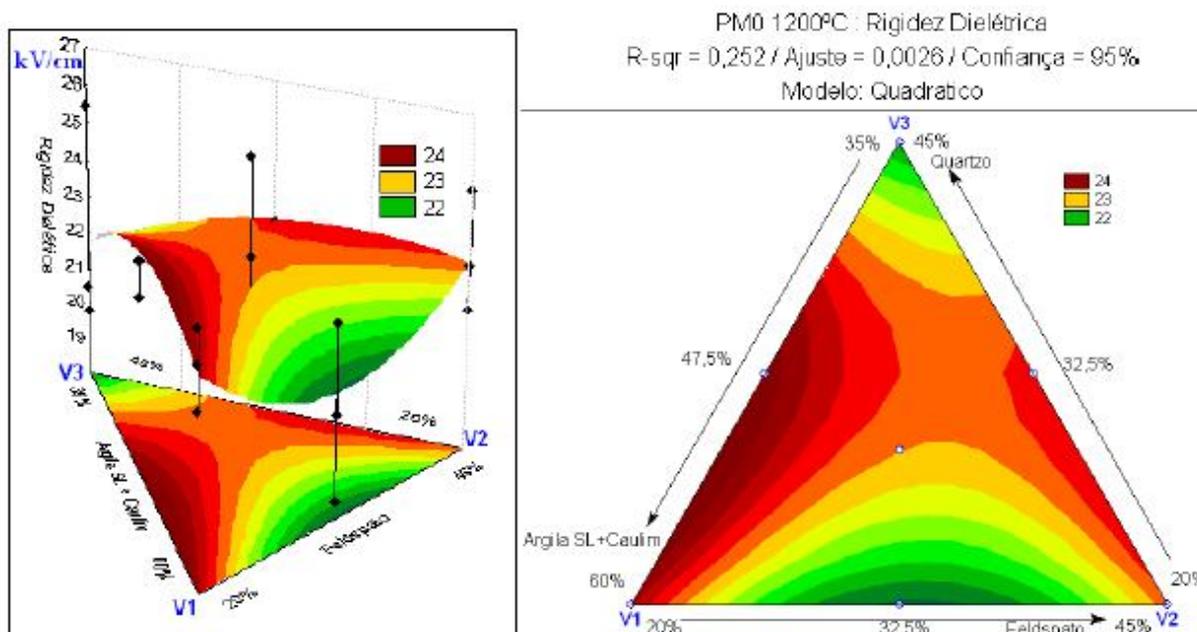


Fonte: Próprio autor.

Figura 49 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM0 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 50 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM0 1200°C.**

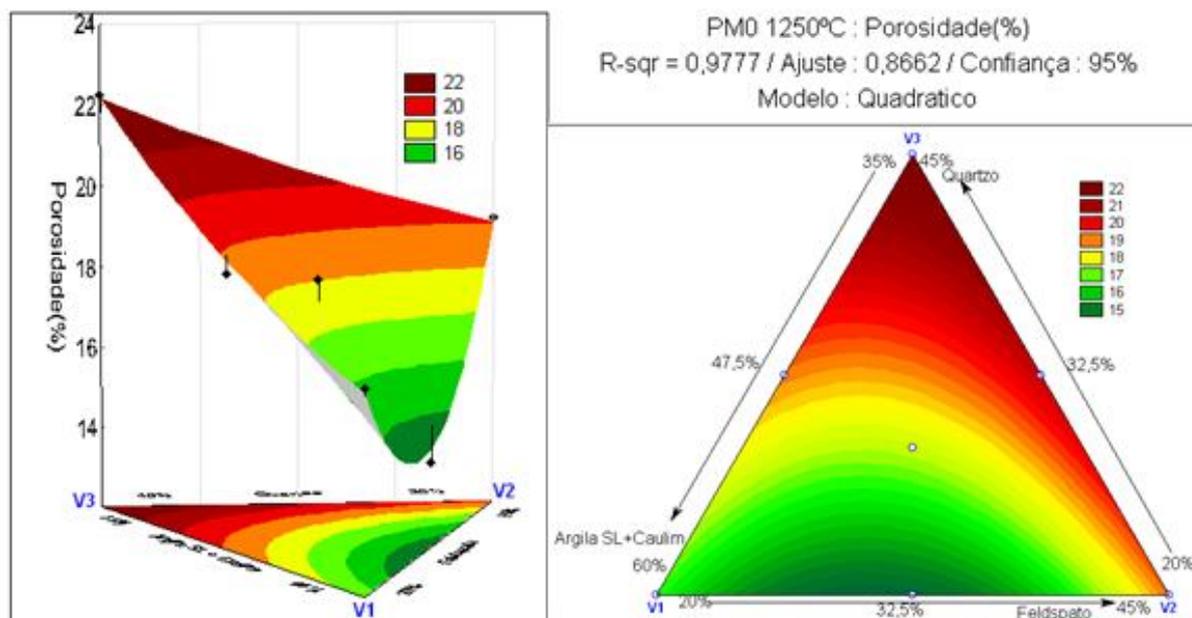
Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que os resultados para estas formulações não atendem as especificações para as porcelanas elétricas, os valores indicados pelo modelo foram: PA > 25%, AA > 13%, TRF < 12MPa e Ed < 25Kv. Estes resultados podem ser atribuídos aos teores de óxidos fundentes presentes no feldspato, 5,42% de Na<sub>2</sub>O e 1,47% de K<sub>2</sub>O, que resultam em baixos teores na massa total. Outro provável fator é o óxido de sódio ser o fundente majoritário, é menos enérgico que o óxido de potássio, por isto requer temperaturas mais altas de sinterização e mais tempo de patamar, para proporcionar a condições adequadas à completa cristalização da mulita e formação de outras fases necessárias à obtenção das propriedades requeridas.

#### 4.3.2 Delineamento de misturas para a formulação de referência – PM0 1250°C.

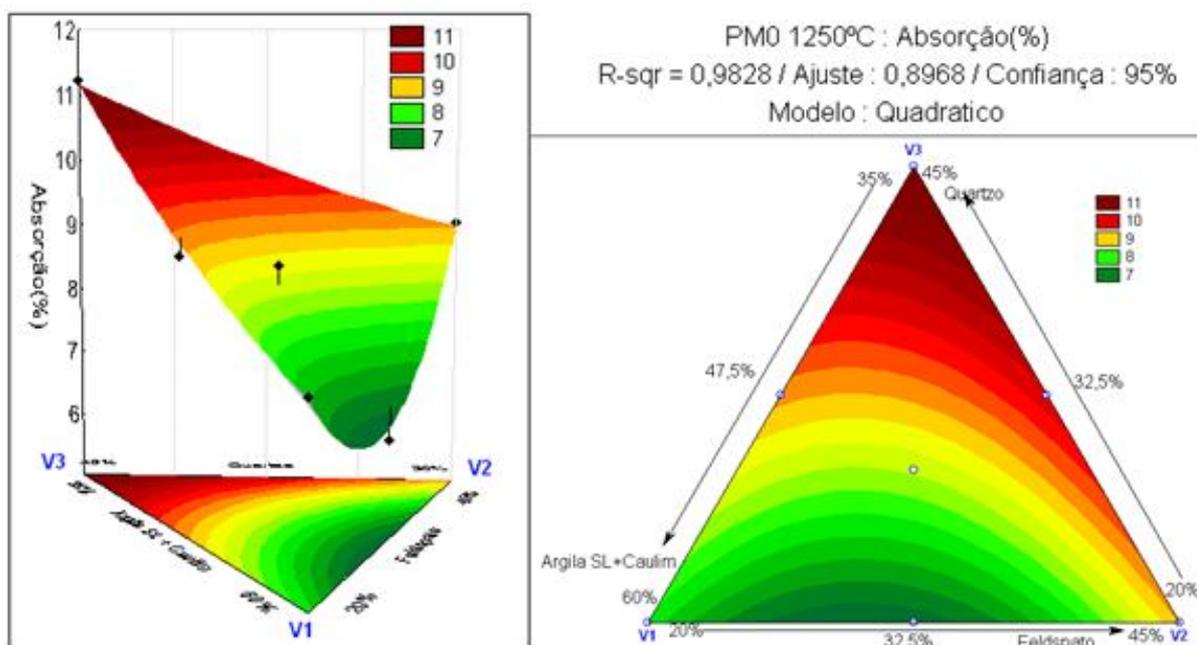
Para a formulação PM0, foi elevada a temperatura máxima de sinterização para 1250°C. Os modelos matemáticos traçados para este delineamento de misturas a 1250°C, na forma de superfície de resposta geradas pelo software Estatística, para as variáveis; porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão e rigidez dielétrica, são mostrados respectivamente nas figuras 51, 52, 53 e 54.

Figura 51 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM0 1250°C.



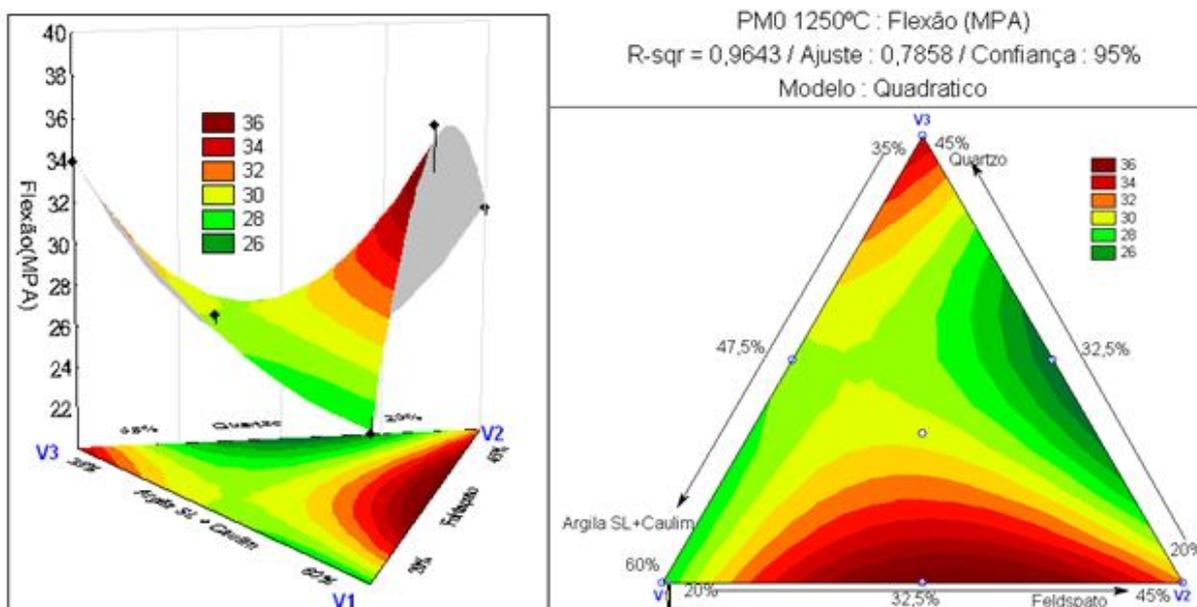
Fonte: Próprio autor.

Figura 52 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM0 1250°C.



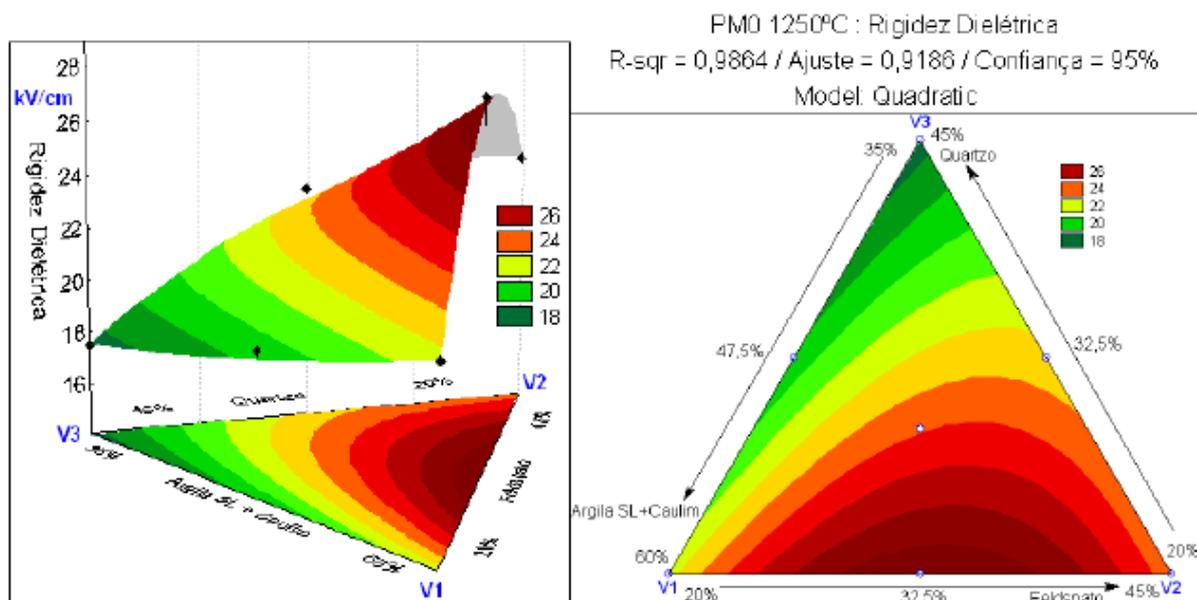
Fonte: Próprio autor.

Figura 53 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM0 1250°C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 54 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM0 1250°C.



Fonte: Próprio autor.

Para a formulação PM0, a elevação de 50°C na temperatura máxima de sinterização, promove significativa melhora nos resultados, como segue: ( 14% < PA < 22% ), ( 6% < AA < 12% ), ( 26MPa < TRF < 36 MPa ) e ( 17 kV/cm < Ed < 27 kV/cm ). As propriedades PA,

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

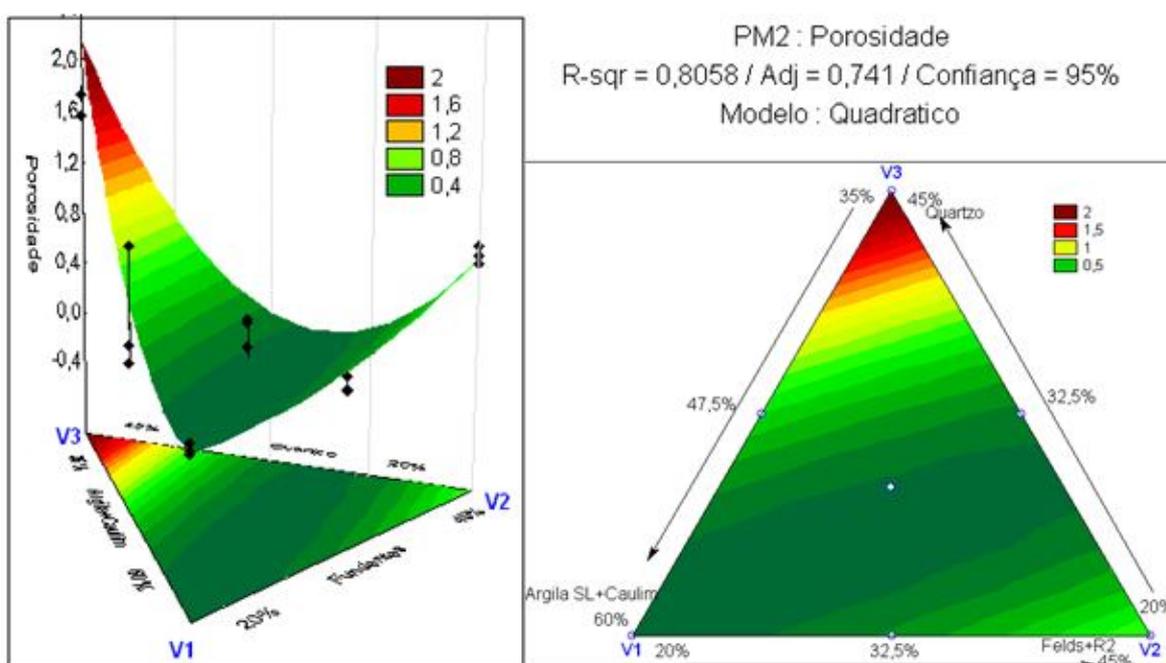
AA e Ed, ainda não atendem as especificações para isoladores elétricos de porcelana, para a TRF o modelo indica regiões de mistura que atendem as especificações.

Estes resultados podem ser atribuídos aos mesmos fatores indicados no item anterior, os resultados obtidos com PM0 1200°C e PM0 1250°C, indicam tendência de melhores propriedades com elevação da temperatura de queima. As porcelanas elétricas, segundo a literatura, são sinterizadas a temperaturas em torno de 1400°C, novas elevações de temperaturas devem resultar em propriedades que atendem às especificações mas não são o objeto desta pesquisa.

### 4.3.3 Delineamento de misturas para a formulação – PM2 1200°C.

A formulação PM2, com composição indicada na tabela 19, foi sinterizado a temperatura máxima de 1200°C. Os modelos matemáticos traçados para este delineamento de misturas, na forma de superfície de resposta para as variáveis; porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão, rigidez dielétrica, são mostrados respectivamente nas figuras 55, 56, 57 e 58.

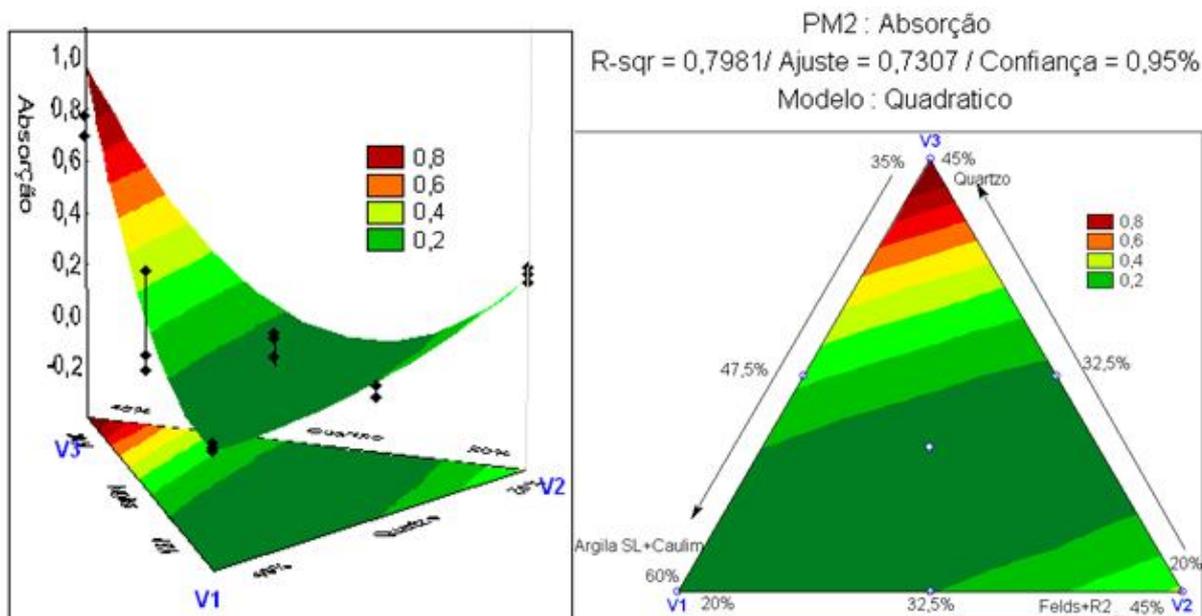
**Figura 55 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM2 1200°C.**



Fonte: Próprio autor.

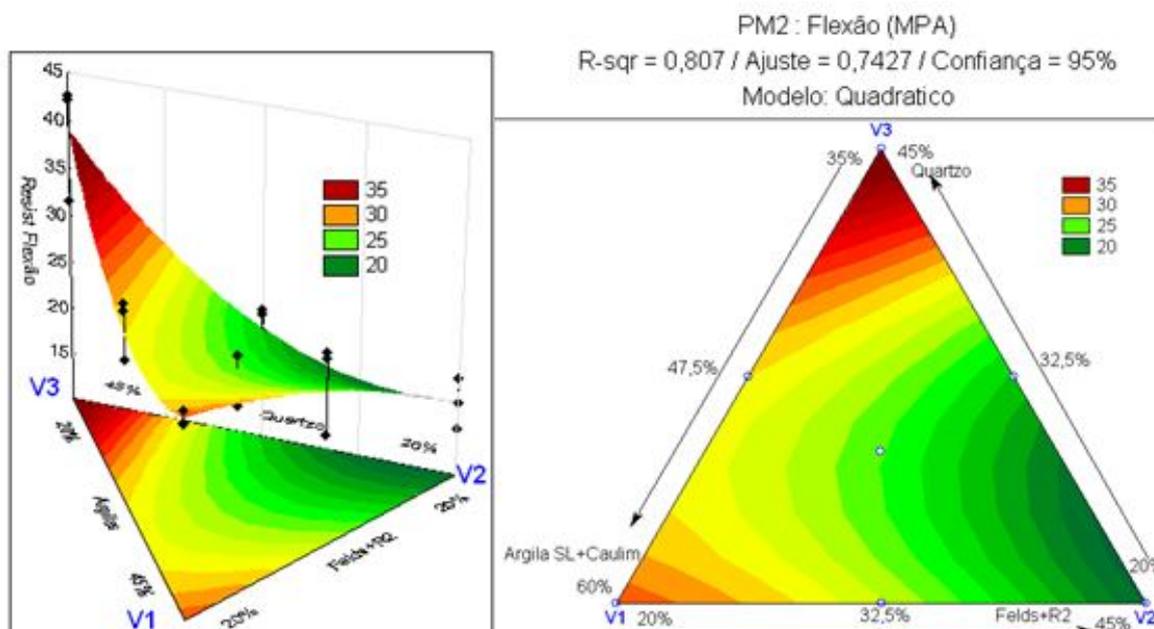
## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 56 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM2 1200°C.

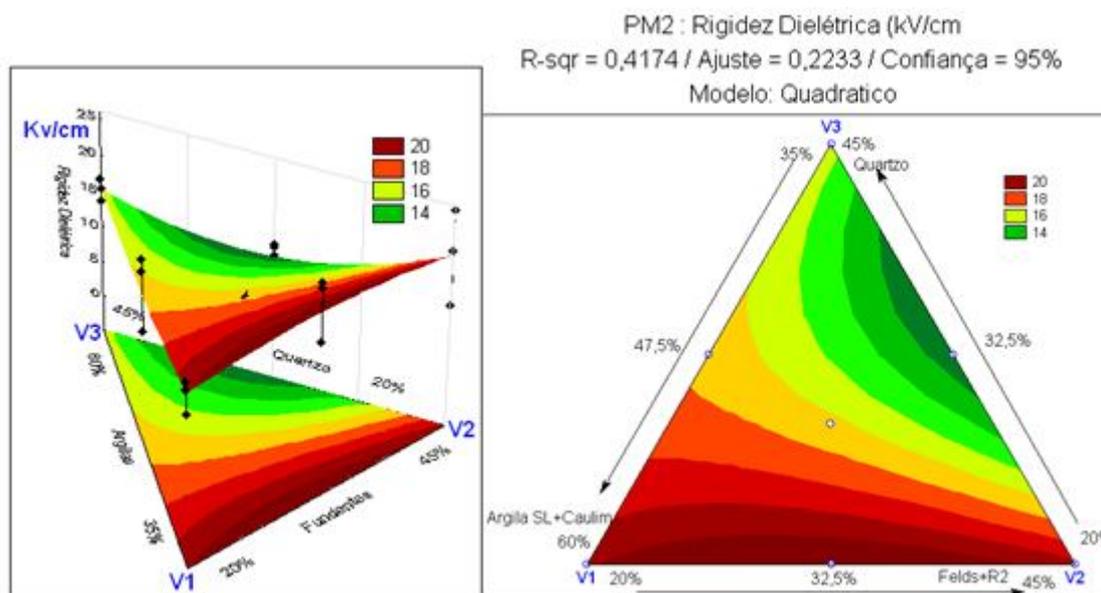


Fonte: Próprio autor.

Figura 57 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM2 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 58 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM2 1200°C.**

Fonte: Próprio autor.

A formulação PM2 sinterizada a 1200°C, proporcionou resultados para as propriedades porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão e rigidez dielétrica, melhores se comparados às formulações PM0 sinterizada a 1250°C. Os resultados indicados pelo modelo para esta formulação PM2, foram; ( $0,4\% < PA < 2,0\%$ ); ( $0,2\% < AA < 0,8\%$ ); ( $20\text{MPa} < \text{TRF} < 35\text{MPa}$ ) e ( $18\text{kV/cm} < Ed < 26\text{kV/cm}$ ). As propriedades PA, AA e TRF atenderam as especificações para isoladores elétricos de porcelana de baixa tensão, sendo que algumas regiões indicadas pelo modelo são atendidas as especificações para isoladores elétricos de porcelanas de média tensão. A rigidez dielétrica não atendeu as especificações.

Os resultados desta formulação PM2, podem ser atribuídos à presença em excesso do resíduo R2, como sugerido nas análises dos diagramas de fase, posicionando ponto fora da região do campo primário da mulita, que é a região de posicionamento dos pontos da formulação de referência PM0, que não contém resíduo R2.

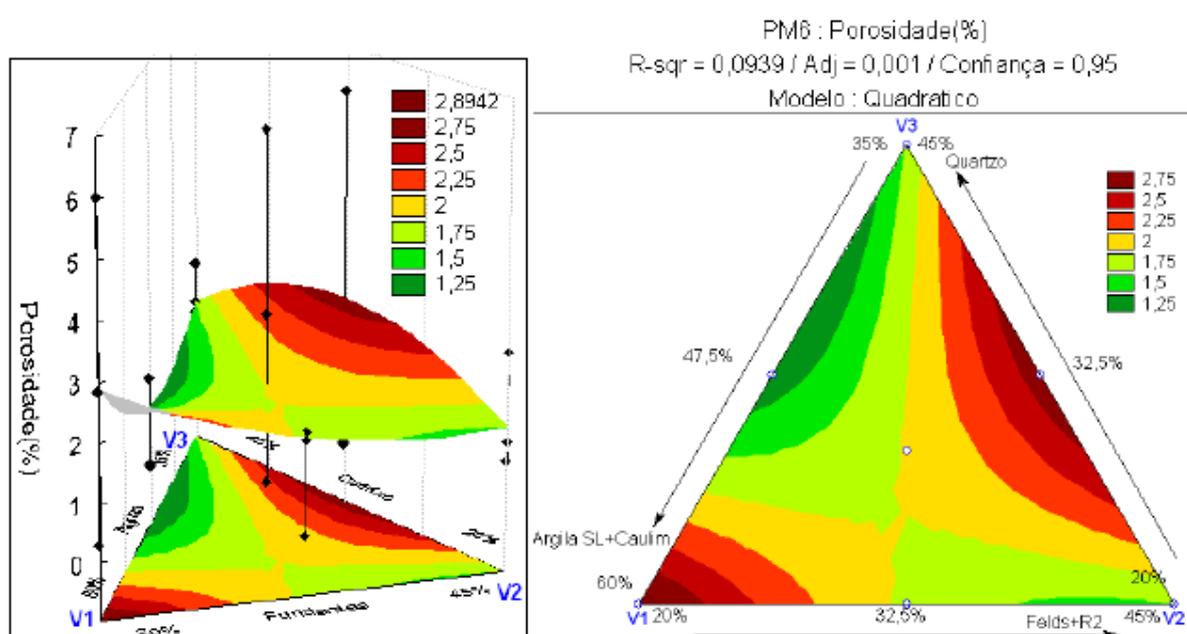
#### 4.3.4 Delineamento de misturas para a formulação – PM6 1200°C.

A formulação PM6, com composição indicada na tabela 20, foi sinterizado a temperatura máxima de 1200°C. Os modelos matemáticos traçados para este delineamento

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

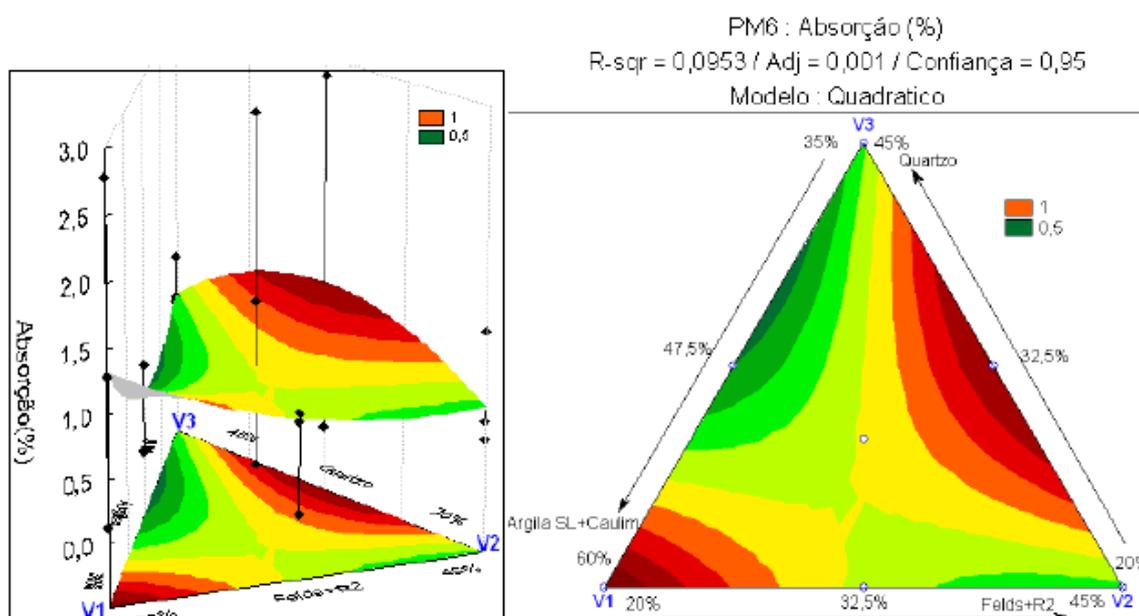
de misturas, na forma de superfície de resposta para as variáveis; porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão, rigidez dielétrica, resistividade transversal e constante dielétrica, são mostrados respectivamente nas figuras 59, 60, 61, 62, 63 e 64,.

**Figura 59 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM6 1200°C.**



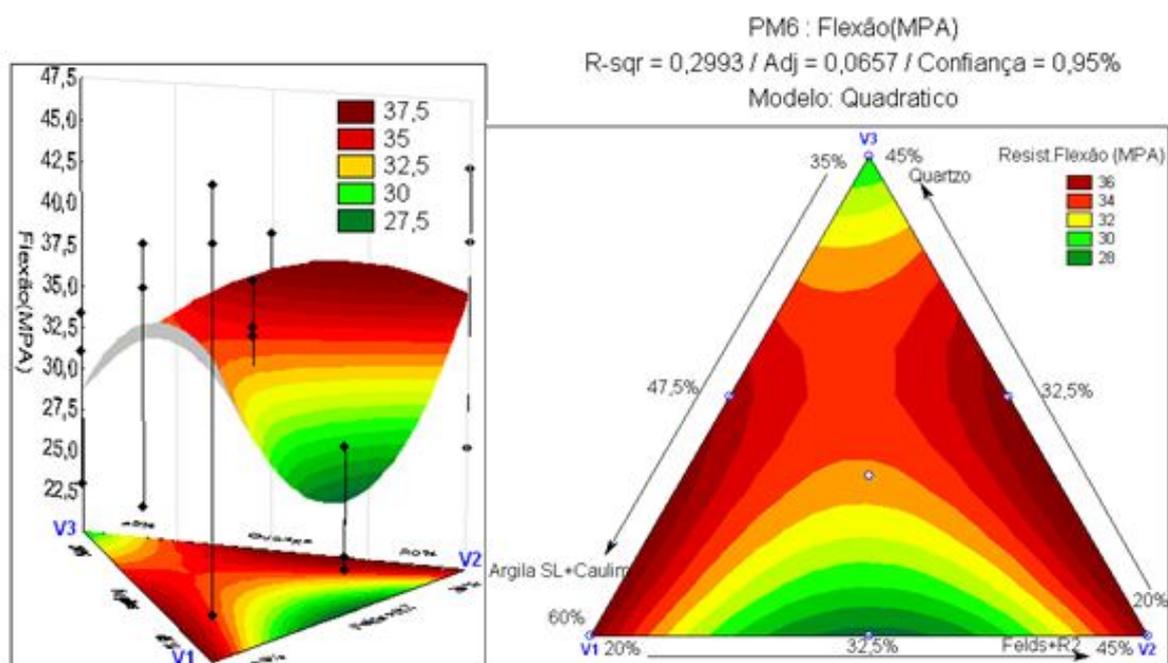
Fonte: Próprio autor.

**Figura 60 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM6 1200°C.**



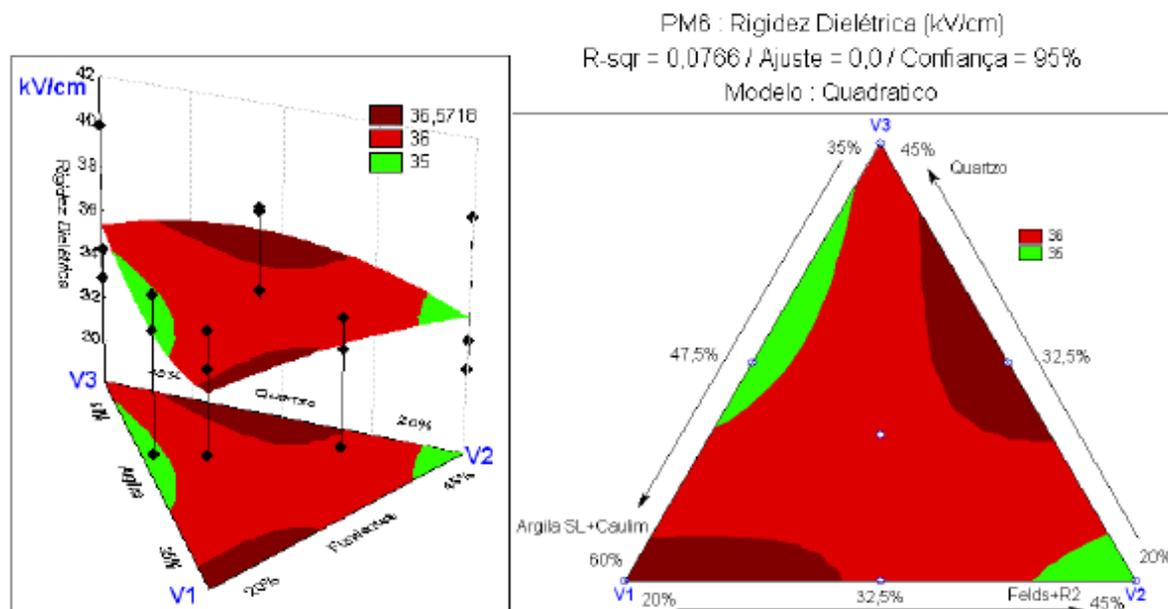
Fonte: Próprio autor.

Figura 61 - Superfície de resposta para tensão de ruptura a flexão (TRF) na formulação PM6 1200°C.



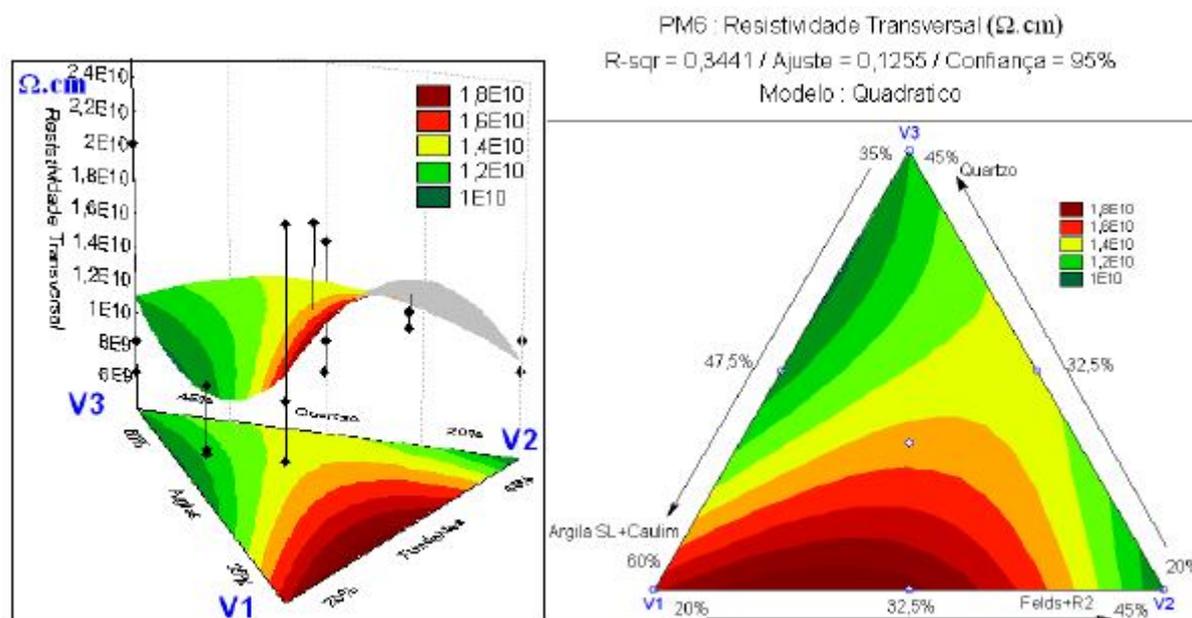
Fonte: Próprio autor.

Figura 62 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM6 1200°C.



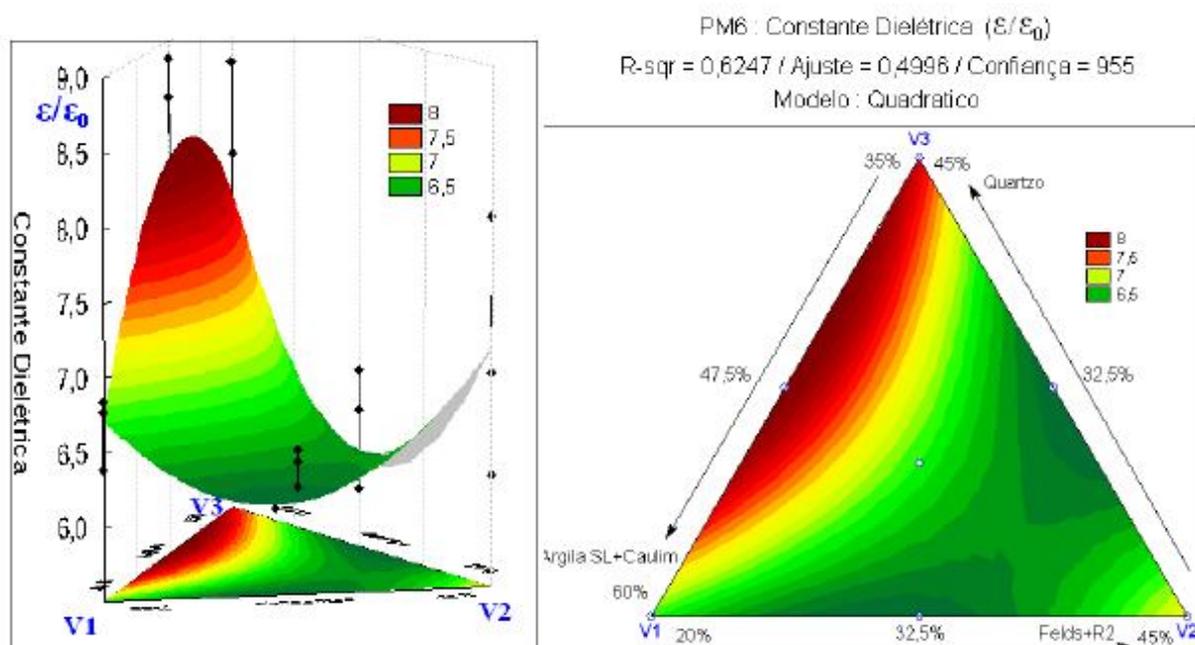
Fonte: Próprio autor.

Figura 63 - Superfície de resposta para resistividade transversal ( $\rho$ ) na formulação PM6 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 64 - Superfície de resposta para constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) na formulação PM6 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

A formulação PM6 sinterizada a 1200°C, com teor de resíduo R2 menor que a formulação PM2, proporciona resultados para as propriedades porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão e rigidez dielétrica, melhores se comparados às

formulações PM0 sinterizada a 1250°C e PM2 a 1200°C. Os resultados obtidos através do modelo para a formulação PM6R, foram; (1,25% < PA < 2,89% ); ( 1,25% < AA < 2,75% ); ( 27,5 MPA < TRF < 37,5 MPA ); ( 34kV/cm < Ed < 38 kV/cm ); (  $1 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 2 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ) e (  $6 < \epsilon/\epsilon_0 < 9$  ). Todas as propriedades atenderam as especificações para isoladores elétricos de porcelana de baixa tensão, sendo que algumas regiões indicadas pelo modelo são atendidas as especificações para isoladores elétricos de porcelanas de média tensão.

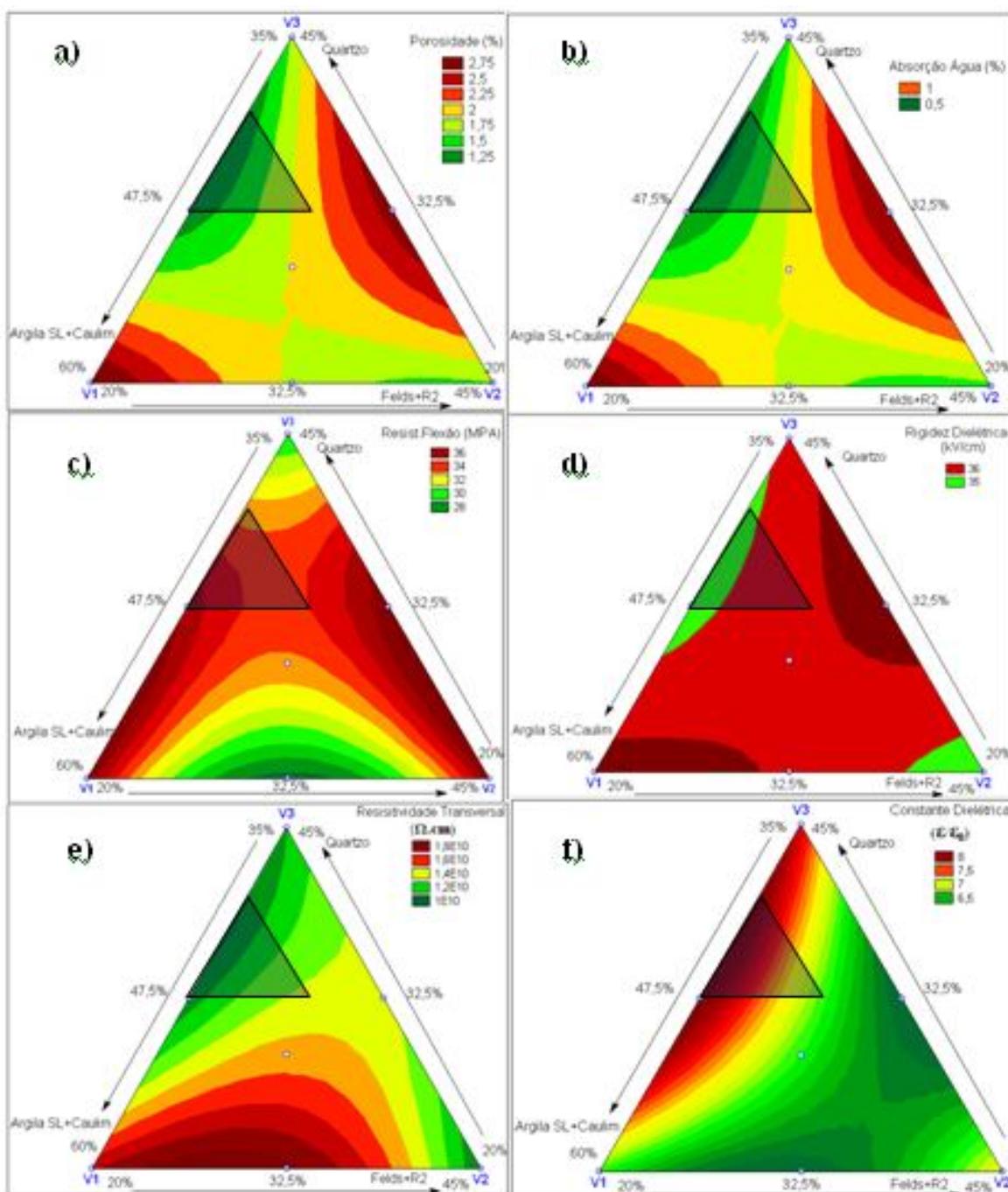
Estes resultados podem ser atribuídos à presença de altos teores de sílica nas matérias primas argila, caulim, feldspato e quartzo, necessário à presença de cristais de quartzo e mulitas primária e secundária. Devem-se considerar ainda, os altos teores dos óxidos K<sub>2</sub>O, CaO e MgO no resíduo R2, que induziram a formação de fase líquida em temperaturas mais baixas em relação à formulação PM0 que contem apenas fundente feldspato. Estes fatores propiciaram condições para formação de mulita a 1200°C, além de densificar a porcelana com a redução de diâmetro dos poros e redução dos gases presentes, o que proporcionou melhores resultados nas propriedades elétricas.

#### **4.3.5 Delineamento de misturas para formulação – PM6R 1200°C.**

Para o delineamento de misturas PM6R foi estabelecido uma subregião de formulação localizada na área do diagrama triaxial da formulação PM6, onde o modelo matemático para as propriedades da formulação PM6 compatibiliza os melhores resultados, com menores temperaturas de sinterização.

Para determinação da região de misturas do diagrama triaxial PM6R foram priorizados os parâmetros porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA), uma vez que as propriedades elétricas são diretamente dependentes destas duas propriedades. A tensão de ruptura flexão foi também avaliada, ainda que o modelo matemático indique resultados dentro dos especificados em toda a área PM6. A propriedade constante dielétrica também apresenta ou melhores resultados na região delimitada, quanto a rigidez dielétrica e a resistividade transversal, na região delimitada os valores estão coerentes com parâmetros para isoladores elétricos de média e alta tensão. Na figura 65, está indicada a região da formulação PM6R em cada uma das propriedades obtidas para a formulação PM6.

Figura 65 - Delimitação de área reduzida PM6R em PM6.



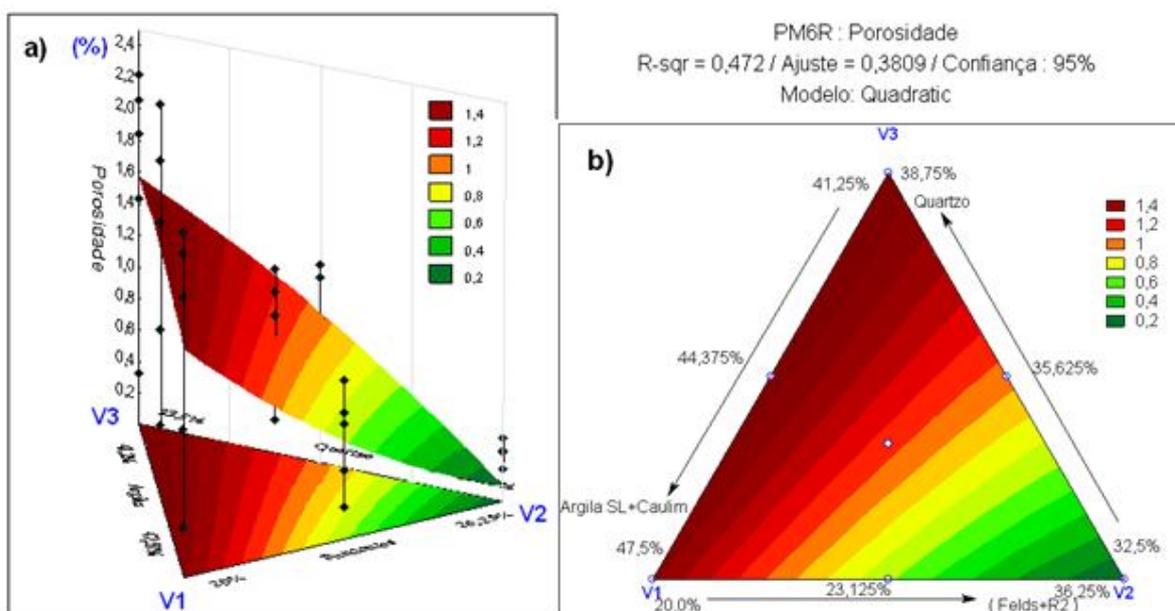
Fonte: Próprio autor.

A área de misturas PM6R, determinada pelos delineamentos de misturas, confirma a região indicada pela análise dos diagramas de fase sílica-alumina-K<sub>2</sub>O e sílica-alumina-CaO, vistos nos itens anteriores, na região que abrange os pontos V3, L13 e C123. Os pontos de formulações para construção do diagrama de triaxial do delineamento de misturas PM6R são

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

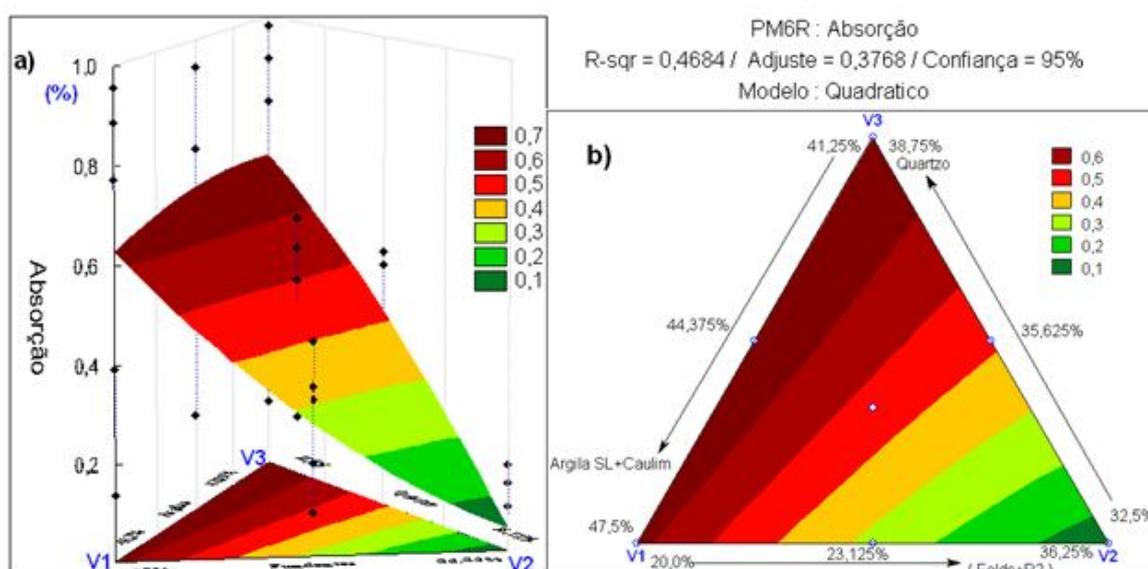
mostrados na tabela 21. Os modelos matemáticos traçados para este delineamento de misturas, na forma de superfície de resposta, para as variáveis; porosidade aparente, absorção de água, tensão de ruptura a flexão, rigidez dielétrica, resistividade transversal e constante dielétrica, são mostrados respectivamente nas figuras 66, 67, 68, 69, 70 e 71.

Figura 66 - Superfície de resposta para porosidade aparente (PA) na formulação PM6R 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

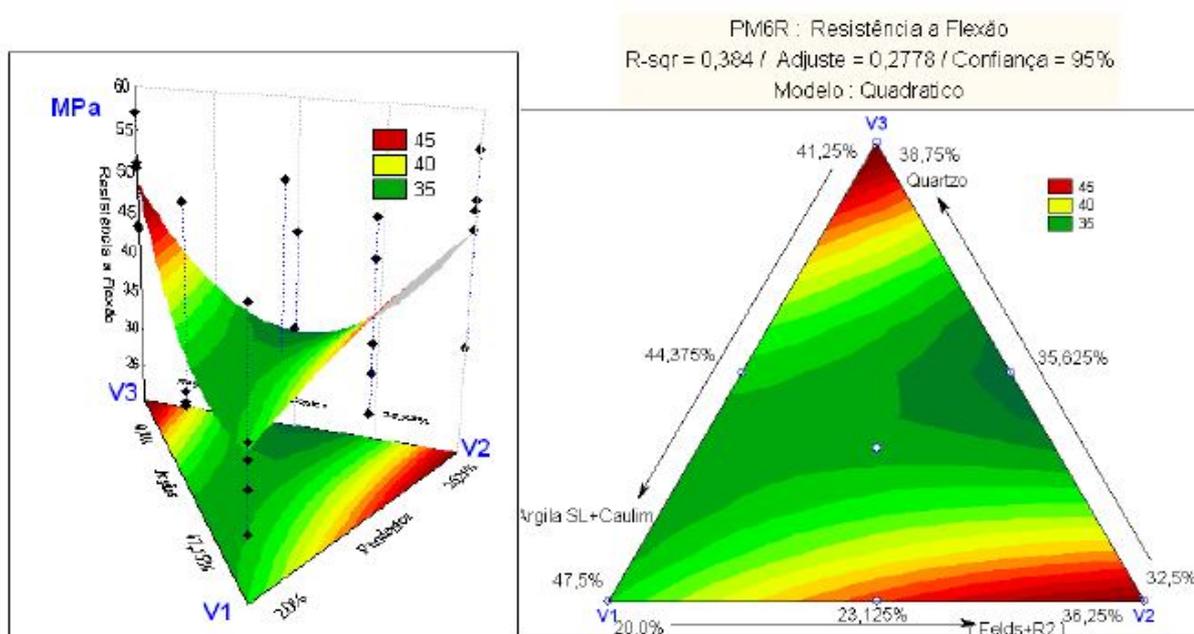
Figura 67 - Superfície de resposta para absorção de água (AA) na formulação PM6R 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

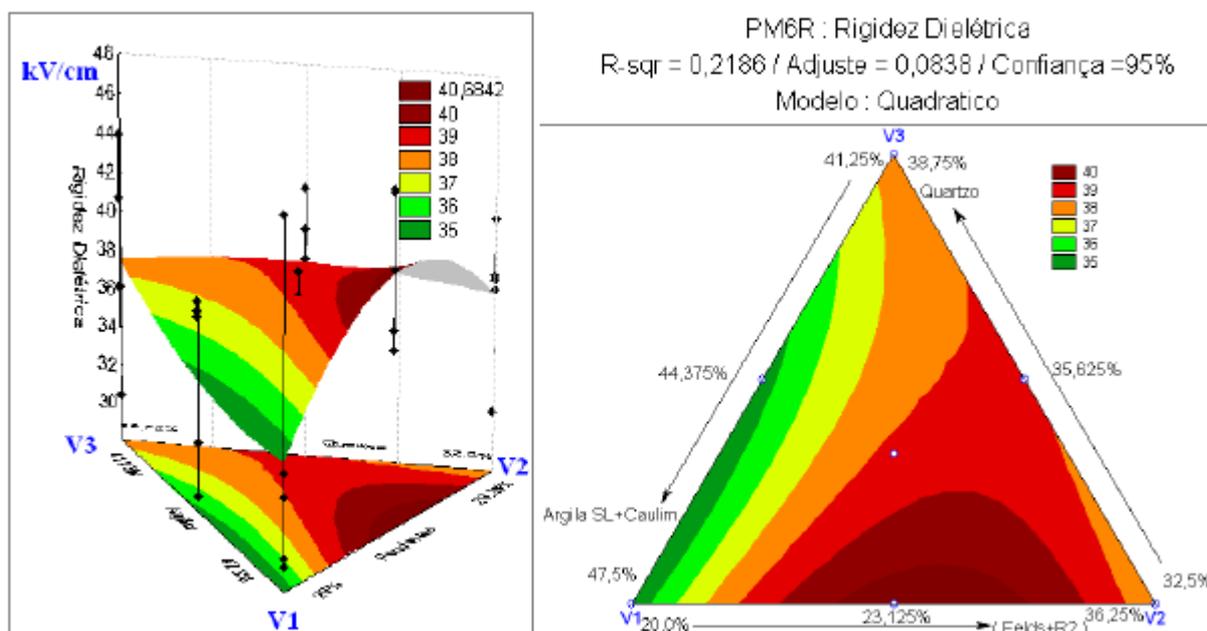
## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 68 - Superfície de resposta para tensão de ruptura flexão (TRF) na formulação PM6R 1200°C.



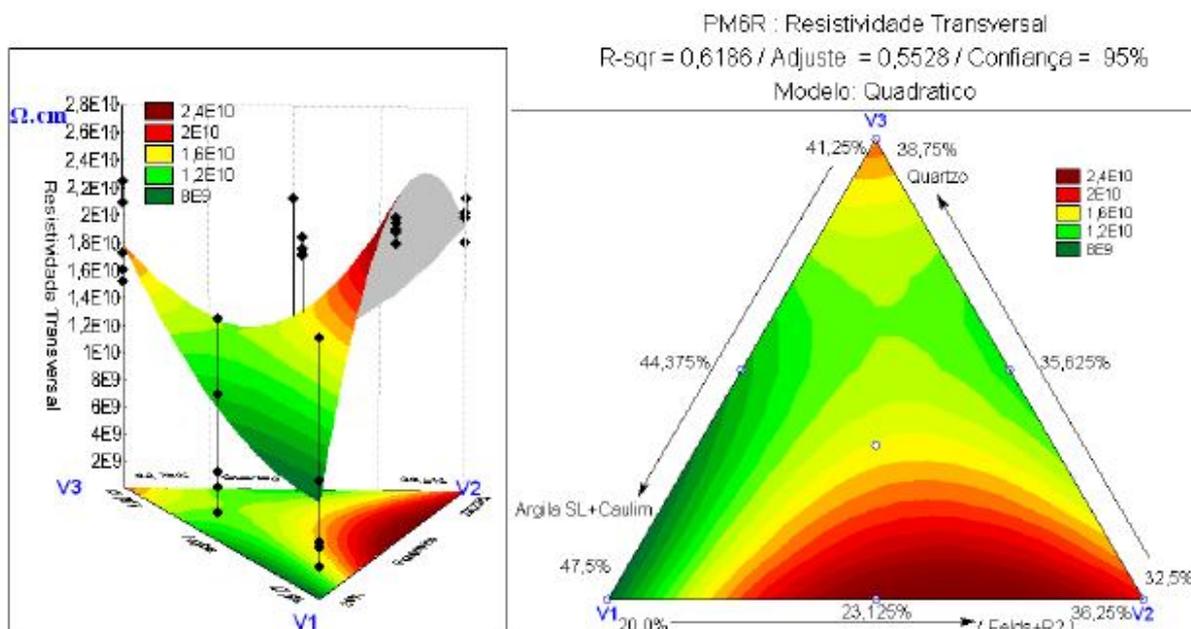
Fonte: Próprio autor.

Figura 69 - Superfície de resposta para rigidez dielétrica (Ed) na formulação PM6R 1200°C.

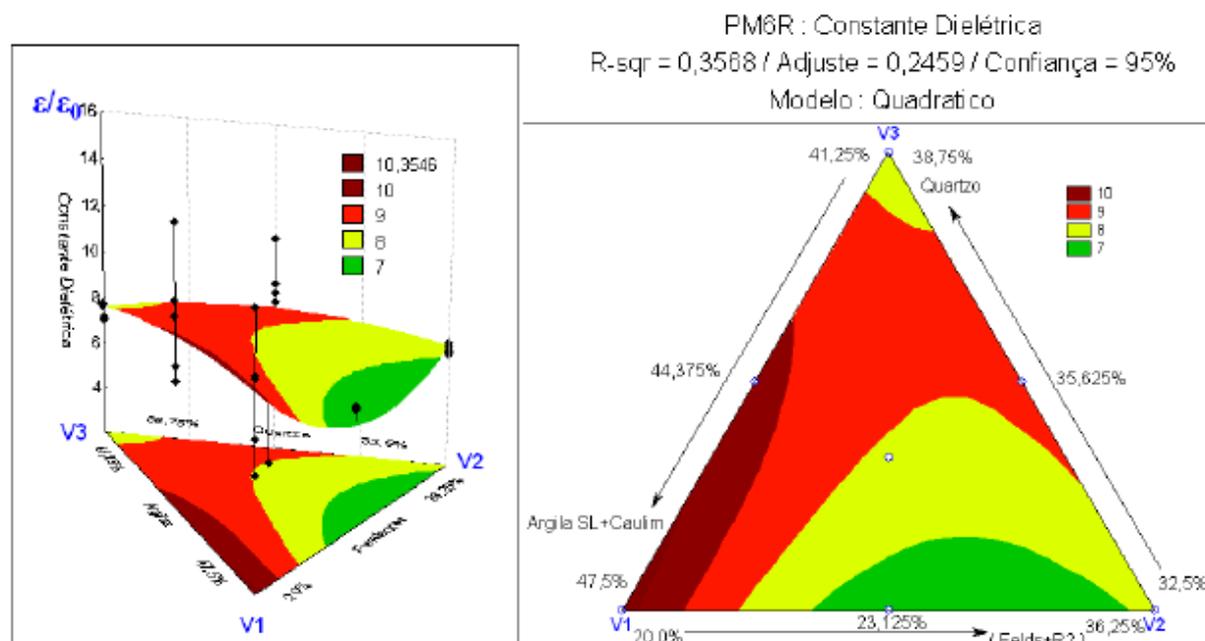


Fonte: Próprio autor.

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 70 - Superfície de resposta para resistividade transversal ( $\rho$ ) na formulação PM6R 1200°C.

Fonte: Próprio autor.

Figura 71 - Superfície resposta constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) formulação PM6R 1200°C.

Fonte: Próprio autor.

Os modelos matemáticos para o delineamento de misturas PM6R, apresentaram os valores de; (  $0,2\% < PA < 1,6\%$  ), (  $0,1\% < AA < 0,7\%$  ) e (  $30 \text{ MPA} < \text{TRF} < 48 \text{ MPA}$  ), (  $34\text{kV/cm} < Ed < 38 \text{ kV/cm}$  ); (  $8 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 2,5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ) e (  $6 < \epsilon / \epsilon_0 < 9$  ). Todas

estas propriedades atenderam as especificações para isoladores elétricos de porcelana de baixa tensão e de média tensão.

A região da formulação PM6R está na área de menor concentração de fundentes de PM6, e estabelece, para estas matérias primas a região de misturas ideal, para obtenção de isoladores elétricos cerâmicos de baixa e média tensão. Estes resultados são compatíveis com os diagramas de fase, e serão confirmados também nas análises de DRX e microestrutura.

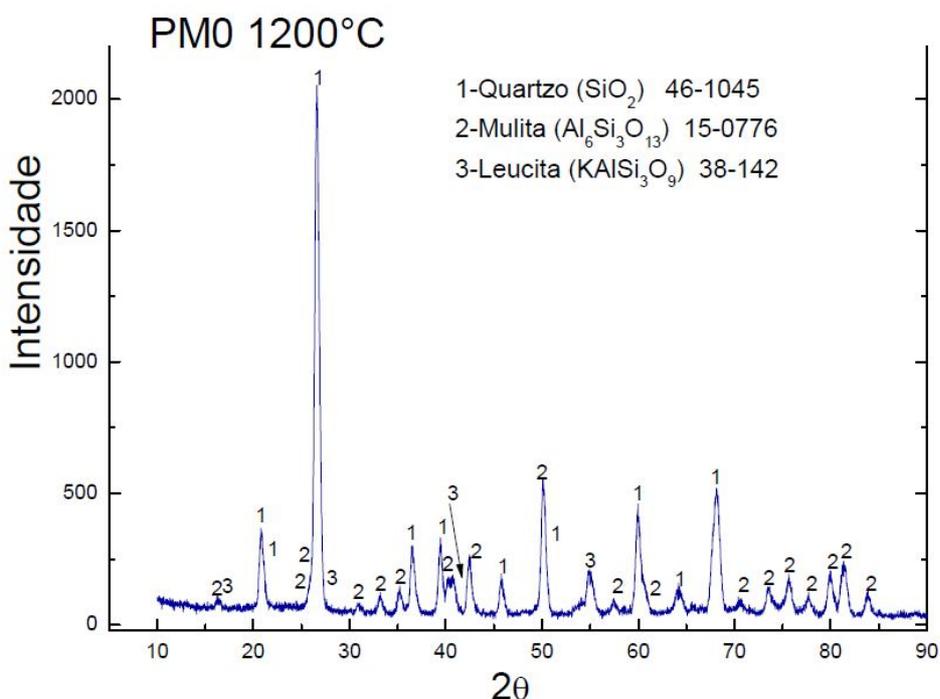
#### 4.4 Análise por DRX para os corpos de prova sinterizados.

A seguir são apresentados e discutidos os difratogramas de raios X (DRX) para os corpos de prova (CPs) sinterizados, dos experimentos com resultados significativos para a pesquisa.

##### 4.4.1 Difração de raios X para os CPs da formulação PM0.

O DRX de corpo de prova do experimento PM0 1200°C, cuja composição está na tabela 18, é mostrado na figura 72,

Figura 72 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM0 - 1200°C.



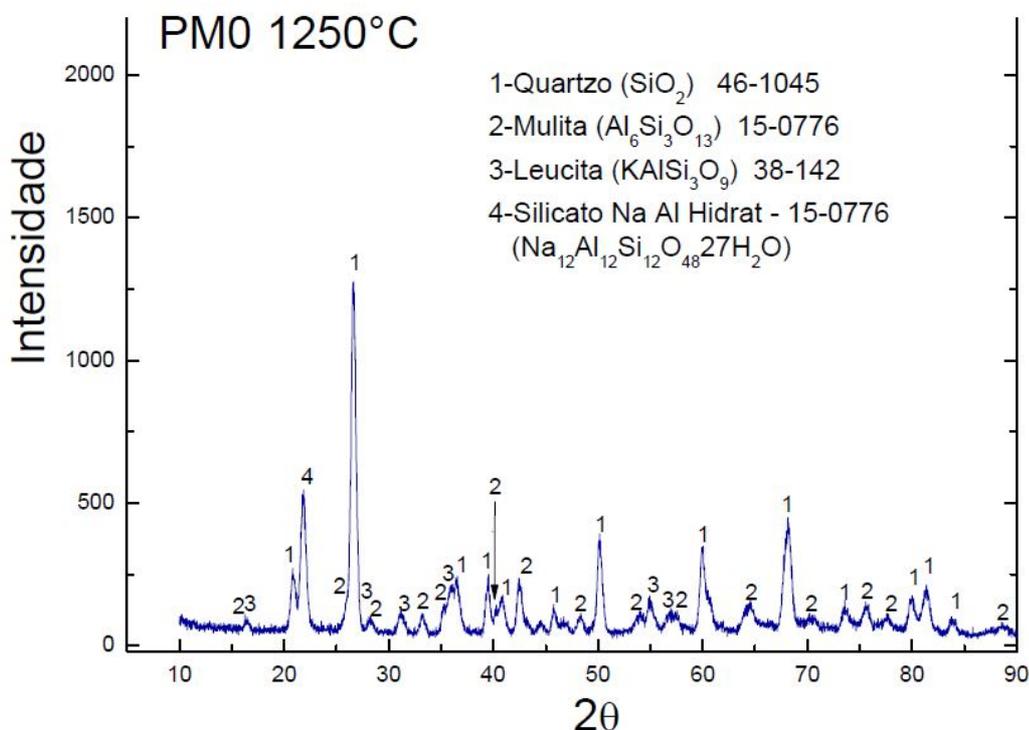
Fonte: Próprio autor.

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises indicam picos correspondentes das fases; quartzo, mulita leucita e óxido de silício. Estes resultados ratificam os diagramas de fases para estas misturas, quanto à presença da mulita.

O DRX de corpo de prova do experimento PM0 1250°C, cuja composição está na tabela 18, é mostrado na figura 73,

Figura 73 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM0 - 1250°C.



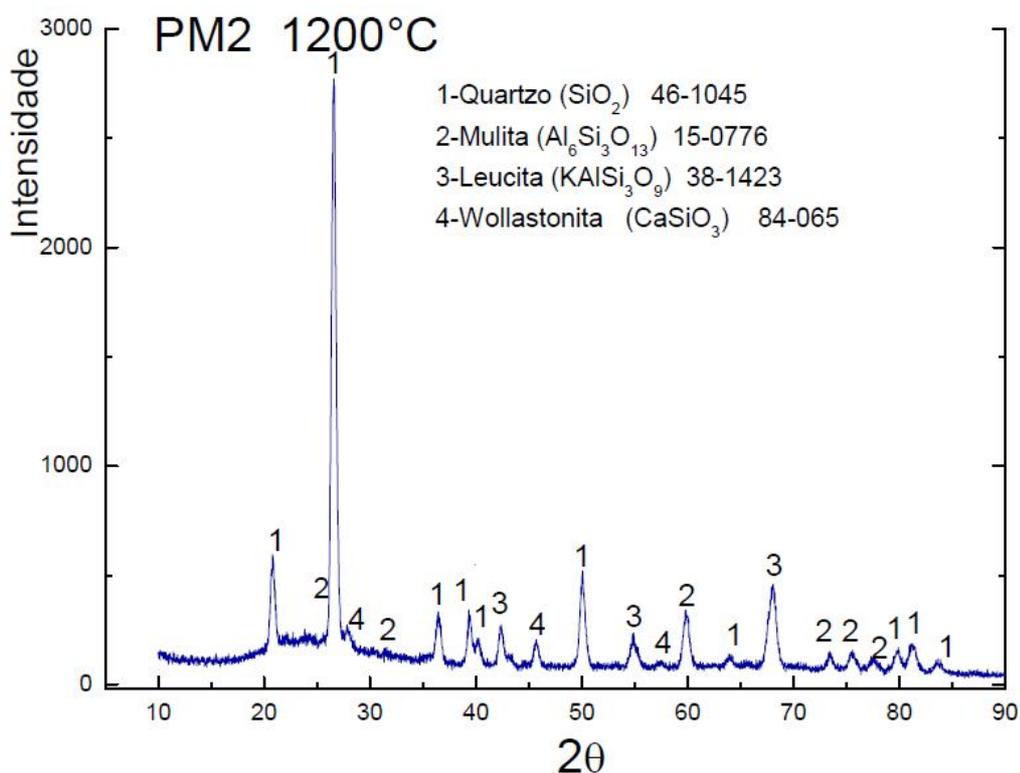
Fonte: Próprio autor.

Os resultados das análises indicam picos correspondentes das fases; quartzo, mulita leucita e silicato composto de sódio com alumínio. Porém, se comparados os resultados dos delineamentos de misturas para PM0 1200°C com PM0 1250°C, observa-se uma significativa melhora dos resultados, porém não atingiram o estabelecido pelas normas. Para obtenção de resultados compatíveis com as normas, utilizando fundistes convencionais, seria necessária a sinterização a temperaturas mais elevadas, próximas de 1400°C para sinterização de isoladores elétricos como indicado na literatura.

#### 4.4.2 Difração de raios X para CP da formulação PM2.

Os resultados de DRX para o CP da formulação PM2 sinterizado a 1200°C, cuja formulação está na tabela 19, e mostrado na figura 74

Figura 74 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM2 - 1200°C.



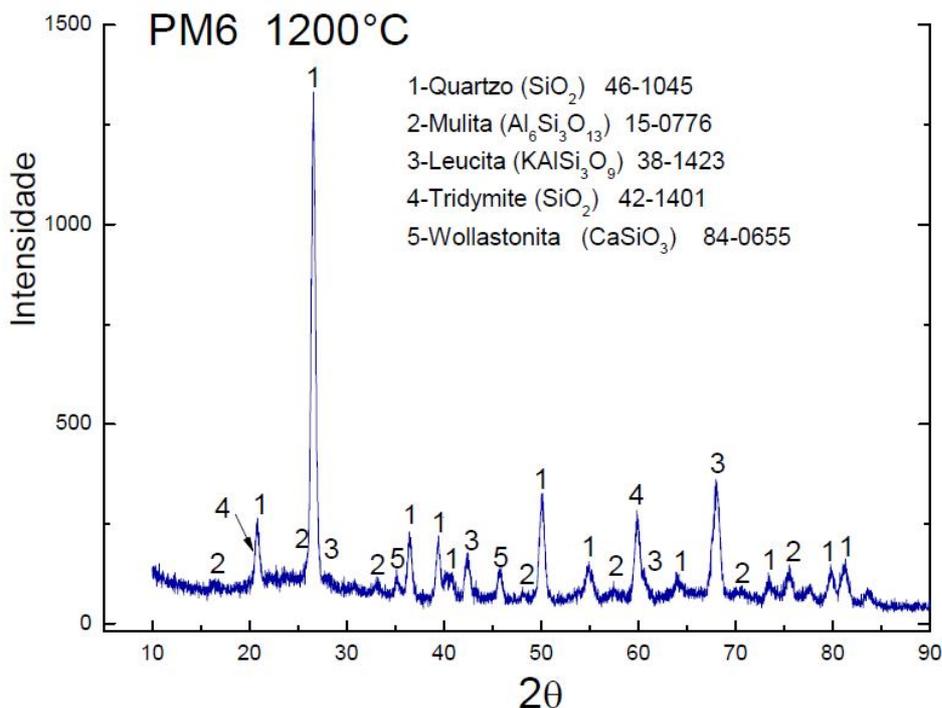
Fonte: Próprio autor.

Os resultados das análises indicam picos correspondentes das fases; quartzo, mulita, leucita e wollastonita, para a amostra PM2 1200°C. Estes resultados confirmaram as tendências observadas no diagrama de fases para estas misturas. O quartzo e óxidos de silício estão presença devido ao alto teor de sílica nas materiais primas. Quanto à presença das fases leucita e wollastonita, são devido aos óxidos de potássio e cálcio presentes nos fundentes. A fase leucita foi prevista também nos diagramas de fases S-A-K.

#### 4.4.3 Difração de raios X para CP da formulação PM6.

O resultado de DRX para o CP da formulação PM6 sinterizado a 1200°C, cuja formulação está na tabela 20, é ilustrado figura 75,

Figura 75 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM6 - 1200°C.



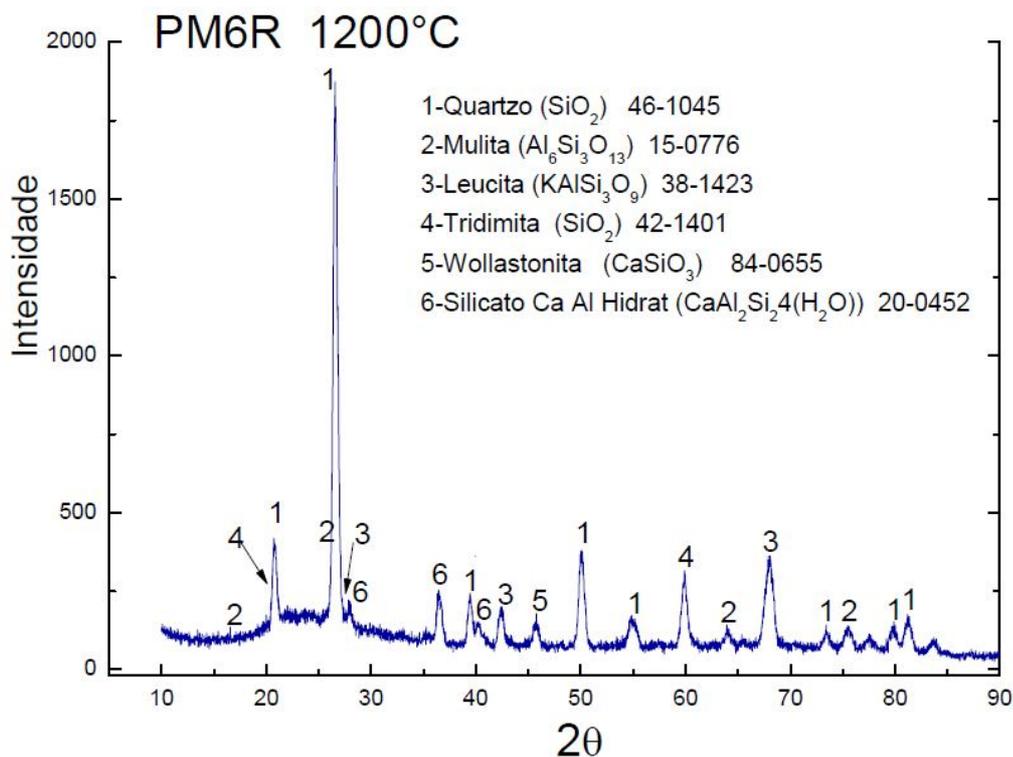
Fonte: Próprio autor.

Os resultados do DRX indicam picos correspondentes das fases; quartzo, mulita, leucita, tridimita e wollastonita, para a amostra PM6 1200°C. Estes resultados confirmaram os diagramas de fases para estas misturas. O quartzo é presença natural devido ao alto teor de sílica nas materiais primas. Quanto à presença das fases mulita e wollastonita, pelo seu formato acicular, quando envolvidas pela fase vítrea, contribuem para elevação da TRF. O delineamento de mistura da formulação PM6 mostra resistência mecânica elevada, que indicam provável presença de fases cristalinas e aciculares solidamente envolvidas na fase vítrea formada pelos fundentes.

#### 4.4.4 Análise por difração de raios X (DRX) CP formulação PM6R.

O resultado de DRX para os CPs da formulação PM6R sinterizados a 1200°C, cuja formulação está na tabela 21, é ilustrado figura 76,

Figura 76 - Gráfico DRX do CP sinterizado PM6R 1200°C.



Fonte: Próprio autor.

Através da análise de DRX foram identificados picos de difração que correspondem às fases; quartzo, mulita, leucita, tridimita, wollastonita e silicato cálcio, para a amostra PM6R 1200°C, resultado compatível o DRX da formulação PM6 1200°C, pois esta formulação é uma parte da área desta mistura. Os resultados novamente ratificaram os obtidos nos diagramas de fases para esta mistura. A presença do quartzo é indicada no pico mais intenso em  $2\theta=27^\circ$ , componente presente nas matérias primas da formulação. A fase tridimita também são cristais formados por sílica, similares ao quartzo, reforçam as propriedades refratárias. A presença de mulita e wollastonita, com seu formato característico de cristais aciculares ou agulhas, justificam os bons resultados do parâmetro TRF, obtidos nos delineamentos de mistura. A presença da leucita indicada nos DRX foi prevista no diagrama

de fases S-A-K, mas não atua no reforço estrutural do material. Estes resultados são indicativos da viabilidade destas materiais primas e formulações para obtenção de isoladores elétricos cerâmicos, a 1200°C, reduzindo em até 200°C a temperatura de sinterização dos isoladores elétricos cerâmicos comerciais, que é em torno de 1400°C.

#### **4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

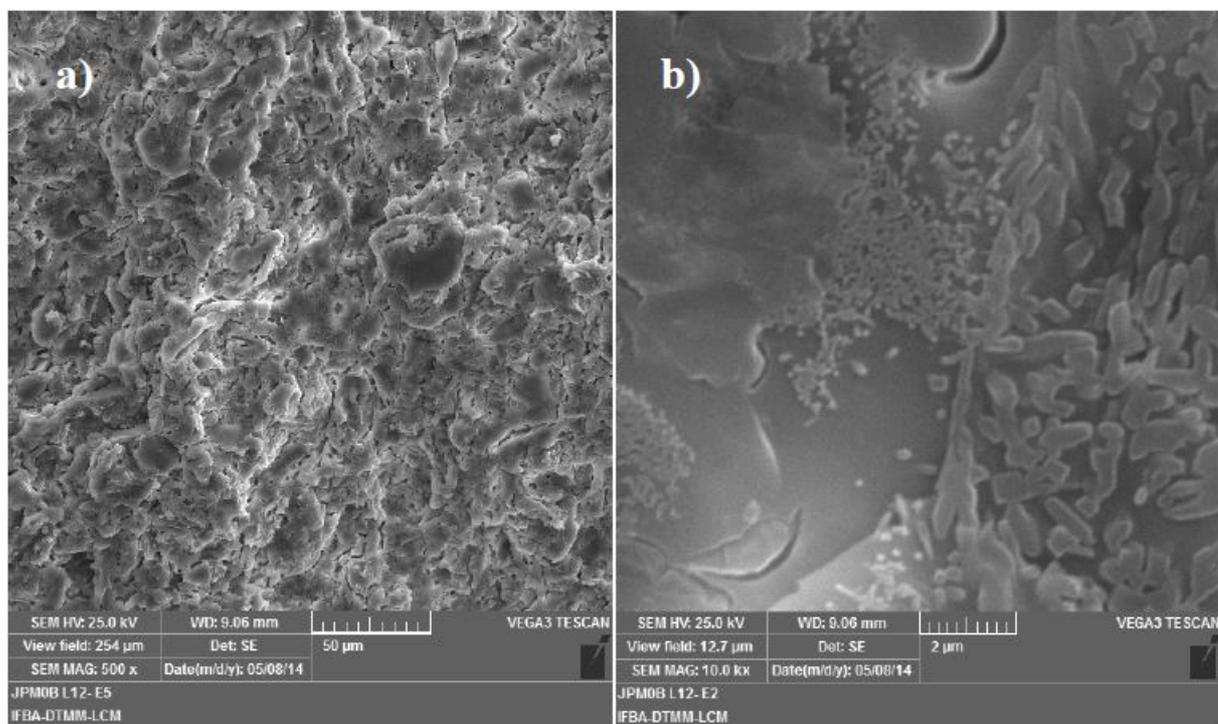
A microestrutura de um corpo cerâmico está diretamente relacionada às suas propriedades e conseqüentemente à sua aplicabilidade, o estudo desta relação microestrutura/propriedades/aplicabilidade é fundamental para o estudo e desenvolvimento de produtos, processos e tecnologia de materiais e para tal a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As micrografias foram realizadas na superfície de fraturas dos corpos de prova para verificação de poros, trincas, fases presentes, matriz vítrea e outros fatores que possam influenciar nas propriedades dos corpos de prova, e são correspondentes aos corpos de prova em que foram realizados os DRX.

##### **4.5.1 Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM0.**

A análise das micrografias dos corpos de prova na formulação PM0, são mostrados na figura 77,

Figura 77 - MEV CPs sinterizados formulação PM0 a) 500x, b) 10kx.



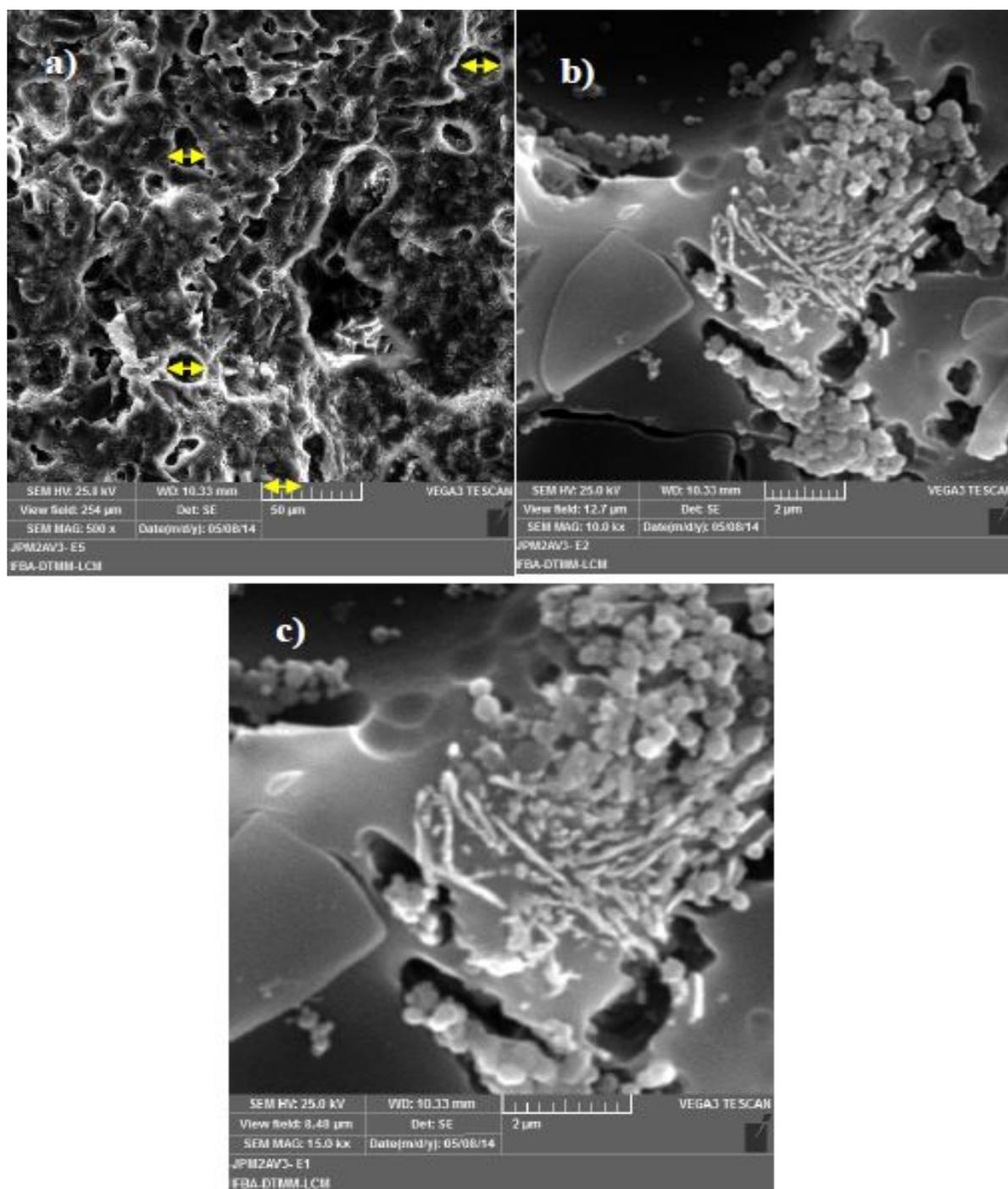
Fonte: Próprio autor.

A micrografia da figura 77a observa-se um reticulado de vazios longitudinais e transversais característicos de porosidade aberta capilar, e com profunda penetração no corpo de prova, o que justificaria os resultados elevadíssimos de porosidade aparente e absorção de água, podendo também ter contribuído para baixa resistência mecânica, devido à concentração de tensões nestes poros presentes no corpo cerâmico, podendo ocasionar trincas precoces. É possível observar também pequena quantidade de poros circulares. Na figura 77b, podem ser identificadas poucas estruturas em forma agulhas, características dos cristais aciculares da mullita, e também cristais esféricos característicos da leucita, que ratificam os resultados das análises por DRX. Estas características micro-estruturais certamente contribuíram para os resultados de baixa resistência mecânica, obtidos nos delineamentos de misturas. Este conjunto de fatores sinaliza que a temperatura de sinterização não foi suficiente para formação da microestrutura desejada, produzindo resultados aquém dos parâmetros para isoladores elétricos de porcelana.

#### 4.5.2 Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM2.

Para a formulação PM2, com adição de 50% do resíduo R2 em substituição parcial ao feldspato, as micrografias estão na figura 78,

Figura 78 - MEV CPs sinterizados formulação PM2 a) 500x, b) 10kx e c) 15kx.



Fonte: Próprio autor.

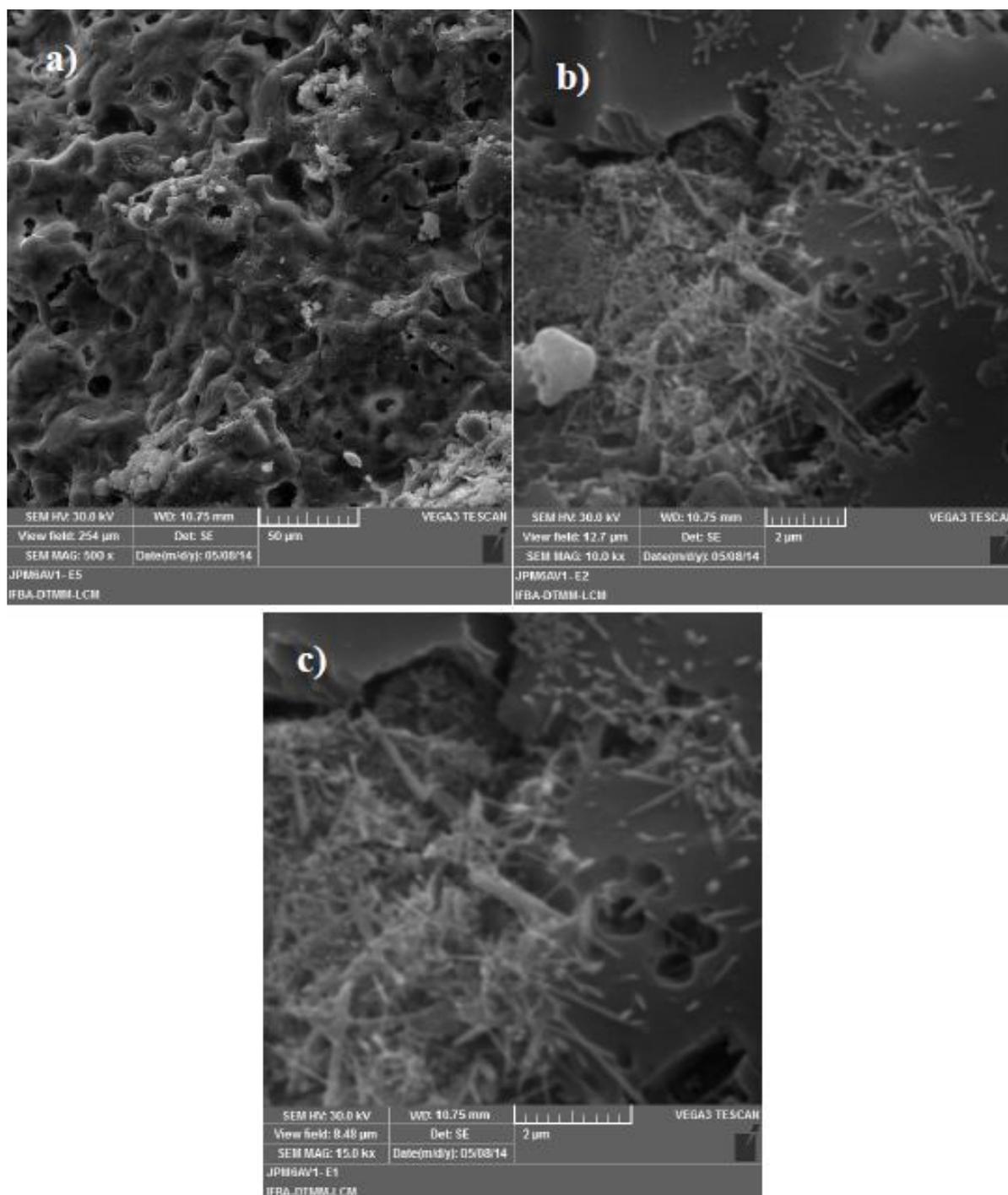
Foi possível observar na figura 78a, significativa presença de poros circulares, poros fechados internos ao corpo de prova, característica de formação de fase líquida em quantidade e viscosidade adequadas durante o processo de sinterização. O diâmetro destes poros está torno de 20µm, o que indica a produção e aprisionamento de um grande volume de gases, esta ocorrência tem como causa provável a matéria orgânica presente no resíduo R2. Estes poros fechados podem atuar como concentradores de tensões, que certamente contribuíram para os baixos valores de TRF. Na análise da figura 78b e 78c, observou-se a presença de partículas em formato de agulhas, com comprimentos bastante diferenciados, que em conjunto com os resultados das análises por DRX e diagramas de fase, são indicativos da presença das fases mulita e wollastonita, que contribuem para boa resistência a flexão da cerâmica. As numerosas partículas com formato esférico indicam a presença intensa da fase leucita, também identificada nas análises por DRX, certamente contribuíram para os baixos resultados de resistência flexão. Estas análises de micrografias, associadas aos resultados dos diagramas de fase, delineamento de misturas, DRX, são sinais de adição excessiva do resíduo R2, pois favoreceram a formação da leucita em detrimento da mulita.

#### **4.5.3 Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM6.**

Na formulação PM6, foi substituído 35,4% do feldspato por resíduo R2, percentual inferior à formulação PM2. Na figura 79 são mostradas as micrografias por MEV para esta formulação,

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 79 - MEV CPs sinterizados formulação PM6 a) 500x, b) 10kx e c) 15kx.



Fonte: Próprio autor.

Na micrografia da figura 79a foi possível observar poros fechados e esféricos, em sua maioria com diâmetros inferiores a 10 μm, indicando formação de fase líquida em quantidade e com viscosidade mais adequadas no processo de sinterização. Em relação à formulação PM2, esta formulação apresentou poros em quantidade e com diâmetro inferiores, indicando

ter havido formação de gases em menor quantidade. Este resultado está relacionado ao menor teor de matéria orgânica, com a redução da proporção do resíduo R2. Nas figuras 79b e 79c foi possível identificar cristais aciculares, forma característica das fases mulita e wollastonita, resultados que confirmam as análises dos DRX e dos diagramas de fase. É conveniente lembrar que estes cristais aciculares, quando solidamente envolvidos pela fase vítrea, têm função de reforço estrutural. Ainda nas figuras 79b e 79c, foram identificadas algumas partículas com formato esférico que indicam a presença da fase leucita, porém em pequena quantidade, o que não afetou os resultados de resistência à flexão.

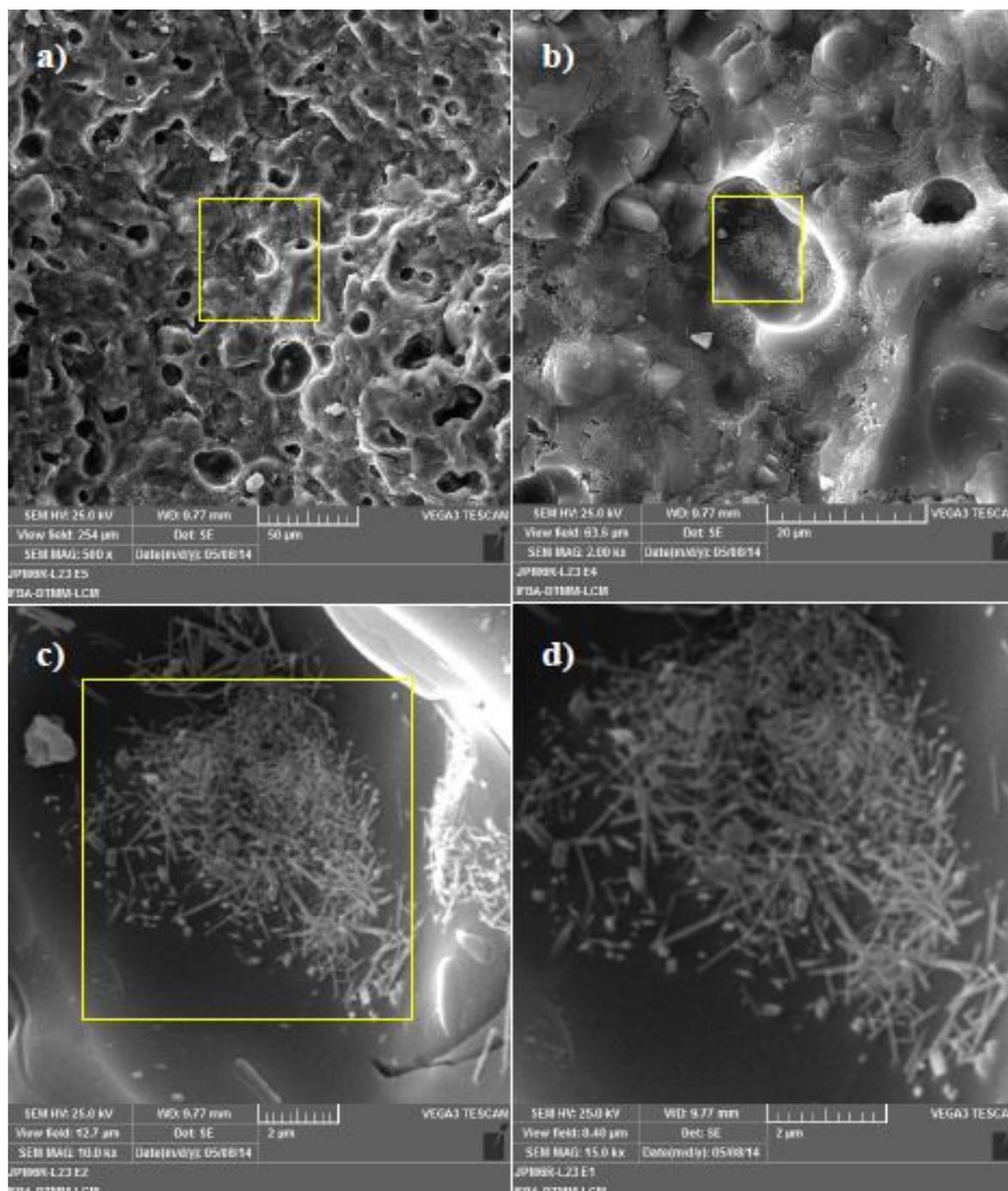
As análises por MEV, DRX, diagrama de fases, justificaram os ótimos resultados apresentados nas propriedades mecânicas e elétricas, verificados no delineamento de mistura PM6, indicando percentual adequado de resíduo R2 em substituição ao feldspato, para obtenção de isolador elétrico cerâmico.

#### **4.5.4 Análise de micrografia por MEV dos CPs formulação PM6R.**

As micrografias para a formulação PM6R são mostradas na figura 80,

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 80 - MEV CPs sinterizados formulação PM6R a) 500x, b) 2kx, c) 10kx e d) 15kv.



Fonte: Próprio autor.

Na micrografia da figura 80a, observou-se que a maioria dos poros são fechados, esféricos e com diâmetros inferiores a  $10\ \mu\text{m}$ , evidenciando a formação de fase líquida no processo de sinterização em quantidade e viscosidade adequadas. Esta característica sinalizou a formação de pouco gases, resultado relacionado à proporção adequada de resíduo R2, que

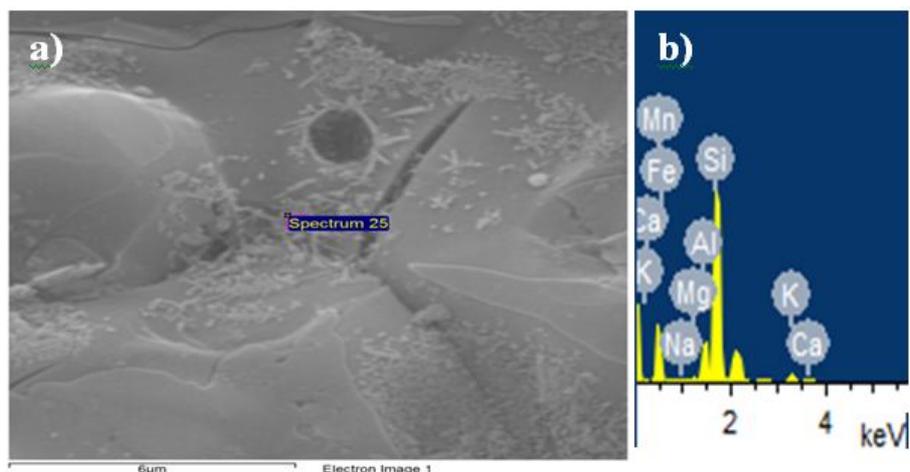
resultou em parâmetros mecânicos e elétricos normalizados. A figura 80b permitiu visualizar ampla formação de cristais aciculares, e com distribuição uniforme por todo o corpo cerâmico, bem como cristais de sílica com micro-trincas laterais, que podem atuar como dissipadores de tensões nas expansões e retrações da peça. Nas ampliações de 10kv e 15 kv das figuras 80c e 80d, observam-se nitidamente os cristais aciculares, que pela variação nas suas dimensões, ratificaram os resultados dos DRX para a presença das fases mulita e wollastonita, ambas com a função de reforço estrutural. Também nas figuras 80c e 80d, partículas esféricas indicativos de presença da fase leucita em pequena quantidade, o que não comprometeu os resultados de resistência a flexão.

O delineamento de misturas para a formulação PM6R apresentou resultados de propriedades mecânicas e elétricas dentro das especificações para isoladores elétricos cerâmicos. Estes resultados são plenamente justificados pelas análises por MEV, DRX, diagrama de fases, indicando que na região reduzida de misturas PM6R é viável para a obtenção destes produtos cerâmicos.

#### 4.6 Espectroscopia de energia dispersiva (EED).

Nas figuras 81a e 81b são ilustrados os resultados da espectroscopia de energia dispersiva para a amostra PM6R sinterizada a 1200°C,

**Figura 81 - EDS formulação PM6R 1200°C a) localização e b) picos identificados.**



Fonte: Próprio autor.

Na figura 81a está indicada a localização do ponto de ensaio e os picos dos elementos identificados são mostrados figura 81b. A região escolhida foi de alta concentração de cristais aciculares, e dentre os elementos identificados estão o silício, o alumínio e o cálcio, componentes da mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) e da wolastonita  $\text{CaSiO}_3$ , indicando a possível presença destas duas fases. As análises por DRX, diagrama de fases e as micrografias também indicam a presença destas duas fases. Estas duas fases que possuem de cristais aciculares podem atuar no corpo cerâmico como reforço estrutural nas cerâmicas, quando envolvidas por uma matriz vítrea adequada.

Na tabela 22 estão os percentuais em peso e átomos para os elementos identificados no EDS,

**Tabela 22 - EDS formulação PM6R**

Elemento	Peso %	Atomos %	Referências
Na	0.37	0.46	Na <u>Albite</u>
Mg	0.81	0.96	Mg <u>MgO</u>
Al	11.59	12.35	Al <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>
Si	77.91	79.75	Si <u>SiO<sub>2</sub></u>
K	5.24	3.85	K <u>Feldspar</u>
Ca	2.60	1.86	Ca <u>Wollastonite</u>
Mn	0.09	0.05	<u>MnMn</u>
Fe	1.39	0.72	<u>Fe Fe</u>
Total	100.00	----	----

Fonte: Próprio autor.

#### 4.7 Síntese dos resultados obtidos.

As análises das micrografias por MEV e EED, quando confrontados com as análises dos diagramas de fases e DRX, ratificam os resultados obtidos nos delineamentos de mistura. A delimitação da região de melhores resultados na formulação PM6, através de modelo matemático obtido por delineamento de misturas, determinou uma área ótima de misturas denominada PM6R, os resultados obtidos e as análises confirmaram a área selecionada.

As análises indicam que a formulação PM0, ou de referência, sinterizada a 1200°C e 1250°C não atingiram os resultados normatizados. Na pesquisa, a formulação PM2 sinterizada a 1200°C, com a substituição de 50% do feldspato por resíduo R2, apresentou pontos da formulação fora do campo primário da mulita. As análises de DRX e MEV permitiram avaliar

## CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

a microestrutura compreender as justificativas pra a variação entre os resultados dos delineamentos de misturas para as formulações PM0 e PM2.

A formulação PM6, com a substituição de 35,4% do feldspato por resíduo R2, apresentou resultados que atendem aos parâmetros especificados para isoladores elétricos cerâmicos de baixa, e em algumas regiões para alta tensão.

A formulação PM6R, ou região de melhores resultados na área de formulação de PM6, apresentou resultados compatíveis com os parâmetros requeridos para produção de isoladores elétricos cerâmicos de baixa e alta tensão.

Na tabela 23 estão sintetizados os resultados obtidos na pesquisa e apresenta resultados de referência de pesquisas realizadas em 2010 e 2013 na UFRN.

**Tabela 23 - Quadro resumo resultados obtidos e referência literatura.**

<u>Formulações</u>	<u>Porosidade (%)</u>	<u>Absorção (%)</u>	<u>Flexão (MPa)</u>	<u>Rigidez (kV/cm)</u>	<u>Resistividade (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)</u>	<u>Constante Dielétrica</u>
PM0 1200°C	25 < PA < 40	14 < AA < 22	8 < TRF < 11	22 < Ed < 24		
PM0 1250°C	16 < PA < 22	7 < AA < 11	26 < TRF < 36	18 < Ed < 26		
PM2 1200°C	0,4 < PA < 2,0	0,2 < AA < 0,8	20 < TRF < 35	18 < Ed < 26		
PM6 1200°C	1,25 < PA < 2,9	0,5 < AA < 1	27,5 < TRF < 37,5	35 < Ed < 36,6	$1.10^{10} < \rho < 1,8.10^{10}$	$6,5 < Cte \epsilon/\epsilon_0 < 8$
PM6R 1200°C	0,2 < PA < 1,4	0,1 < AA < 0,7	35 < TRF < 45	35 < Ed < 40,7	$8.10^9 < \rho < 2,4.10^{10}$	$7 < Cte \epsilon/\epsilon_0 < 10,4$
<b>Referências</b>						
<u>Anunciação, 2013. UFRN</u>	Formulação B 1200°C / 0,45hs 0,12	Formulação B 1200°C / 0,45hs 0,29	Formulação B 1200°C / 0,45hs 27,33	-----	Formulação B / 1200°C / 0,45hs 48,12x10 <sup>8</sup>	-----
<u>Silva, Elialdo, 2010. UFRN</u>	Composição A 1250°C / 2hs 0,27	Composição A 1250°C / 2hs 0,12	Composição B 1200°C / 1,5hs 37,93	Composição A 1200°C / 0,5hs 69,82kV/cm	Composição A 1250°C / 2 hs 3,69x10 <sup>8</sup>	Composição B 1350C / 1 h K = 71,25 => 8,05

Fonte: Próprio autor.

#### 4.8 Caracterização dos corpos de prova PM6R produzidos por extrusão.

O processo convencional de produção de isoladores elétricos cerâmicos ocorre por extrusão, para comparação dos resultados obtidos na pesquisa, com prensagem uniaxial, foi desenvolvida uma extrusora para produção de corpos de prova com o mesmo formato dos corpos de prova prensados uniaxialmente. O equipamento e mostrado na figura 82,

**Figura 82 – Extrusora desenvolvida para verificação de resultados.**

Fonte: Próprio autor.

Para os corpos de prova produzidos por extrusão foram realizados os ensaios de porosidade, absorção de água e tensão de ruptura por flexão, para comparação verificação de influência do processo de produção do corpo de prova. Os resultados seguem na tabela 24.

**Tabela 24 - Resultados PA, AA e TRF - Amostras produzidas por extrusão.**

Corpos de Prova PM6R produzidos por Extrusão	Porosidade	Absorção de Água	Tensão de Ruptura a Flexão
Extrusão PM6R V2 CP1	3,34	1,57	47,33
Extrusão PM6R V2 CP2	0,18	0,08	45,92
Extrusão PM6R V2 CP3	0,16	0,07	24,91
Extrusão PM6R V2 CP4	0,20	0,09	25,82
Extrusão PM6R V2 CP5	0,24	0,11	41,33
Extrusão PM6R V2 CP6	2,86	1,34	24,73
Extrusão PM6R V2 CP7	2,39	1,11	31,25

Fonte: Próprio autor.

Os resultados para os ensaios mecânicos nos corpos de prova, produzidos por extrusão, são compatíveis com os resultados para os corpos de prova produzidos pelo processo de prensagem uniaxial, confirmando a viabilidade do método de prensagem uniaxial utilizado na pesquisa.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

A melhores resultados obtidos foram com a formulação PM6R para produção de isoladores elétricos cerâmicos de média e baixa tensão, com seguem: (  $0,2\% < PA < 1,4\%$  ), (  $0,1\% < AA < 0,7\%$  ) e (  $35 \text{ MPA} < \text{TRF} < 45 \text{ MPA}$  ), (  $35\text{kV/cm} < Ed < 40,7 \text{ kV/cm}$  ); (  $8.10^9 \Omega.\text{cm} < \rho < 2,4.10^{10}\Omega.\text{cm}$  ) e (  $6 < \epsilon / \epsilon_0 < 10,4$  ).

A utilização da argila oriunda da jazida de lavra pertencente à Cerâmica Pérola Branca no município de Santa Luzia, extremo sul Bahia, é viável como argila base na composição de massa cerâmica para obtenção de isoladores elétricos de média (até 38Kv) e baixa tensão (até 1 Kv).

Utilização do resíduo da queima de casca de café conilon, oriundo da região sul da Bahia, atualmente descartado na natureza, se mostrou viável na substituição parcial, de até 35,4% em peso do fundente feldspato.

A composição do resíduo R2, com alto teor de óxidos fundentes CaO (28,78%) e K<sub>2</sub>O (28,74%), possibilita redução 200°C na temperatura de sinterização de isoladores elétricos cerâmicos de média e baixa tensão. (redução de 1400°C para 1200°C).

O delineamento de Misturas e diagrama de fases são ferramentas úteis na otimização e redução de custos de pesquisa com variações na proporção de componentes em massas cerâmicas.

A substituição de feldspato por resíduo R2 em percentuais acima de 36% nestas formulações, inviabiliza a obtenção de isoladores elétricos cerâmicos.

## 5.2 Sugestões

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, apresentamos sugestões para outros trabalhos, com os seguintes temas:

- Estudo da aplicação da argila SL na obtenção de isoladores elétricos cerâmicos utilizando apenas feldspato como fundente.
- Estudo da aplicação da argila SL e resíduo R2 na obtenção porcelanato.
- Estudo de matérias primas quartzo, caulim e feldspato, da região sul da Bahia, na produção de isoladores elétricos cerâmicos e porcelanatos.
- Estudo das propriedades de reforço estrutural em cerâmicas, das fases mulita e wollastonita e suas temperaturas de formação.
- Estudar a influência do aumento do tempo de sinterização na formulação PM6R, nas suas propriedades.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**ABCERAM** – Associação Brasileira de Cerâmica. Informações Técnicas - Definição e Classificação. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/?area=4>>. Acesso em 21 mar 2014, 17:49:00.

**ABCERAM** – Associação Brasileira de Cerâmica. Informações Técnicas – Matérias primas naturais. Disponível em: <[www.abceram.org.br/site/?area=4&submenu=47](http://www.abceram.org.br/site/?area=4&submenu=47)>. Acesso em 06 jun 2014, 14:28:00.

**ABDI** - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. MDIC e ABDI preparam diagnóstico da cerâmica vermelha. Disponível em: <[http://www.abdi.com.br/Paginas/pesquisa\\_abdi.aspx?n=cerâmica](http://www.abdi.com.br/Paginas/pesquisa_abdi.aspx?n=cerâmica)>. Acesso em 18 mar 2014, 18:49:00

**ACCHAR**, Wilson. Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos. Natal. RN. Editora UFRN. 2010.

**ACCHAR**, Wilson. Materiais cerâmicos: caracterização e aplicações. Natal, RN. Editora UFRN. 2006.

**ALEXANDRE**, J. et al. Utilização de planejamento em rede Simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas. Brasil. Revista Cerâmica. Campos dos Goytacazes. RJ. v.47, nro. 53, p. Jul/ago/set 2001.

**ANUNCIÇÃO**, E. B B. Desenvolvimento de material cerâmico, a partir do aproveitamento de resíduos industriais cerâmicos, oriundos de corpos de fusíveis. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2013.

**BARBOSA**, A L R. Polarización en dieléctricos constante y resistencia dieléctricas. ITESCAM. Calkini, Campeche. México.

**BARROS Neto**, B. **SCARMINIO**, I, S. e **BRUNS**, R E. Como fazer experimentos. Campinas. SP. Editora UNICAMP. 2007.

**BIFFI**, G. O. grês porcelanato: Manual de fabricação e técnicas de emprego. Rio Claro. SP. Ed. Faenza Editrice do Brasil, 2002.

**BORBA**, C D G. et al. Estudo de matérias primas fundentes. Brasil. Revista Cerâmica Industrial Nro 1 (1). P. 34, mar/abr 1996. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>. Acesso em 26 jul 2014, 11:36:00.

**BRASIL**. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**BRITO**, Jorge F.. Produção de grés-porcelanato a partir de matérias primas do estado da Bahia. Programa Pos Graduação em Engenharia Mecânica UFRN. Natal, RN. 2009.

**CALADO**, V e **MONTGOMERY**, D C., Planejamento de Experimentos usando Estatística. Rio de Janeiro. RJ. E-Papers Serviços e Editoriais Ltda. 2003.

**CALLISTER** Jr, W D. Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução. Rio de Janeiro. LTC. RJ. 2008.

**CARTER**, C B e **NORTON**, M G. Ceramic materials science and engineering. New York, NY. Editora Springer. 2007.

**CASAGRANDE**, M C. at AL. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. Brasil. Revista Cerâmica Industrial Nro 13 (1/2). P. 34, jan/abr 2008.

**CBPM** Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. Catálogo de matérias primas cerâmicas da Bahia. 2ª Edição. Salvador, BA. 2006

**CBPM** Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. Edital de licitação argilas de Santa Luzia II concorrência 008/2002. Salvador, BA. 2002.

**CHATTERJEE** A., at Al. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados. Brasil. Revista Cerâmica Industrial. Nro 6 (5). set/out. 2001. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br>>. Acesso em 01 jul 2014, 10:05:00.

**CHINELATTO**, A L e **SOUZA**, D P F de. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I, II - Revisão da literatura. Univ Est Ponta Grossa e UFSCar. Ponta Grossa - São Carlos, SP. Revista Cerâmica, nro 50, p. 62-68 e 172-184, 2004.

**CORREIA** S. L., **HOTZA** D. e **SEGADÃES** A.M. Uso de Técnicas de Planejamento Experimental e Programação Não Linear para Otimização de Massas Cerâmicas Triaxiais. Rio de Janeiro. Revista Matéria, v.9, n.4, p. 271 – 279, 2004. Disponível em <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10604>>. Acesso em 17 out 2014, 08:27:00.

**DE NONI** Jr, at Al. Influence of composition on mechanical behavior of porcelain tile. Part I, II e III: Microstructural characterization and developed phases after firing. Philadelphia, PA, USA. Elsevier Journal, v.528, p.3330-3336, abr 2011.

**DIAS**, L F. **EGGERTH**, L, L.e **SAVAGE**, G, M. Solid waste management. UNEP IETC Osaka, Japan and CalRecovery, Inc. Concord, California. 2005.

**DULTRA**, Eduardo J V. Adição de subprodutos da cinza da casca de café (*coffea canephora*) em massa cerâmica para porcelanato. Tese doutorado. PPGCEM, UFRN. Natal, RN. 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**DULTRA**, Eduardo J V. Incorporação de cinzas da casca de café na produção de placas cerâmicas para revestimento. Dissertação mestrado. PPGEM, UFRN. Natal, RN. 2010

**GOMES**, Celso Figueiredo. Argilas – O que são e para que servem. Lisboa, Portugal. Editora Fundação Calouste Gulbenkian. 1986.

**JUNKES**, Janaína A. Formulação de produtos cerâmicos a partir de resíduos minerais usando o diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ . Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. SC. 2011.

**LUCENA**, Maurílio M. Efeito da introdução resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural. Dissertação mestrado. PPGEM UFRN. Natal RN 2007.

**MARCHI**, C, M, D. Cenário mundial dos resíduos sólidos e o comportamento corporativo brasileiro frente à logística reversa. Perspectivas em Gestão & Conhecimento, João Pessoa, v.1, n. 2, p. 118-135, jul./dez. 2011.

**MARQUES**, T. F. R. Pasta aluminosa para o fabrico de isoladores cerâmicos. Dissertação mestrado. Depto Materiais e Cerâmica Universidade de Aveiro. Aveiro. Portugal. 2013.

**MELO**, Maxymme M de. Formulação e caracterização de massas de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do rio grande do norte e com adição de chamote de telhas que servem. UFRN. Natal. 2006.

**MODESTO** at Al, Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais Cerâmica Industrial, nro 8 (4), p. 14-18. Jul/Ago, 2003.

**MOTTA**, F M, **ZANARDO** e **CABRAL** M JR. As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos. Cerâmica Industrial, nro 6 (2), p. 28-39. Mar/Abr, 2001.

**NAVAS**, M. G. M. D. Materiais Elétricos. Rio de Janeiro, RJ. Ed Unesa 2006.

**NORMA IEC 60672**. Ceramic and glass insulating materials. Partes 1, 2 e 3. 12<sup>a</sup> Ed. Geneva, Switzerland. 1999.

**ONODA Jr**, George Y. e **HENCH** Larry L.. Ceramic Processing Before Firing. New York. NY. Editora John Wiley & Sons, Inc. 1967.

**POLIAKOV**, Vladimir P. Introdução a Termodinâmica dos Materiais. Curitiba, PR. Editora UFPR. 2005.

**PROTÁSIO**, T. at al. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. Revista brasileira engenharia agrícola. ambiental. vol.16, n 11. Campina Grande, p.1252-1258. nov. 2012.

**RAHAMAN**, M. N. Ceramic Processing and Sintering 2nd ed., revised and extended. New York, NY. Marcel Dekker, Inc. 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**RIBEIRO, A L P M e ABRANTES J C C.** Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. Brasil. Revista Cerâmica Industrial. Nro 6 (2) mar/abril., p. 7-11, 2001.

**RICE, W. R.** Mechanical Properties of Ceramics and Composites. New York, NY. Marcel Dekker, Inc. 2005.

**RIELLA, H G. FRANJNDLICH E U de C e DURAZZO M.** Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. Florianópolis, SC. Cerâmica Industrial, p.34, mai/jun. 2002.

**SANTOS, Pécio de Souza.** Ciência e tecnologia de argilas Volume 1,2,3. São Paulo, SP. Editora Edgard Blucher. 1989.

**SCHMIDT, Walfredo.** Materiais elétricos, condutores e semicondutores. volume 1,2. São Paulo, SP Editora Edgard Blucher. 1979.

**SEGADÃES, A.M.** Diagrama de fases – teoria e aplicação em cerâmica. São Paulo. Edgard Blucher, 1987.

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

**SENAI-SC.** Relatórios de caracterização de materiais - Indústria Cerâmica Pérola Branca Ltda. Criciúma, SC. 2003

**SANTOS, P.S.** Ciência e tecnologia das argilas. vol.1. Ed., São Paulo. Edgard Blucher. 1989.

**SANTOS, P.S.** Ciência e tecnologia das argilas. vol. 2,3. Ed., São Paulo. Edgard Blucher. 1992.

**SILVA, Elialdo Chibério da.** Tese: Obtenção de uma porcelana dielétrica a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2010.

**SILVA, Angelus G. P. da.** Estrutura e Propriedades de Materiais Cerâmicos. Ed. Univ. Estadual Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, RJ, 2005.

**SILVA, Jaquelígia B.** Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. Brasil. Revista Cerâmica, nro 51, nov/dez, p.328, 2005.

**SWALIN, Richardson A.** Thermodynamics of Solids. New York. NY. Editora John Wiley & Sons, Inc. 1967.

**UNEP - United United Nations Environment Programme – Solid waste management.** Disponível em: <<http://www.unep.org/resourceefficiency/Policy/ResourceEfficientCities/FocusAreas/SolidWasteManagement>>. Acesso em 25 ago 2014, 15:54:00.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

**VLACK**, Lawrence H. Van. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. São Paulo, SP. Editora Edgard Blucher. 1979.

**ZAUBERAS, R. T.**, at Al Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. São Carlos. SP. Revista Cerâmica Nro 313 (v.50), mar, p.33-37, mar 2004.

## ANEXOS

## ANEXO I - Análise Química amostras argila de Santa Luzia Edital CBPM.

**Quadro 1- Análises Químicas e Cores de Queima de Amostras de Furos de Trado das Argilas Cauliníticas do Depósito de Betânia, Santa Luzia**

Furos	Amostra	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	P.F. %	Cor de Queima A 1.100 °C
1	JL-ASB-F-01A	63,8	21,9	1,9	0,51	< 0,01	1,4	0,95	0,03	8,67	Bege Claro
	JL-ASB-F-01C	74,1	13,5	1,9	0,43	0,01	1,6	0,86	0,03	5,84	Bege Claro
	JL-ASB-F-01D	70,6	14,9	5,1	0,54	< 0,01	1,5	0,98	0,03	6,39	
2	JL-ASB-F-02A	71,1	17,3	2,0	0,51	< 0,01	1,5	0,94	0,03	6,51	Bege Claro
	JL-ASB-F-02B	74,2	13,8	2,7	0,41	0,02	1,6	0,85	0,03	5,71	Amarelo Claro
	JL-ASB-F-02C	74,2	13,0	4,1	0,5	0,02	1,5	0,85	0,03	5,67	Bege
3	JL-ASB-F-03A	70,5	17,5	2,3	0,46	< 0,01	1,5	0,95	0,03	5,66	Bege Claro
	JL-ASB-F-03B	76,4	13,9	2,0	0,3	0,01	1,6	0,43	0,02	5,23	Bege Claro
	JL-ASB-F-03C	74,0	14,4	2,8	0,4	< 0,01	1,8	0,93	0,03	5,37	Bege
4	JL-ASB-F-80A	49,0	33,0	4,1	< 0,10	0,02	1,2	0,13	0,01	12,64	Bege Claro
	JL-ASB-F-80B	47,8	32,6	4,5	0,15	0,04	1,2	0,10	0,01	12,57	Bege Claro
	JL-ASB-F-80C	47,7	32,9	4,1	0,1	0,01	1,1	0,01	0,13	12,76	
5	JL-ASB-F-81A	62,0	16,3	10,7	0,54	0,04	1,4	0,03	0,85	6,90	
	JL-ASB-F-81B	65,2	17,3	6,2	0,66	0,06	1,4	0,03	1,30	6,58	
	JL-ASB-F-81C	53,9	8,3	3,1	1	15,10	1,0	0,02	0,47	15,74	
6	JL-ASB-F-82A	65,3	16,7	7,7	0,65	0,17	1,4	0,03	0,85	6,92	
	JL-ASB-F-82B	33,9	8,5	2,2	1,8	26,50	0,72	0,02	0,52	24,98	
	JL-ASB-F-82C	47,8	10,0	4,4	4,3	13,40	0,96	0,03	0,56	18,50	
7	JL-ASB-F-83A	66,5	12,8	6,7	1,2	1,90	1,5	0,03	0,57	7,54	Vermelho Claro
	JL-ASB-F-83B	54,8	12,8	2,9	0,76	10,80	1,1	0,03	0,77	13,39	
8	JL-ASB-F-84A	59,6	18,5	9,6	0,65	0,31	1,3	0,03	1,00	8,19	
	JL-ASB-F-84B	29,6	8,0	6,3	0,9	27,20	0,63	0,02	0,46	25,94	
	JL-ASB-F-84C	71,7	10,2	6,8	0,53	2,50	1,4	0,02	0,54	6,49	
9	JL-ASB-F-85A	66,6	18,3	4,4	0,6	0,28	1,5	0,03	0,71	6,93	
	JL-ASB-F-85B	42,0	9,1	3,2	1,5	20,60	0,9	0,02	0,50	20,94	
	JL-ASB-F-85C	71,0	12,7	7,2	0,59	0,52	1,5	0,03	0,55	5,67	
10	JL-ASB-F-86A	72,3	13,1	5,6	0,4	0,11	1,6	0,02	0,49	5,29	
	JL-ASB-F-86B	68,1	15,5	5,7	0,63	0,21	1,5	0,03	0,86	6,04	
	JL-ASB-F-86C	71,8	11,5	7,7	0,49	0,32	1,5	0,02	0,49	5,37	
11	JL-ASB-F-87A	62,5	19,2	5,7	0,75	0,10	1,3	0,03	1,30	7,64	Alaranjado
	JL-ASB-F-87B	73,4	11,7	5,5	0,5	0,16	1,6	0,03	0,75	5,07	
	JL-ASB-F-87C	78,0	9,6	3,6	0,41	0,13	2,1	0,02	0,62	3,91	
12	JL-ASB-F-88A	80,3	10,7	1,8	0,3	0,03	1,5	0,02	0,39	4,06	
	JL-ASB-F-88B	70,6	15,7	3,2	0,54	0,13	1,4	0,03	0,91	7,10	
	JL-ASB-F-88C	66,7	18,8	3,4	0,66	0,08	1,5	0,03	1,30	7,08	
13	JL-ASB-F-89A	69,9	17,4	2,0	0,42	0,05	1,5	0,03	0,78	6,72	Bege Claro
	JL-ASB-F-89B	72,5	13,0	3,9	0,41	0,09	1,7	0,02	0,72	5,88	Bege
14	JL-ASB-F-90A	73,0	14,5	2,0	0,42	0,04	1,5	0,02	0,78	6,45	Bege Claro
	JL-ASB-F-90B	75,2	13,1	2,9	0,39	0,06	1,7	0,02	0,75	5,32	Bege Claro
15	JL-ASB-F-91A	74,1	12,5	2,2	0,42	0,03	1,5	0,02	0,74	6,84	
16	JL-ASB-F-92	77,0	12,1	2,1	0,42	0,12	1,8	0,03	0,70	4,82	
17	JL-ASB-F-93A	67,6	16,8	2,5	0,52	0,32	1,5	0,03	0,99	6,43	
18	JL-ASB-F-94	65,2	19,8	2,2	0,48	0,01	1,4	0,03	0,90	8,55	
19	JL-ASB-F-95A	69,8	15,5	5,5	0,33	0,005	1,4	0,02	0,48	6,10	
	JL-ASB-F-95B	68,7	14,8	7,6	0,42	0,03	1,4	0,03	0,79	5,81	
20	JL-ASB-F-96A	71,8	14,7	4,4	0,44	0,05	1,6	0,03	0,91	5,42	
	JL-ASB-F-96B	69,0	14,6	8,0	0,49	0,02	1,5	0,03	0,93	5,76	
21	JL-ASB-F-97A	75,3	12,4	3,6	0,36	0,02	1,6	0,03	0,68	4,58	*
	JL-ASB-F-97B	70,5	13,9	7,9	0,29	0,04	1,6	0,02	0,59	5,68	
22	JL-ASB-F-99A	61,3	20,5	5,6	0,52	0,02	1,5	0,03	0,81	8,41	
	JL-ASB-F-99B	70,6	16,2	3,0	0,47	0,02	1,5	0,03	0,89	6,17	

## ANEXOS

## Continuação do Quadro 1

Furos	Amostra	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	P.F. %	Cor de Queima A 1.100 °C
23	JL-ASB-F-100A	66,7	19,4	2,2	0,61	0,37	1,5	0,03	0,89	7,78	
24	VM-ASB-F-24A	77,3	13,7	1,7	0,42	0,04	1,6	0,03	0,87	4,60	Amarelo Claro
	VM-ASB-F-24B	76,1	12,7	2,0	0,42	0,06	1,4	0,03	0,82	5,10	Amarelo Claro
	VM-ASB-F-24C	80,7	10,8	1,8	0,41	0,11	1,5	0,03	0,55	3,92	Amarelo Claro
	VM-ASB-F-24D	72,5	13,7	4,5	0,66	0,22	1,5	0,04	1,00	5,24	Alaranjado
25	VM-ASB-F-25	77,1	13,2	1,4	0,35	0,02	1,6	0,03	0,69	4,96	
26	VM-ASB-F-38A	55,3	28,2	2,7	0,51	0,02	1,6	0,03	0,93	9,93	
	VM-ASB-F-38B	77,6	13,1	1,9	0,31	0,04	1,5	0,02	0,73	4,68	
	VM-ASB-F-38C	67,7	16,5	6,8	0,45	0,03	1,6	0,02	0,52	6,29	
27	VM-ASB-F-39A	77,1	13,4	1,9	0,31	0,05	1,6	0,02	0,42	4,98	Bege Claro
	VM-ASB-F-39B	65,2	21	2,8	0,57	0,04	1,5	0,03	1,20	7,68	Bege Escuro
28	VM-ASB-F-41A	71,9	15,9	1,0	0,15	0,52	0,04	3,30	7,10	0,02	
	VM-ASB-F-41B	87,6	7,2	1,2	0,12	0,04	0,95	0,03	0,17	2,71	
29	VM-ASB-F-42A	60,3	23,7	2,4	0,59	0,01	1,6	0,03	1,40	9,01	
30	VM-ASB-F-43A	72,1	17,2	2,0	0,36	0,02	1,5	0,03	0,54	6,21	
31	VM-ASB-F-45A	73,9	15,6	2,6	0,33	0,02	1,6	0,02	0,44	5,99	Rosa Claro
	VM-ASB-F-45B	71,4	14,0	5,3	0,54	0,08	1,4	0,03	0,89	5,52	Alaranjado
32	VM-ASB-F-46A	67,9	19,2	2,1	0,5	0,02	1,4	0,03	0,97	7,04	Bege Claro
	VM-ASB-F-46B	71,2	14,8	4,8	0,51	0,02	1,6	0,03	1,20	5,73	Alaranjado
33	VM-ASB-F-48A	76,3	13,4	2,2	0,47	0,19	1,7	0,02	0,68	5,02	Bege Claro
	VM-ASB-F-48B	66,9	16,3	7,8	0,5	0,12	1,5	0,02	0,67	6,76	
34	VM-ASB-F-49	57,6	20,3	10,3	0,33	0,01	2,4	0,02	0,62	8,24	
35	VM-ASB-F-50	39,3	27,2	19,1	0,31	0,11	2,5	0,03	0,51	11,04	
36	VM-ASB-F-52B	67,8	14,9	8,5	0,61	0,11	1,4	0,03	0,69	6,07	Alaranjado
37	VM-ASB-56	72,7	16,4	1,8	0,57	0,02	1,5	0,04	1,10	5,84	

**Quadro 2 - Análises Químicas e Cores de Queima de Amostras de Afloramentos das Argilas Caulínicas do Depósito de Betânia, Santa Luzia**

Amostra	Coord. X	Coord. Y	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	MgO %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	P.F. %	Cor de Queima a 1.100 °C
VM-R-02	473049	8291041	60,3	24,8	2,2	0,28	0,010	1,3	0,02	0,45	10,46	Bege Claro
VM-R-03	472820	8291675	65,4	21,2	2,2	0,51	0,005	1,4	0,03	0,81	7,97	Bege Claro
VM-R-04	470466	8292948	53,1	31,2	3,5	0,26	0,005	1,6	0,01	0,42	11,48	Bege Claro
VM-R-05	470351	8292916	58,1	22,0	4,4	2,10	0,005	1,2	0,05	6,2	5,77	-

## 6. CONCLUSÕES

A parte do depósito de argila de Betânia ora licitada mede 76,90 hectares e equivale a 10,64% da superfície da área de pesquisa referida no processo DNPM 871.019/00, de titularidade da CBPM (Figuras 2 e 3). Este segmento de área comporta 48,857% da reserva medida do depósito, o que equivale a **4,49 milhões de toneladas** de argila caulínica. É importante destacar que as reservas desta parte do depósito, que é o objeto da **Concorrência nº 008/2002**, poderão ser facilmente ampliadas com a realização de trabalhos complementares de pesquisa. Além disso, seus materiais argilosos possuem características químicas e físicas que possibilitam um amplo leque de utilizações industriais, além da cerâmica estrutural.

## ANEXOS

## ANEXO II - Caracterização Física SENAI SC - Amostra F 37 A



Sistema Federação das Indústrias  
do Estado de Santa Catarina

# SENAI<sup>sc</sup>

CRICIÚMA/CTCmat

AMOSTRA:	JC - PB - F 37 A	PÁG. Nº:	1 de 1
EMPRESA:	Indústria Cerâmica Pérola Branca Ltda	FORMA:	In natura
RELATÓRIO Nº:	2003d042	SOLICITAÇÃO Nº	2003/0082
		DATA:	13/02/03

## RELATÓRIO DE ENSAIOS CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE MATÉRIAS-PRIMAS

Amostra recebida em: 23/01/03

Finalizada em: 13/02/03

Ensaio Realizados Segundo PR-CC-090, 94.

### RESULTADOS:

Resíduo Bruto # 250 mesh (Método: Peneiramento / PR-CC- 90)	2,9 %
Resistência à Flexão Seco (Método: Flexão 3 pontos / PR-CC-085)	4,8 N/mm <sup>2</sup>
Resistência à Flexão Queimado (Método: Flexão 3 pontos / PR-CC-085)	12,3 N/mm <sup>2</sup>
Retração de Secagem (Método: Dimensional / PR-CC-089)	7,2 %
Retração de Queima (Método: Dimensional / PR-CC-089)	0,8 %
Absorção de Água (Método: Fervura / PR-CC-078)	20,4 %
Cor de Queima (Método: Análise visual / PR-CC-079)	Branco

### Parâmetros de ensaio:

Conformação por Extrusão à vácuo;  
Umidade de Extrusão: 25,2 %;

Temperatura de Queima: 900 °C;  
Patamar de Queima: 180 minutos.

*Aurea S Wessling Werncke*  
Aurea Stela Wessling Werncke,  
CRQ/SC 13400213  
Facilitadora - LDCM

### CLÁUSULAS DE RESPONSABILIDADE

- \*Os resultados obtidos referem-se somente ao material submetido ao ensaio.
- \*Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante nossa própria supervisão. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- \*A reprodução deste relatório só está autorizada em sua forma integral. A reprodução parcial só é permitida com a autorização expressa do CTC.
- \*O CTC não se torna responsável pelo uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a dar aos dados ou indicações contidas no presente relatório, em prejuízo ou benefício das marcas comerciais que o solicitante tenha podido citar como identificação das amostras submetidas a estudo.
- \*O CTC poderá incluir em seus relatórios, análises, resultados, etc., qualquer outra avaliação que julgue necessária, ainda que esta não houvesse sido expressamente solicitada.
- \*O CTC garante a confiabilidade dos resultados contidos no presente relatório de ensaio.
- \*A identificação do material analisado é responsabilidade do solicitante.
- \*Os resultados que são obtidos através de cálculos matemáticos são apresentados com valores arredondados.
- \*O cliente possui um prazo de 45 dias, a partir da data de emissão do relatório, para contestar os resultados contidos neste. Somente será aceito a contestação se a quantidade de amostra entregue, quando da solicitação respeitar a quantidade mínima prevista no Mix de serviços para cada ensaio.

SENAI<sup>sc</sup>/CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais  
Rua General Lauro Sodré, 300 - Bairro Comercial - Cx. Postal 3247 - CEP 88802-330 - Criciúma - SC  
Fone: (48) 431.7100 - Fax: (48) 433.0052 - ctc@ctc.org.br - www.ctc.org.br

## ANEXOS

## ANEXO III - Análise Química FRX SENAI SC - Amostra F 37 A



Sistema Federação das Indústrias  
do Estado de Santa Catarina

# SENAI<sub>sc</sub>

CRICIÚMA/CTCmat

RELATÓRIO Nº: 03B0107 DATA: 30/01/2003 PÁGINA Nº: 1 de 1  
 AMOSTRA: JC - PB - F 37a FORMA: In Natura  
 EMPRESA: Industria Cerâmica Perola Branca LTDA SOLICITAÇÃO Nº: 0082/2003

## RELATÓRIO DE ENSAIO - ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

AMOSTRA RECEBIDA EM: 23/01/2003

ENSAIO REALIZADO SEGUNDO PR-CC-115

FINALIZADO EM: 30/01/2003

### RESULTADOS :

COMPOSTOS :	% em massa	COMPOSTOS :	% em massa	COMPOSTOS :	% em massa
SiO <sub>2</sub>	63,98	Na <sub>2</sub> O	0,17	MgO	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,31	K <sub>2</sub> O	1,28	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,95	MnO	0,01	Perda ao Fogo	8,46
CaO	0,03	TiO <sub>2</sub>	1,51		

#### Cláusulas de Responsabilidade

- A identificação do material a ser analisado é responsabilidade do solicitante.
- O CTC não se torna responsável em nenhum caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer dos resultados, cuja reprodução parcial sem autorização expressa do CTC, está totalmente proibida.
- Os resultados obtidos somente se referem ao material submetido ao ensaio.
- Não se admite qualquer responsabilidade referente à exatidão da amostragem, a menos que esta tenha sido efetuada mediante supervisão do CTC. Salvo menção expressa, as amostras foram livremente selecionadas pelo solicitante.
- O CTC não se torna responsável pelo uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a dar aos dados ou indicações contidas no presente relatório, em prejuízo ou benefício das marcas comerciais que o solicitante tenha podido citar como identificação das amostras submetidas ao estudo.
- O CTC poderá incluir em seus relatórios, análises, resultados, etc., qualquer outra avaliação que julgue necessária, ainda que não houvesse sido expressamente solicitada.
- Os resultados que são obtidos através de cálculos matemáticos são apresentados com valores arredondados.
- O cliente possui um prazo máximo de 45 dias, a partir da data de emissão do relatório, para contestar os resultados contidos neste. Somente será aceita a contestação se a quantidade da amostra entregue, quando da solicitação respeitar a quantidade mínima para cada ensaio, prevista no Mix de Serviços.

*Aurea Stela Wessling Werncke*  
Aurea Stela Wessling Werncke,

CRQ/SC 13400213  
Facilitadora - LDCM

SENAI<sub>sc</sub>/CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais  
Rua General Lauro Sodré, 300 - Bairro Comercial - Cx. Postal 3247 - CEP 88802-330 - Criciúma - SC  
Fone: (48) 431.7100 - Fax: (48) 433.0052 - ctc@ctc.org.br - www.ctc.org.br

**ANEXO IV - Tratamento da cinza da casca de café ( DULTRA, 2013, p.50 e 51.)**

O tratamento consistiu em adicionar água destilada à cinza 'in natura' na proporção 3:1 (água e cinza), em massa. Foram utilizadas 500 g de cinza e após a mistura com água destilada, parte da matéria carbonizada migrou para a superfície da mistura e foi retirada com o auxílio de peneiras. Após a retirada desse excesso de matéria carbonizada a mistura foi agitada e colocada para decantação, por 3 horas. Após o tempo de decantação, na parte superior permaneceu um líquido de coloração amarelada e na parte inferior as partículas da cinza. A parte líquida foi coletada e o procedimento, com o material restante, foi repetido por mais 2 vezes. Em seguida, toda a solução líquida de coloração amarelada foi transferida para outro recipiente, onde passou por filtração, em filtro de papel, para eliminação de impurezas. A solução, após filtração, então, seguiu para secagem em estufa até que toda a água fosse eliminada. Após esse procedimento restou no recipiente 148 g, ou seja 29,6%, aproximadamente, de um material particulado de cor branca que, doravante, para efeitos deste trabalho, será chamado de Resíduo 1 (R1). O material sólido, de cor acinzentada que restou da decantação, foi seco em estufa e obteve massa igual a 308 g, ou seja, 61,6 %, aproximadamente, e, doravante, será chamado de Resíduo 2 (R2). Na Figura 3.12 são mostrados os resíduos R1 e R2.

Figura 3.12 – Resíduo R1 e resíduo R2.

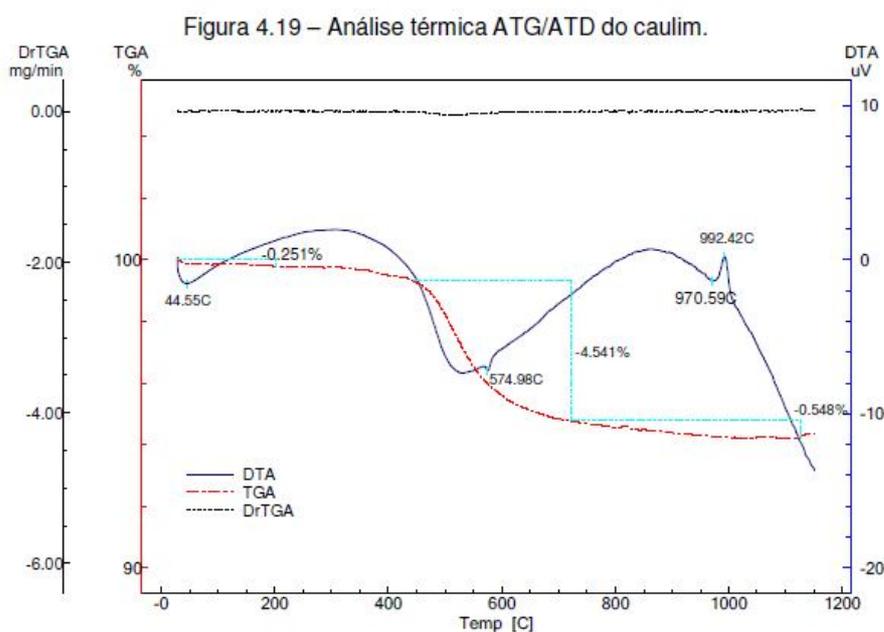


Fonte : Dultra, 2013, p.50 e 51.

## ANEXO V - Análises térmicas ATG, ATD e drTG (DULTRA, 2013)

### Anexo V – a) CAULIM

Na Figura 4.19 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do caulim. É fácil perceber a similaridade entre as análises térmicas da argila e do caulim. Esse comportamento similar ratifica os resultados da composição química e mineralógica dos dois materiais. O pico endotérmico em 574,98 °C é devido à transformação alotrópica do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ . Esta transformação foi mais perceptível no caulim, em relação à argila, devido à maior quantidade de quartzo presente na amostra de caulim.

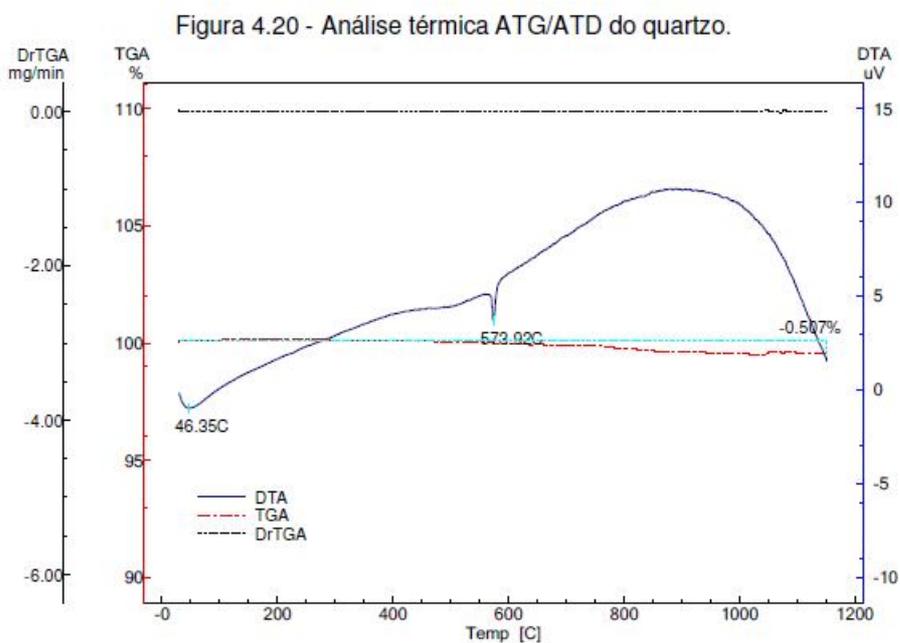


O pico a 992,42 °C na curva ATD refere-se à formação do espinélio Si-Al e está mais evidente no caulim devido à maior quantidade de caulinita presente no caulim em relação à argila.

Fonte: Dultra, p.70 e 71, 2013.

**Anexo V – b) QUARTZO**

Na Figura 4.20 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do quartzo.



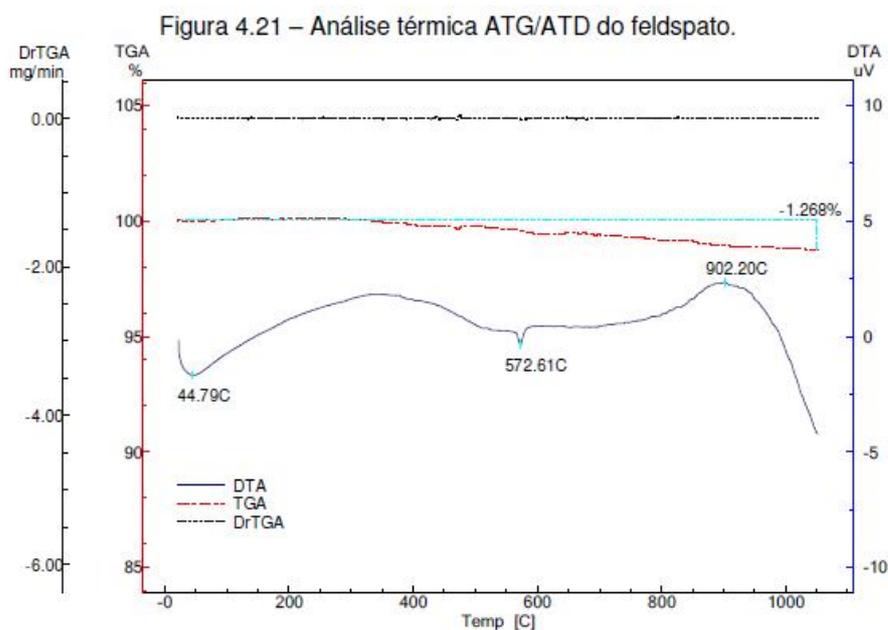
É possível verificar a excelente estabilidade térmica do quartzo em relação à perda de massa durante o aquecimento. Também pode ser verificada, com bastante clareza, a transformação alotrópica do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ .

Fonte: Dultra, p.71 e 72, 2013.

**Anexo V – c) FELDSPATO**

Na Figura 4.21 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do feldspato.

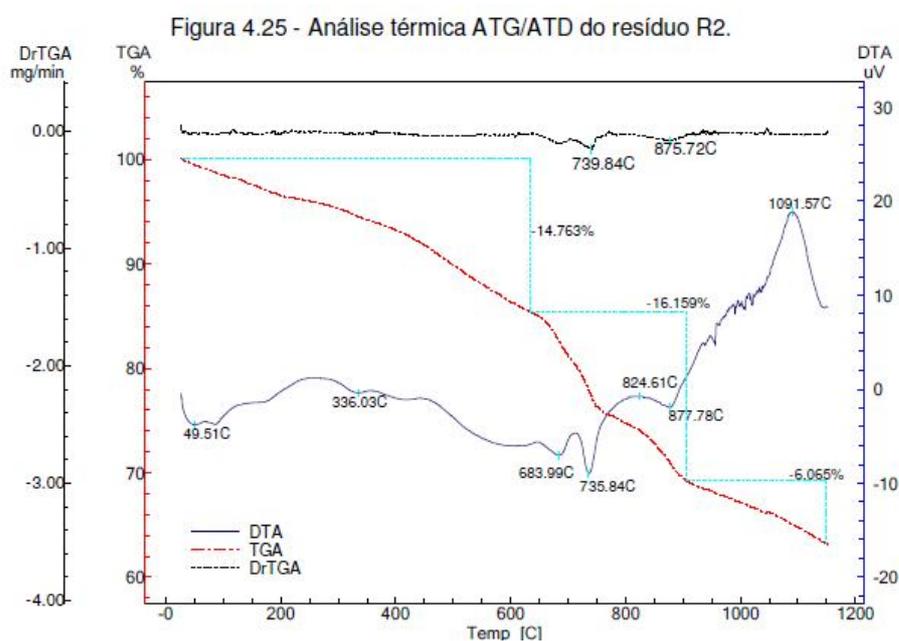
A temperatura máxima da análise térmica do feldspato foi de 1050°C devido à possibilidade de fusão do material e, conseqüentemente, perda do cadinho. No geral, o material apresentou comportamento estável em relação à perda de massa até o final do ensaio com uma variação pouco maior que 1,2%. O pico endotérmico em 572,61 °C é devido à transformação alotrópica do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ , ratificando a presença de quartzo na amostra conforme visto no difratograma de raios X mostrado na Figura 4.13.



Fonte: Dultra, p. 72, 2013.

### Anexo V – d) RESÍDUO R2

Na Figura 4.25 é mostrado o gráfico com as curvas ATG, DrTG e ATD do resíduo R2. A perda de massa, juntamente com os picos endotérmicos logo no início do aquecimento, até 200 °C, são referentes à perda de água adsorvida e água zeolítica. A perda de massa até 600 °C pode estar associada à matéria orgânica contida na amostra.



O aumento da taxa de perda de massa observado na faixa entre 600 e 750 °C, com pico a 739.84 °C na curva DrTG está relacionado, principalmente, à decomposição do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), pois segundo WINBO et al., 1998, o valor experimental da temperatura em que ocorre a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  é de 697 °C à pressão atmosférica. O pico endotérmico na curva ATD (735,84 °C) ratifica o efeito de uma decomposição. Na faixa entre 800 e 900 °C é observado ligeiro aumento da taxa de perda de massa. Nessa faixa de temperatura a fairchildite entra em processo de decomposição com formação de fase líquida mais calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) residual (NAVROTSKY et al., 1997; WINBO et al., 1998).

Fonte: Dultra, p.75 e 76, 2013.