

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M

*Avaliação de simulações termodinâmicas químicas para formulações de
cerâmicas triaxiais e do uso de resíduo de vidro como fundente*

Lindsay Iara Pegoraro Baccarin

Tese para obtenção do título Doutora em Engenharia

Porto Alegre, 2022.

Lindsay Iara Pegoraro Baccarin

Mestre em Engenharia Infraestrutura e Meio Ambiente

Avaliação de simulações termodinâmicas químicas para formulações de cerâmicas triaxiais e do uso de resíduo de vidro como fundente

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Coorientador: Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre, 2022.

CIP - Catalogação na Publicação

Baccarin, Lindsay Iara Pegoraro

Avaliação de simulações termodinâmicas químicas para formulações de cerâmicas triaxiais e do uso de resíduo de vidro como fundente / Lindsay Iara Pegoraro Baccarin. -- 2022.

177 f.

Orientador: Saulo Roca Bragança.

Coorientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Cerâmicas triaxiais . 2. Simulações termodinâmicas . I. Bragança, Saulo Roca, orient. II. Bielefeldt, Wagner Viana, coorient. III. Título.

Lindsay Iara Pegoraro Baccarin

Avaliação de simulações termodinâmicas químicas para formulações de cerâmicas triaxiais e do uso de resíduo de vidro como fundente

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais, sendo aprovada em sua forma final pelo orientador, coorientador e membros da Comissão Examinadora.

Aprovada em 29 de julho de 2022.

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança
PPGE3M/UFRGS – Orientador

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt
PPGE3M/UFRGS – Coorientador

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider
PPGE3M/UFRGS – Comissão Examinadora

Dr. Helio Costet de Mascheville Lengler
Eliane – S.A – Comissão Examinadora

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug
UFC – Comissão Examinadora

Porto Alegre, 2022.

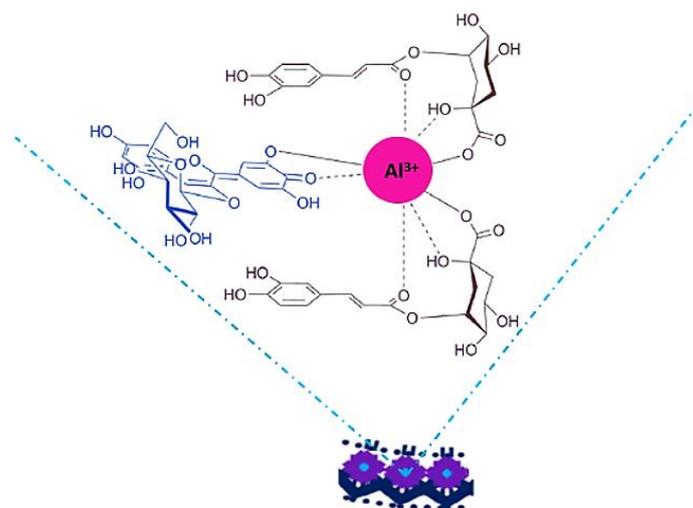
AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Saulo Roca Bragança e ao meu coorientador Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos compartilhados, apontamentos e contribuições relevantes de melhoria do presente estudo.

Ao pesquisador Guixuan Wu pelas informações e auxílio na geração dos dados da viscosidade e por gentilmente ter cedido seu modelo de cálculo como parâmetro comparativo.

Aos colegas Rodolfo Arnaldo Montecinos de Almeida e Vinicius Cardoso da Rocha do LaSid – Laboratório de Siderurgia da UFRGS – pelo auxílio inicial na geração dos dados simulados e pelo compartilhamento de informações.

Ao meu esposo Sidnei pela compreensão e paciência durante o tempo dedicado ao desenvolvimento desta pesquisa.



Fonte: Adaptado de Freitas (2019, p.04)

RESUMO

As complexas reações químicas que ocorrem entre as matérias-primas, durante o processo de queima das cerâmicas triaxiais, ainda não são plenamente compreendidas, não existindo uma ferramenta que possa simular com precisão suas propriedades. Um melhor entendimento sobre as alterações microestruturais em corpos cerâmicos, durante o processo de queima, seria muito útil à seleção de matérias-primas e definição dos parâmetros de processo. Utilizando o software FactSage, o presente trabalho fornece o estudo de simulações termodinâmicas químicas para interações entre os óxidos de formulações da cerâmica tradicional e suas matérias-primas, incluindo-se o uso de resíduo. A análise inicial comparou as fases cristalinas previstas nas matérias-primas com as análises mineralógicas. Posteriormente, foram analisadas as fases cristalinas e a quantidade de fase vítrea de uma formulação triaxial e da substituição integral da matéria-prima fundente por resíduo de vidro sodo-cálcico; os resultados foram comparados com dados experimentais e dados da literatura. O software apresentou resultados coerentes, conseguindo indicar a presença das principais fases nas matérias-primas. As fases secundárias previstas e as reais nem sempre coincidiram nas análises individuais das matérias-primas. As fases na queima foram indicadas de forma correta, tridimita (fase estável acima de 870 °C), mulita, fase vítrea e anortita (quando utilizado resíduo de vidro), porém em quantidades diferentes aos dados experimentais da relação com a temperatura de queima real. O modelo FactSage foi utilizado no cálculo da viscosidade dos diferentes sistemas de cerâmicas triaxiais e de cerâmicas com resíduo de vidro sodo-cálcico (embalagens/vasilhames e vidros planos); prevendo menores valores para a viscosidade de massas fundidas sódicas e valores mais elevados para a viscosidade de massas fundidas potássicas de grês porcelânico. Menores valores de viscosidade foram previstos, no intervalo térmico de 1200-1420 °C com o uso do banco de dados *Glasses*, na cerâmica com resíduo de vidro em relação aos valores da cerâmica tradicional.

Palavras-chave: cerâmicas triaxiais, queima, fase vítrea, viscosidade, simulações termodinâmicas.

ABSTRACT

The complex chemical reactions that occur between raw materials, during the firing process of triaxial ceramics, are still not fully understood, and there is no tool that can accurately simulate their properties. A better understanding of the microstructural changes in ceramic bodies during the firing process would be very useful for the selection of raw materials and definition of process parameters. Using the FactSage software, this work provides the study of chemical thermodynamic simulations for interactions of the oxides of traditional ceramic formulations and their raw materials, including the use of residue. The initial analysis compared the predicted crystalline phases in the raw materials with the mineralogical analyses. Subsequently, were analyzed the crystalline phases and the amount of vitreous phase of the triaxial formulation and the integral replacement of the fluxing raw material by soda-lime glass residue; the results were compared with experimental data and literature data. The software presented coherent results, being able to indicate the presence of the main phases in the raw materials. The predicted and actual secondary phases did not always coincide in the individual analysis of the raw materials. The firing phases were correctly indicated, tridymite (stable phase above 870 °C), mullite, vitreous phase and anorthite (when using glass residue), but in different amounts to the experimental data in relation to the actual firing temperature. The FactSage model was used to calculate the melt viscosity of different systems of triaxial ceramics and ceramics with soda-lime glass residue (container and float); predicting lower values for the viscosity of sodic melts and higher values for the viscosity of potassic melts in the porcelain stoneware. Lower viscosity values were predicted, in the thermal range of 1200-1420 °C with the use of the Glasses database, in ceramic with glass residue in relation to the values of traditional ceramic.

Keywords: triaxial ceramics, firing, vitreous phase, viscosity, thermodynamic simulations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama ternário clássico da composição de porcelanas.	22
Figura 2: Transformações displacivas e transformações reconstitutivas entre as fases polimórficas da sílica.....	26
Figura 3: Projeção da camada estrutural da caulinita vista de topo do estrato complexo $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ em (001).	29
Figura 4: Vista lateral da estrutura da caulinita, estrato complexo $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, projeção de empilhamento das camadas nas direções x e y respectivamente.	29
Figura 5: Sequência ilustrativa da formação da estrutura da caulinita. a) gibbsita; b) sílica; c) processo de montagem da estrutura idealizada e d) estrutura final da caulinita.	30
Figura 6: Estrutura tridimensional das camadas da caulinita interconectadas por ligações de hidrogênio.	31
Figura 7: Sequência ilustrativa do empilhamento do grupo da caulinita; a) Caulinita, b) Diquita e c) Nacrita.	32
Figura 8: Diagrama ternário do sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; subdivisões da classe dos feldspatos a partir da composição química.	35
Figura 9: Estruturas calculadas para feldspatos alcalinos contendo diferentes razões de $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$	36
Figura 10: Matérias-primas e processos de fabricação utilizados nos principais setores cerâmicos.....	38
Figura 11: Fabricação de porcelana elétrica pelo processo úmido da Westinghouse. ...	39
Figura 12: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por extrusão.....	39
Figura 13: Fluxograma do processo de moldagem por estampagem.	39
Figura 14: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por colagem.....	40
Figura 15: Movimentos atômicos por mecanismo de vazios (a) e por mecanismo intersticial (b).....	41
Figura 16: Etapas do processo de sinterização no estado sólido.	42
Figura 17: Diagrama binário do sistema leucita-sílica.	43
Figura 18: Diagrama genérico de um sistema binário.....	43
Figura 19: Alumina atuando como espécie formadora de rede em sistemas ternários SiO_2 - Al_2O_3 - $\text{MO/R}_2\text{O}$	47
Figura 20: Diagrama de fases do sistema Leucita - SiO_2	48

Figura 21: Diagrama ternário sistemas $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (a) e $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (b)....	49
Figura 22: Diagrama de fases para o sistema nefelina-carnegieíta-albita.	50
Figura 23: Evolução microestrutural e fases formadas em uma cerâmica triaxial.....	53
Figura 24: Acesso de entrada para as quatro categorias de módulos - informações, base de dados, cálculos e manipulação de dados.....	57
Figura 25: Entrada de dados a partir dos óxidos representativos de um sistema ternário simples.....	58
Figura 26: Configurações de seleção e/ou restrições das propriedades.....	58
Figura 27: Relatório de apresentação do detalhamento de cálculo para um sistema simples de óxidos representativos.....	59
Figura 28: Curva viscosidade para vidros sodo-cálcicos.....	61
Figura 29: Fluxograma - síntese metodológica.	71
Figura 30: Etapas para o cálculo teórico da viscosidade de líquidos na função <i>Viscosity</i>	75
Figura 31: Difractometria do caulim, amostra natural, glicolada e calcinada.....	82
Figura 32: Evolução das fases durante as transições sólido-líquido - sistema da porcelana tradicional.	87
Figura 33: Localização das fases feldspato no diagrama ternário $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8$	99
Figura 34: a) Intervalo térmico de fusão do feldspato - sistemas IFO1-IFO5; b) Percentual inicial das fases feldspato.	100
Figura 35: Percentual das matérias-primas na fase líquida inicial.	101
Figura 36: Mulita no equilíbrio – Porcelana tradicional e Porcelana com vidro.....	105
Figura 37: Fase líquida no equilíbrio – Porcelana tradicional e Porcelana com 25% de resíduo de vidro.	106
Figura 38: Viscosidade da fase líquida e viscosidade efetiva (η_{Eff}) da Porcelana tradicional e da porcelana com vidro - FactSage (<i>Melts</i>).	110
Figura 39: Viscosidade da fase líquida e viscosidade efetiva (η_{Eff}) da porcelana tradicional e da porcelana com vidro - FactSage (<i>Glasses</i>).....	110
Figura 40: Curva de gresificação, absorção de água (abs) e retração linear (Retr.) da porcelana tradicional (tradic.) e da porcelana com vidro (pó vd).....	111
Figura 41: Viscosidade sistemas IFO1-IFO5 – <i>Melts</i>	113
Figura 42: Viscosidade sistemas IFO1-IFO5 – <i>Glasses</i>	113
Figura 43: Viscosidade modelo Wu – sistemas IFO1-IFO5.	115

Figura 44: Viscosidade de sistemas sódicos (Na, NaB), predominantemente sódicos (AT, ATP), misto (NaK) e potássicos (K e KB) de grês porcelânico.	117
Figura 45: Viscosidade sistemas sódicos (Na, NaB), potássicos (K e KB) e misto (NaK) de grês porcelânico; a) Intervalo térmico de 1100-1200 °C e b) Permanência na isoterma de 1200 °C.	118
Figura 46: Viscosidade sistemas de porcelana técnica; porcelana de alumina (S1-S4) e porcelana de sílica (S5-S7).	119
Figura 47: Viscosidade sistemas de cerâmica sanitária.	120
Figura 48: Viscosidade sistema V0 (padrão) – grês porcelânico.	121
Figura 49: Viscosidade sistema VC5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodo-cálcico.	122
Figura 50: Viscosidade sistema VC10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodo-cálcico.	122
Figura 51: Viscosidade sistema VF5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodo-cálcico.	123
Figura 52: Viscosidade sistema VF10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodo-cálcico.	123
Figura 53: Viscosidade sistema R0 (padrão) – grês porcelânico.	124
Figura 54: Viscosidade sistema RC5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodo-cálcico.	124
Figura 55: Viscosidade sistema RC10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodo-cálcico.	125
Figura 56: Viscosidade sistema RF5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodo-cálcico.	125
Figura 57: Viscosidade sistema RF10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodo-cálcico.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formas de expressar o percentual de componentes numa formulação.....	24
Tabela 2: Composição de vários tipos de porcelanas.....	24
Tabela 3: Principais fases polimórficas da sílica.....	25
Tabela 4: Dimensões dos sistemas cristalinos e ordenamento dos estratos dos principais minerais polimórficos do grupo da caulinita.....	31
Tabela 5: Composição (% peso) de três feldspatos: sódico, potássico e cálcico.....	37
Tabela 6: Fases de uma porcelana queimada em diversas temperaturas.....	51
Tabela 7: Fases de uma porcelana triaxial tradicional.....	52
Tabela 8: Fases de uma porcelana com a substituição total da matéria-prima feldspato por resíduo de vidro sodo-cálcico.....	52
Tabela 9: Pontos críticos da viscosidade de vidros.....	60
Tabela 10: Raio catiônico, índice de basicidade e tipos de óxidos (formador/ruptor da rede tridimensional).....	63
Tabela 11: Energias de ativação para diferentes fluxos viscosos.....	64
Tabela 12: Classificação de cátions de acordo com a intensidade de campo.....	67
Tabela 13: Óxidos representativos da formulação - porcelana triaxial.....	72
Tabela 14: Relação de proporção para óxidos fundentes $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$	73
Tabela 15: Óxidos representativos da formulação - porcelana com resíduo de vidro....	74
Tabela 16: Óxidos representativos da fase vítrea - porcelana tradicional.....	77
Tabela 17: Óxidos fundentes representativos da fase vítrea - sistemas IFO1-IFO5.....	78
Tabela 18: Óxidos representativos da fase vítrea - porcelana com vidro.....	78
Tabela 19: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do caulim.....	80
Tabela 20: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do feldspato.....	83
Tabela 21: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do quartzo.....	84
Tabela 22: Evolução das fases no equilíbrio - porcelana tradicional.....	86
Tabela 23: Quantificação das fases após a queima a 1200 °C.....	90
Tabela 24: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO1.....	94
Tabela 25: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO2.....	95
Tabela 26: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO3.....	96
Tabela 27: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO4.....	97
Tabela 28: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO5.....	98

Tabela 29: Composição química das fases feldspato - IFO1-IFO5.....	99
Tabela 30: Intervalo térmico de fusão do feldspato - sistemas IFO1-IFO5, quantificação da fração fundida e percentual das matérias-primas na fase líquida inicial.	100
Tabela 31: Evolução das fases no equilíbrio - porcelana com 25% de resíduo de vidro sodo-cálcico.....	103
Tabela 32: Quantificação das fases após a queima a 1200 °C - Formulações com resíduo de vidro.....	107
Tabela 33: Composição química das fases vítreas das porcelanas.....	112
Tabela 34: Viscosidade de sistemas cerâmicos calculadas por diferentes modelos.....	127

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Materiais Cerâmicos	20
3.1.1 <i>Definição e propriedades</i>	20
3.2 Cerâmicas Triaxiais	21
3.2.1 <i>Formulações</i>	23
3.3 Matérias-Primas	25
3.3.1 <i>Quartzo</i>	25
3.3.2 <i>Caulim</i>	26
3.3.3 <i>Feldspato</i>	34
3.4 Processamento de cerâmicas tradicionais	37
3.5 Queima	40
3.5.1 <i>Sinterização</i>	40
3.5.2 <i>Reações físico-químicas no processo de queima</i>	44
3.5.3 <i>Fases formadas na queima</i>	48
3.5.4 <i>Microestrutura</i>	53
3.6 Simulações termodinâmicas	55
3.6.1 <i>Ferramenta de cálculo - software FactSage</i>	56
3.7 Viscosidade	59
3.7.1 <i>Efeito da temperatura sobre a viscosidade</i>	62
3.7.2 <i>Efeito da composição química sobre a viscosidade</i>	63
3.7.3 <i>Influência da composição química a baixas temperaturas</i>	64
3.7.4 <i>Influência da composição química a altas temperaturas</i>	66
3.7.5 <i>Modelos de viscosidade</i>	68
3.7.5.1 <i>Viscosidade Modelo FactSage</i>	69

4 MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 Síntese metodológica.....	71
4.2 Formulações	72
4.2.1 Porcelana Tradicional.....	72
4.2.2 Porcelana Tradicional: Interações entre óxidos fundentes Na_2O-K_2O	73
4.2.3 Porcelana com resíduo de vidro sodo-cálcico	73
4.3 Simulações termodinâmicas	74
4.3.1 Matérias-primas empregadas nas simulações termodinâmicas.....	75
4.3.2 Simulações termodinâmicas com a Porcelana Tradicional.....	76
4.3.2.1 Porcelana Tradicional - Interações entre óxidos fundentes Na_2O-K_2O	76
4.3.3 Porcelana com resíduo de vidro sodo-cálcico	76
4.3.4 Viscosidade da fase líquida.....	77
4.3.5 Apresentação dos Resultados	79
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1 Matérias-primas	80
5.1.1 Caulim in natura.....	80
5.1.2 Feldspato in natura	82
5.1.3 Quartzo in natura	84
5.1.4 Resultados: matérias-primas in natura	84
5.2 Porcelana Tradicional.....	85
5.2.1 Fases no equilíbrio.....	85
5.2.2 Quantificação das fases no equilíbrio e após a queima.....	89
5.2.3 Alterações nos teores de Na_2O-K_2O	93
5.3 Porcelana com vidro	102
5.3.1 Fases no equilíbrio.....	102
5.3.2 Quantificação das fases no equilíbrio e após a queima.....	104
5.4 Viscosidade.....	109
5.4.1 Comparação dos dados simulados de viscosidade entre porcelana tradicional e porcelana com vidro.....	109
5.4.2 Porcelana com alterações nos teores de $Na_2O- K_2O$	113
5.4.3 Grês porcelânico	116
5.4.4 Porcelana técnica.....	119

5.4.5 Cerâmica sanitária.....	120
5.4.6 Grês porcelânico com resíduo de vidro	121
5.4.7 Síntese dos resultados de viscosidade	126
6 CONCLUSÕES.....	131
7 TRABALHOS FUTUROS	135
REFERÊNCIAS	136
<i>Apêndice A: Fases no equilíbrio</i>	<i>142</i>
<i>Apêndice B: Composição química da fase líquida no equilíbrio.....</i>	<i>149</i>
<i>Apêndice C: Transição sólido-líquido inicial – fusão feldspato.....</i>	<i>156</i>
<i>Anexo A: Composição química das matérias-primas</i>	<i>159</i>
<i>Anexo B: Composição química do resíduo de vidro</i>	<i>159</i>
<i>Anexo C: Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade dos sistemas cerâmicos.....</i>	<i>160</i>

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas triaxiais abrangem uma variedade de produtos como porcelanatos, azulejos, louças de mesa, louças sanitárias, porcelanas técnicas, entre outros, que representam uma grande proporção da produção na indústria cerâmica. São produzidas a partir de um grupo de matérias-primas, tendo como constituintes principais caulim/argila, feldspato e quartzo.

Embora as rotas de produção possam variar (colagem, extrusão, prensagem, etc.), todas as peças são finalizadas em uma etapa de queima para a consolidação das propriedades finais. Como a queima promove as reações físico-químicas que determinam as propriedades finais das porcelanas, deve-se considerar as limitações cinéticas, o desenvolvimento das fases e a complexidade da microestrutura.

A sinterização que leva à densificação (eliminação de porosidade) ocorre pelo mecanismo de fluxo viscoso, cuja intensidade depende da composição química da formulação específica e das condições de queima. As variáveis mais importantes são o tamanho de partícula da matéria-prima, a temperatura, o tempo, a quantidade de fase vítrea e a viscosidade da mesma durante a queima (Kingery *et al.*, 1976). A variação de viscosidade da fase vítrea com o aumento da temperatura, significa a passagem de um estado altamente viscoso para um mais fluido, o que altera a taxa de densificação, já que a fase líquida formada penetra entre os grãos e exerce uma força atrativa, unindo-os (Barsoum, 2003). Além desses, destaca-se também a microestrutura da peça verde, ou seja, a densidade a verde, a distribuição da porosidade e do tamanho de poros (Orts *et al.*, 1993).

Dada a complexidade e quantidade de variáveis que influenciam a queima das cerâmicas tradicionais, não se espera uma relação direta entre o estudo termodinâmico e as propriedades finais de uma peça. No entanto, estima-se que a análise termodinâmica possa contribuir com informações para o melhor entendimento dos efeitos da energia térmica sobre as reações das matérias-primas durante o processo de queima, uma vez que, tais efeitos afetam diretamente as propriedades da microestrutura.

Com o intuito de avaliar quantitativamente os efeitos da temperatura sobre o sistema triaxial (caulim, feldspato e quartzo), utilizou-se nesta pesquisa uma ferramenta de cálculo para simulações termodinâmicas químicas - o software FactSage. Assim,

foram investigadas as fases termodinamicamente estáveis presentes nas matérias-primas de uma cerâmica triaxial, a evolução térmica de sistemas de óxidos representativos de uma cerâmica triaxial e de uma cerâmica contendo a substituição integral da matéria-prima fundente por resíduo de vidro sodo-cálcico. Utilizando-se de recursos disponíveis no software FactSage, a viscosidade da fração fundida foi calculada para diferentes cerâmicas triaxiais, porcelana tradicional, porcelana técnica, louça sanitária e grês porcelânico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar os efeitos previstos em sistemas de óxidos representativos de cerâmicas triaxiais, utilizando-se de uma ferramenta de cálculo termodinâmico químico – software FactSage. Avaliar, igualmente, o estudo termodinâmico como forma de prever o comportamento na queima de uma formulação com o uso de resíduo (pó de vidro) e comparar com a formulação da cerâmica tradicional, verificando o efeito de um material reciclado como fundente.

2.2 Objetivos Específicos

Com o intuito de alcançar a meta proposta no objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Relacionar fases previstas no equilíbrio de sistemas representativos das matérias-primas de uma cerâmica triaxial com as fases identificadas experimentalmente por difratometria de raios-X (DRX);
- ✓ Interpretar e quantificar dados previstos no equilíbrio, de uma formulação de cerâmica tradicional e de uma formulação com substituição total da matéria-prima fundente (feldspato) por resíduo de vidro sodo-cálcico, e relacionar com dados disponíveis na literatura;
- ✓ Avaliar o uso do FactSage como ferramenta para prever e/ou auxiliar o projeto da queima de cerâmicas tradicionais, incluindo-se o uso de resíduo. Especialmente, analisar o efeito de um fundente alternativo e sua influência na termodinâmica da formulação;

- ✓ Verificar os benefícios e as limitações do estudo termodinâmico como forma de facilitar a queima de cerâmicas tradicionais, bem como prever a formação e a fusão das fases (cristalinas e vítrea), inclusive a quantidade de fase formada e a temperatura de formação;

- ✓ Utilizar recursos da função *Viscosity* do software FactSage para calcular a viscosidade de diferentes cerâmicas e classificar dados previstos segundo os padrões de referência da tecnologia do vidro.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Materiais Cerâmicos

3.1.1 Definição e propriedades

Os materiais cerâmicos referem-se a um amplo grupo de materiais que possuem grande diversidade de aplicações tecnológicas em diferentes segmentos. Produzidos com matérias-primas de origem natural e/ou sintética podem conter uma ou mais fases na estrutura do estado sólido; a diversidade de aplicações e a abrangência da classe se deve a ampla variedade de combinações possíveis entre átomos metálicos e não-metálicos (VAN VLACK 2017, p.199). Sendo, a natureza dos átomos constituintes indicativa quanto a predominância das interações no estado sólido; enquanto ligações não direcionais (ligações iônicas) são caracterizadas pelo equilíbrio eletrostático entre as cargas envolvidas, ligações direcionais (ligações covalentes) representam interações, de um ou mais pares de elétrons, na região de sobreposição dos orbitais (RODGERS 2016, p.161-164).

Van Vlack (2017, p.199) cita como exemplos de produtos cerâmicos, confeccionados a partir de substâncias de origem natural e sintética, cimentos, vidrados para porcelanas, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos, refratários, entre outros. Para Bragança (2002, p.07-09) a classe dos materiais cerâmicos pode ser subdivida em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas e cita exemplos dessas subdivisões. A classe das cerâmicas tradicionais é constituída basicamente por argila, sílica e feldspato; exemplos comuns dessa classe são tijolos, porcelanas brancas, porcelanatos, refratários, vidros, abrasivos, entre outros. A segunda subdivisão, cerâmicas avançadas, refere-se a produtos com aplicações específicas (óptica, magnética, elétrica, térmica, entre outras), e está relacionada ao uso de matérias-primas puras ou com alto grau de pureza (muitas vezes sintéticas); capacitores, piezoelétricos e supercondutores são alguns exemplos dessa classe.

Enquanto as cerâmicas convencionais são misturas de muitas fases, as cerâmicas de engenharia são compostas por uma única fase (Al_2O_3 , ZrO_2) ou somente algumas fases ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) (BRAGANÇA *et al.* 2019, p.486).

Os materiais cerâmicos possuem propriedades distintas, que os diferem consideravelmente de outras classes, tais como a classe dos materiais metálicos e dos materiais poliméricos (BRAGANÇA 2002, p.07). As seguintes propriedades podem ser observadas em materiais da classe dos cerâmicos:

- ✓ Elevado ponto de fusão;
- ✓ Alto módulo de elasticidade;
- ✓ Elevada dureza;
- ✓ Fragilidade;
- ✓ Alta resistência ao desgaste;
- ✓ Baixa resistência ao choque térmico;
- ✓ Baixa dilatação térmica;
- ✓ Elevada resistência química;
- ✓ Não oxidáveis;
- ✓ Baixa condutividade térmica e elétrica; e
- ✓ Paramagnetismo.

As propriedades distintas desses materiais estão diretamente relacionadas às fases presentes na matriz microestrutural, sendo, portanto, fundamental o conhecimento sobre a formação e evolução destas durante a sinterização; entender a reorganização da microestrutura, rearranjos de átomos, íons e prováveis fases formadas durante a queima, permite maior domínio ao manipular componentes de formulação e processos na obtenção de novos materiais para aplicações tecnológicas (NEWELL 2010, p.164).

3.2 Cerâmicas Triaxiais

O termo “cerâmica triaxial” é utilizado para designar diversos produtos cerâmicos que utilizam como base para o desenvolvimento de suas formulações três matérias-primas distintas. Os constituintes da composição dos três eixos são apresentados no diagrama da Figura 1, onde cada vértice corresponde a um constituinte específico de matéria-prima; exemplos dos principais produtos das cerâmicas brancas triaxiais encontram-se

localizados no respectivo diagrama conforme a localização aproximada da referida composição química formulada. Cada matéria-prima concede as peças características específicas. Enquanto argila/caulim geram a plasticidade, a sílica fornece a estrutura da peça e o feldspato é utilizado como principal agente fundente, sendo a matéria-prima responsável por formar a primeira fase líquida da porcelana triaxial (BRAGANÇA 2002, p.10-11).

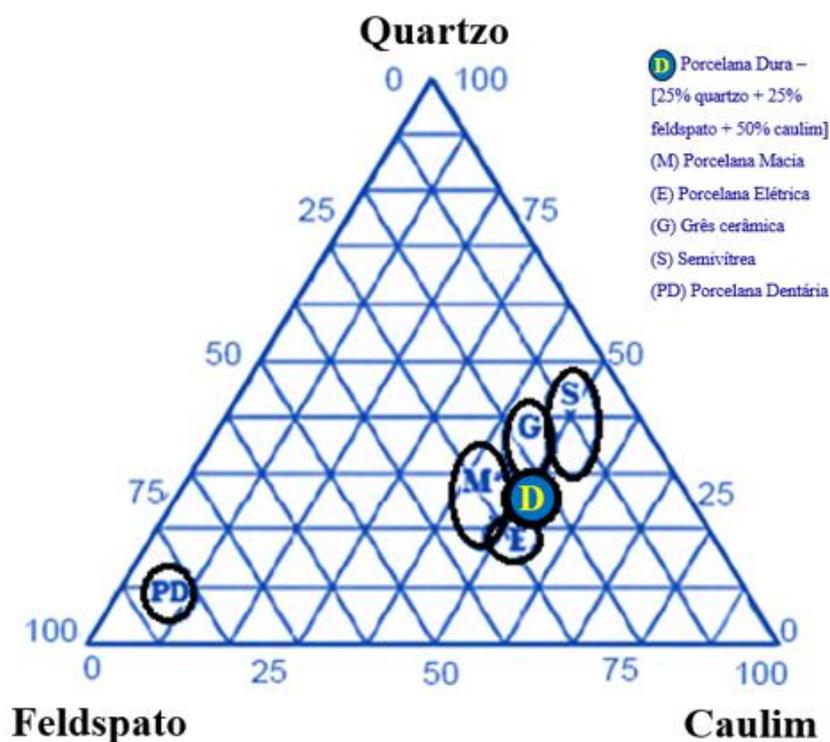


Figura 1: Diagrama ternário clássico da composição de porcelanas.
Fonte: Adaptado de Bragança *et al.* (2019, p.487).

A sobreposição observada no diagrama ternário da Figura 1, para alguns produtos da porcelana branca triaxial, está relacionada a proximidade dos percentuais dos constituintes de formulação. Essa aproximação demonstra as variações/tendências dessa classe em relação à composição clássica de uma porcelana (dura), com percentuais de 25% quartzo, 25% feldspato e 50% caulim. Enquanto, a cerâmica dentária apresenta alto teor de feldspato, a porcelana macia tende a ter menor teor de feldspato e maior teor de caulim em sua formulação. Apesar das indústrias adotarem diferentes percentuais para os componentes de formulação da classe de porcelanas, conforme pode ser observado na Figura 1, não são esperadas alterações significativas nas principais propriedades dessa categoria (BRAGANÇA *et al.* 2019, p.486).

No Brasil a classificação das cerâmicas brancas triaxiais é em geral realizada com base no teor da absorção d'água (em peso) pelo material, sendo denominada de porcelana a absorção zero ou com tolerância de até 0,5%. Em outros países, a classificação de produtos manufaturados das cerâmicas brancas triaxiais é realizada a partir de outros parâmetros; um exemplo é a classificação através da temperatura de queima. Sendo denominado de porcelana dura (“*hard porcelain*”) o intervalo de queima entre 1380-1460 °C e de porcelana macia (“*soft porcelain*”) a queima na temperatura aproximada de 1200 °C (BRAGANÇA *et al.* 2019, p.487).

3.2.1 Formulações

Devido a ampla heterogeneidade de aplicações, cada setor da indústria de produtos cerâmicos, seleciona de forma independente os tipos de matérias-primas naturais para a confecção de seus produtos. Características como a estabilidade dimensional, a cor da queima, a fundência, entre outras, constituem requisitos importantes na escolha das matérias-primas e desenvolvimento das formulações.

Os dados da Tabela 1 exemplificam a composição de uma formulação cerâmica sob diferentes formas. Enquanto, a análise química não distingue a sílica da forma amorfa ou cristalina, as quais reagem de maneira diferente na queima do material, a formulação por batelada considera a quantidade das matérias-primas, mas não considera as impurezas presentes nestes materiais, como, por exemplo, a quantidade de quartzo no caulim ou no feldspato. Assim, a análise quantitativa dos minerais presentes na formulação é a que melhor expressa as características de uma formulação. No entanto, como o teor de impurezas nas matérias-primas da indústria cerâmica é pequeno, normalmente as formulações são expressas na forma de batelada; eventualmente, faz-se as análises mineralógica e química para o controle das matérias-primas e determinação de contaminantes (BRAGANÇA, 2002, p.14).

Tabela 1: Formas de expressar o percentual de componentes numa formulação.

<i>Tipo de Formulação</i>	<i>Componente</i>	<i>(%)</i>
Matérias-primas	Caulim	38,5
	Argila plástica	22,2
	Feldspato	26,2
	Quartzo	13,1
Minerais	Argilomineral	43,04
	Quartzo	26,46
	Feldspato	30,5
Análise química	SiO ₂	66,71
	Al ₂ O ₃	21,58
	Fe ₂ O ₃	0,47
	CaO	0,61
	MgO	0,37
	K ₂ O	2,93
	Na ₂ O	1,62
	Perda ao fogo	5,54

Fonte: Norton (1987) apud Bragança (2002, p.15).

Os dados da Tabela 2 representam formulações básicas, contendo maior abrangência nos teores das matérias-primas do sistema triaxial, de acordo com o produto desejado.

Tabela 2: Composição de vários tipos de porcelanas.

<i>Tipo de cerâmica</i>	<i>Caulim (%)</i>	<i>Feldspato (%)</i>	<i>Quartzo (%)</i>
Macia (Soft)	30...40	25...40	30...40
Dura (Hard)	45...55	20...35	20...30
Mesa	40...60	18...30	12...35
Artística	40...50	22...40	20...32
Sanitária	25...40	30...36	24...45
Técnica-química	60...68	17...30	10...15
Elétrica	40...50	20...28	22...40

Fonte: Schüller (1981) e Rado (1971) apud Bragança (2002, p.15).

As propriedades de um produto cerâmico, não dependem exclusivamente do desenvolvimento da formulação, sendo influenciadas por outros fatores como a temperatura de queima e os processos de fabricação, cujos parâmetros variam muito de uma indústria à outra (BRAGANÇA, 2002, p.17).

3.3 Matérias-Primas

3.3.1 Quartzo

O quartzo é um dos minerais mais abundantes da crosta da terra; sendo constituinte de muitas rochas ígneas, sedimentares, metamórficas, filões e jazigos metassomáticos (DEER *et al.* 2014, p.473). A fase quartzo (α), forma cristalina estável da sílica na temperatura ambiente, exibe variedades como quartzo ametista, citrino, hialino, entre outros. No entanto, a sílica exibe outras formas polimórficas; as principais são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Principais fases polimórficas da sílica.

Fase	Temperatura	Sistema cristalino	Grupo espacial	Malha unitária			
				a(Å)	b(Å)	c(Å)	Z
Quartzo α	Estável até 573 °C	Trigonal	P3 ₁ 21	4,913	-	5,404	3
Quartzo β	Estável entre 573 °C a 870 °C	Hexagonal	P6 ₂ 22 ou P6 ₄ 22	5,01	-	5,47	3
Tridimita α	Metaestável até 117 °C	Ortorrômbico	C222 ₁	5,04	8,74	8,24	8
Tridimita β	Estável entre 870 °C a 1470 °C	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	5,03	-	8,22	4
Cristobalita α	Metaestável até 200-275 °C	Tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2 ou P4 ₃ 2 ₁ 2	4,97	-	6,92	4
Cristobalita β	Estável entre 1470 °C a 1713 °C	Cúbico	Fd3m	7,13	-	-	8

Fonte: Adaptado de Deer *et al.* (2014, p.473).

Apesar de todas as fases polimórficas apresentarem a mesma composição química, tetraedros de SiO₄ interconectados por compartilhamento de seus vértices, as três principais formas cristalinas quartzo, tridimita e cristobalita exibem diferenças em suas estruturas; as diferenças podem estar relacionadas desde distorções simples nas estruturas de baixa temperatura em relação a maior simetria das estruturas de maior temperatura, podendo incluir alterações no ângulo das ligações Si-O-Si. (DEER *et al.* 2014, p.474). A imagem da Figura 2 apresenta as principais transformações displacivas

reversíveis, entre as formas de baixa e de alta temperaturas e as transformações reconstrutivas, que podem ocorrer entre as possíveis transformações das fases polimórficas da sílica.

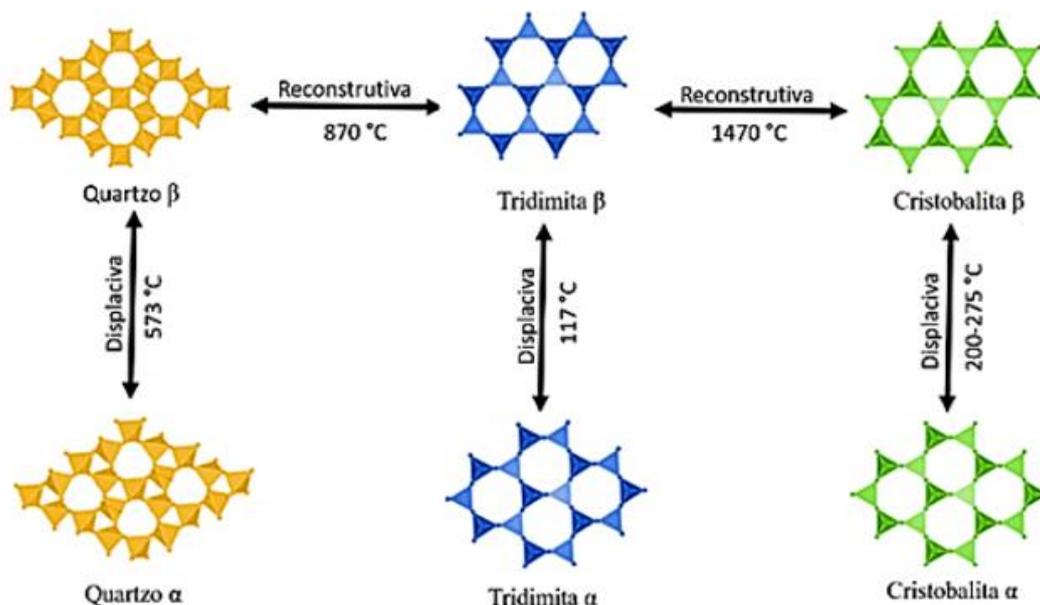


Figura 2: Transformações displacivas e transformações reconstrutivas entre as fases polimórficas da sílica.

Fonte: Imagem da autora.

3.3.2 Caulim

O termo caulim tem sua origem na palavra chinesa “*kauling*”, cujo significado está relacionado a expressão “*colina alta*”, nome referenciado a uma colina situada em uma região montanhosa, local onde o material era inicialmente extraído. Essa argila de alta qualidade e que ficou conhecida como caulim, apresentava comportamento plástico quando hidratada, o que permitia ser facilmente moldada. Quando aquecida, ao eliminar parte de sua hidratação, produzia uma substância resistente e durável, características que tornaram a aplicação desse material favorável, inicialmente na confecção de produtos cerâmicos comuns. Atualmente seu uso é estendido e vai muito além das aplicações referentes a confecção de produtos cerâmicos, atendendo inclusive a demandas desde aditivos para a indústria de celulose até o uso de *fillers* (cargas de enchimento e de reforço) para a indústria da borracha, entre diversas outras aplicações (KLEIN & DUTROW 2012, p.552).

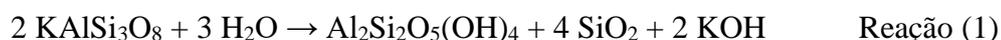
A indústria das cerâmicas utiliza o termo caulim para referenciar a matéria-prima da argila na sua forma relativamente pura, sem impurezas mais grosseiras como quartzo, muscovita e minerais pesados, tendo como característica a queima na cor branca. Além da denominação referida ao produto resultante do seu beneficiamento, o termo caulim também é utilizado para denominar uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca, que contém como o principal constituinte a caulinita (LUZ *et al.* 2008, p.255).

Klein & Dutrow (2012, p.548) apresentam a fase mineral caulinita dentro de um subgrupo de argilominerais do grupo dos filossilicatos comuns, ou seja, minerais com camadas tetraédricas de grandes extensões. O termo argilomineral é utilizado para um pequeno grupo de minerais que, devido ao seu pequeno tamanho de grão ($< 2 \mu\text{m}$) e sua grande relação área superficial e volume, possuem propriedades únicas na aplicação industrial de diferentes segmentos (KLEIN & DUTROW, 2012, p.551).

Segundo Klein & Dutrow (2012, p.552) por apresentar pequena variação química composicional, a caulinita pode ser expressa na composição percentual de seus principais componentes minerais; a alumina (Al_2O_3) representa aproximadamente 39,5% da composição, a sílica (SiO_2) 46,5% e as hidroxilas estruturais, representadas na forma de hidratação (H_2O), 14% (LUZ *et al.* 2008, p.257).

As principais ocorrências do grupo da caulinita são originárias de residuais primários, formados por meteorização ou alterações hidrotermais de baixa temperatura de feldspatos, muscovita e outros silicatos ricos em alumínio, geralmente de origem de rochas ácidas como granitos, riolitos, quartzodioritos, entre outros. Além das origens primárias citadas, a ocorrência do grupo da caulinita pode surgir de fontes secundárias, locais onde os minerais de origem primária foram transportados sob condições não alcalinas e depositados em ambientes deltaicos, lacustres ou qualquer outro ambiente não marinho (DEER *et al.* 2014, p.375-376).

A reação química a seguir, Reação (1), que provavelmente possui como intermediário um filossilicato sericita, descreve estequiometricamente a formação do mineral caulinita a partir da decomposição de um feldspato alcalino (GARDOLINSKI *et al.* 2003, p.30).



A decomposição de feldspatos potássicos gera caulins com mistura de grãos finos de sericita, illita e hidromuscovita, ocorrendo na natureza de forma mais lenta que a decomposição de feldspatos plagioclásios. Além da decomposição dos aluminossilicatos presentes nos diferentes tipos de feldspatos, muscovitas e outros silicatos ricos em alumínio, Luz e Damasceno (1994, p.05) citam o intemperismo de folhelhos como uma provável fonte secundária de caulinita.

Deer *et al.* (2014, p.371) cita a fase da caulinita como a fase mineral mais importante do grupo da caulinita, porém complementa que o grupo é representado por outras formas mais raras como a diquita, a nacrita e a haloisita, uma forma polimórfica hidratada da caulinita. Gardolinski *et al.* (2003, p.30) descreve a fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ para as fases polimórficas caulinita, diquita e nacrita e $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a fase hidratada da haloisita.

A caulinita de fórmula química teórica $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e frequentemente expressa por $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta em sua estrutura camadas intercaladas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ e de $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ na proporção de 1:1 resultando na neutralidade entre cargas; quando íons de potássio estiverem presentes entre as camadas estruturais, a proporção será de 2:1 e argilas ílíticas serão formadas (CARTY & SENAPATI, 1998, p.06).

Os minerais de argila possuem em geral estruturas caracterizadas por estratos complexos, contendo cátions em coordenação tetraédrica e octaédrica. Em grande parte, esses minerais ocorrem em lamelas de grãos finos e quando hidratados exibem diferentes graus de plasticidade; durante o aquecimento esses filossilicatos hidratados tem a água estrutural eliminada e, a depender da temperatura, tornam-se materiais refratários (DEER 2014, p.367).

A caulinita possui pouca ou nenhuma água estrutural adsorvida à superfície, portanto, a maior parte da desidratação refere-se a perda das hidroxilas estruturais e ocorre a partir do aquecimento entre 400-525 °C, podendo ser observada em picos endotérmicos entre 550-600 °C a partir de uma análise térmica diferencial (DTA) e/ou termogravimétrica (TGA) (DEER *et al.* 2014, p.374).

A estrutura básica do complexo da caulinita é detalhada como sendo uma folha alongada de dois constituintes, uma camada composta por tetraedros SiO_4 ligados entre si em uma disposição hexagonal, sendo as bases dos tetraedros coplanares e o direcionamento de seus vértices em um único sentido. Além da camada de composição $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$, os oxigênios apicais localizados no centro dos hexágonos, detalhamento na imagem da Figura 3, e os íons hidroxilas $(\text{OH})^-$ formam uma base similar à gibbsita de

composição $(\text{OH})_6\text{-Al}_4\text{-(OH)}_2\text{O}_4$ (DEER *et al.* 2014, p.369-373). O estrato do complexo $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ é apresentado por Deer *et al.* (2014, p.372) em vista de topo na imagem da Figura 3 e em vista lateral na imagem da Figura 4.

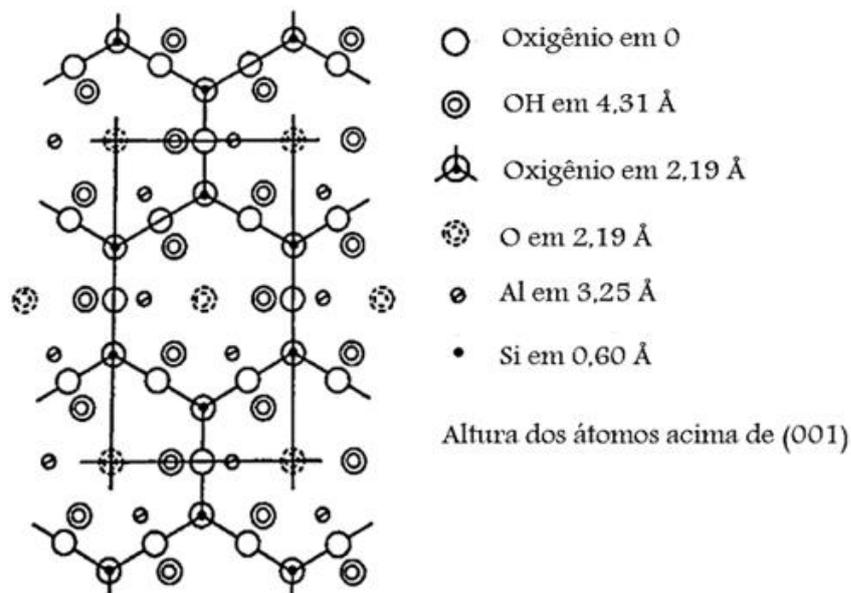


Figura 3: Projeção da camada estrutural da caulinita vista de topo do estrato complexo $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ em (001).

Fonte: Adaptado de Deer *et al.* (2014, p.372).

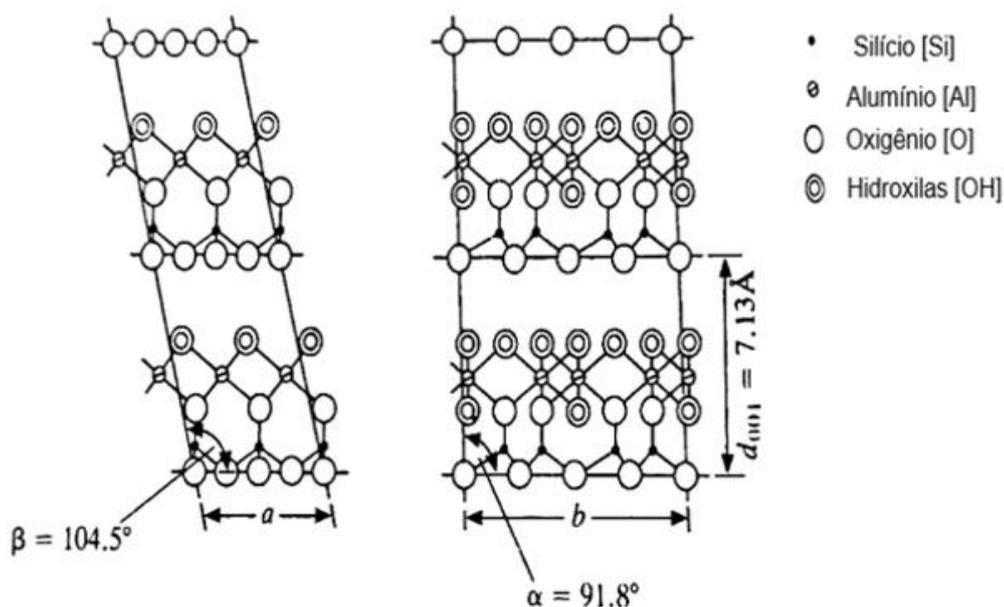


Figura 4: Vista lateral da estrutura da caulinita, estrato complexo $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, projeção de empilhamento das camadas nas direções x e y respectivamente.

Fonte: Adaptado de Deer *et al.* (2014, p.372).

Gardolinski *et al* (2003, p.30,) descrevem um modelo ilustrativo para a formação da caulinita; a sequência ilustrativa na imagem da Figura 5, mostra de forma simplificada

a formação da caulinita, resultante da deposição de 2 mols de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) sobre 2 mols de sílica (SiO_2), mantendo-se as estruturas dos dois compostos 1:1. Segundo a descrição de Gardolinski *et al.* (2003, p.30), os átomos de alumínio, na estrutura do tipo gibbsita, estão posicionados nos centros dos octaedros, enquanto nos vértices estão posicionados os agrupamentos de hidroxilas, somente $2/3$ dos octaedros são ocupados o que caracteriza a caulinita como dioctaédrica; na estrutura da sílica, devido a forma com que os tetraedros são coordenados uns aos outros, oxigênios localizados nos vértices dos tetraedros, cria-se uma lacuna na lamela que naturalmente expõe a hidroxila interna para eventuais reações (GARDOLINSKI *et al.* 2003, p.30).

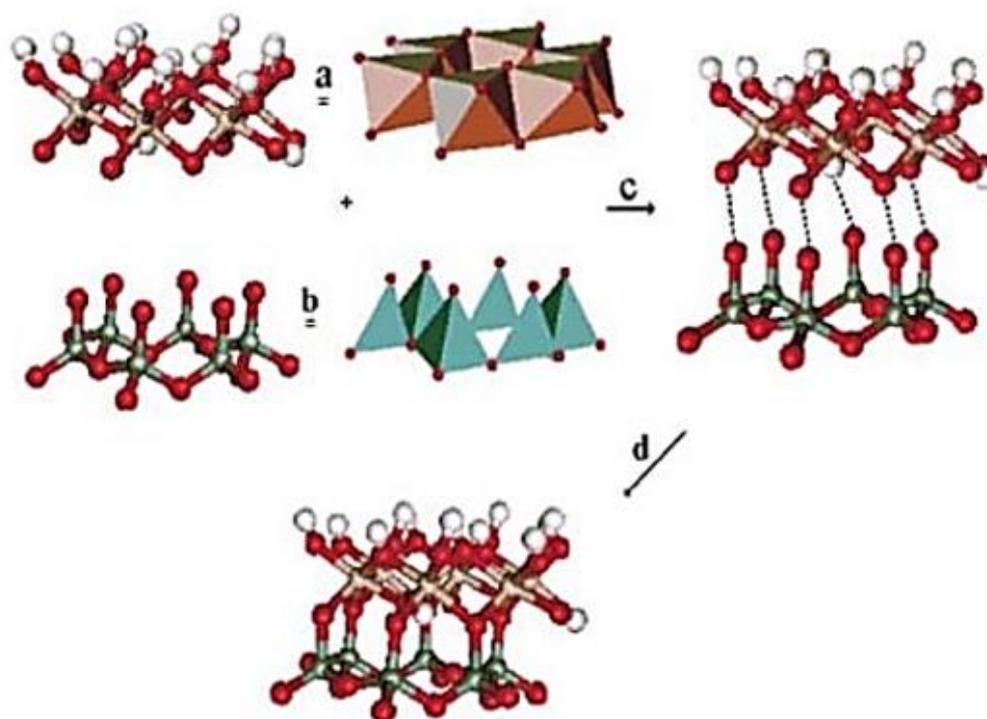


Figura 5: Sequência ilustrativa da formação da estrutura da caulinita. a) gibbsita; b) sílica; c) processo de montagem da estrutura idealizada e d) estrutura final da caulinita. Fonte: Gardolinski *et al.* (2003, p.30).

Os estratos minerais da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) são conectados por ligações de hidrogênio, Figura 6, onde os oxigênios da base dos tetraedros estão interconectados aos hidrogênios dos octaedros resultando em uma malha unitária triclinica (DEER *et al.* 2014, p.373). A Tabela 4 contém informações dimensionais dos sistemas cristalinos e o grau de ordenamento dos estratos dos principais minerais polimórficos do grupo da caulinita.

Tabela 4: Dimensões dos sistemas cristalinos e ordenamento dos estratos dos principais minerais polimórficos do grupo da caulinita.

Mineral	Sistema cristalino	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Grau de ordenamento dos estratos
Caulinita	Triclínico	5,14	8,93	7,37	91°36'	104°48'	90°	1
Diquita	Monoclínico	5,15	8,96	14,45	90°	96°50'	90°	2
Haloisita	P-hexagonal	5,1	8,9	7,2	90°	90°	90°	1
Nacrita	Ortorrômbico	5,15	8,96	43	90°	90°20	90°	6

Fonte: Amoros *et al.* (1994, p.89).

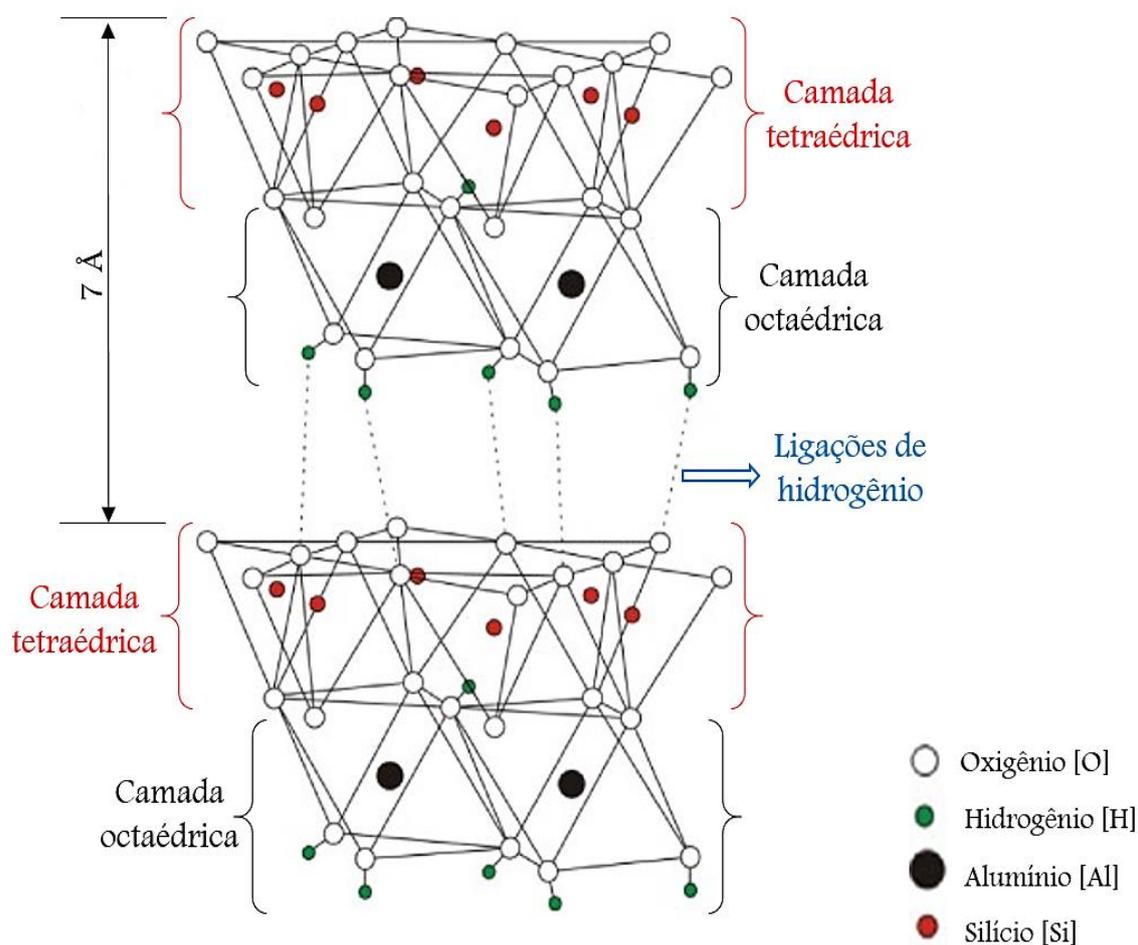


Figura 6: Estrutura tridimensional das camadas da caulinita interconectadas por ligações de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de Cheng *et al.* (2012, p.02).

Defeitos como translações de camadas $\pm nb/3$ ou rotações de $\pm 120^\circ$ podem ocorrer na estrutura do grupo da caulinita, devido às variações de ocorrência das lacunas octaédricas da composição tipo gibbsita, podendo refletir em alterações no índice de

crystalinidade desse grupo. Diquita e caulinita são quimicamente idênticas, no entanto, diferem nas dimensões do sistema cristalino e na regularidade do grau de ordenamento dos estratos (DEER *et al.* 2014, p.373). Enquanto, a caulinita apresenta grau de ordenamento 1 nos estratos de um sistema cristalino triclinico, a diquita possui malha unitária monoclinica e um sistema de grau 2 no ordenamento dos estratos (AMOROS 1994, p.89). Apesar de ambos os sistemas, caulinita e diquita, apresentarem o mesmo padrão dioctaédrico 2/3 (disposição do íon alumínio na camada octaédrica dos respectivos estratos), a imagem simplificada da Figura 7 ilustra como o grau de ordenamento das intercamadas dos estratos alterna a disposição dos sítios octaédricos ocupados e dos sítios octaédricos em vacância.

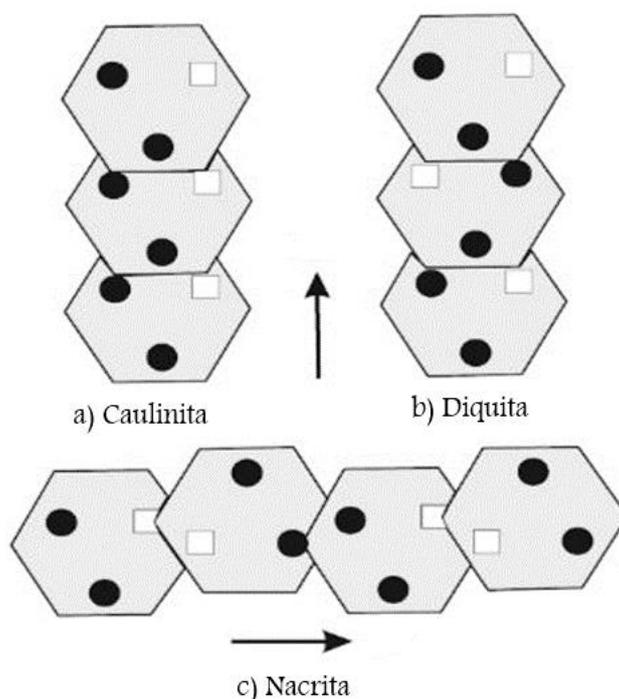


Figura 7: Sequência ilustrativa do empilhamento do grupo da caulinita; a) Caulinita, b) Diquita e c) Nacrita.

Nota: Quadrados brancos, localizados nos hexágonos, representam os sítios octaédricos em vacância; círculos pretos representam os sítios octaédricos ocupados.

Fonte: Adaptado de Christidis (2011, p.347).

Enquanto, a caulinita apresenta alta ordenação geométrica em relação à camada dioctaédrica, ou seja, as camadas de empilhamento dos estratos são simétricas, resultado da sobreposição regular dos sítios octaédricos ocupados e dos sítios octaédricos em vacância, diquita e nacrita apresentam padrões de assimetria, resultado da sobreposição irregular dos sítios octaédricos ocupados e em vacância.

Qualquer variação em um sistema que conduza ao aumento do número de microestados é acompanhada de um aumento da entropia, (Equação 1). A ligação de microestados de um sistema, W , e a entropia, S , é expressa por Boltzmann (Equação 2), onde k , constante de Boltzmann equivale ao valor de $1,38 \times 10^{-23}$ J/K (BROWN *et al.* 2017, p.861).

$$\Delta S = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{inicial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\Delta S = k \ln W \quad (\text{Equação 2})$$

A assimetria das intercamadas dioctaédricas, Figura 7, diferentes arranjos na disposição dos sítios octaédricos ocupados e dos sítios octaédricos em vacância, indica uma maior diversidade de microestados do íon alumínio nos polimorfos da diquita e da nacrita.

Mesmo não sendo um estado de politipismo, considerando a característica de haver um maior deslocamento no eixo-c da célula unitária da diquita, Tabela 4, que resulta em uma célula unitária com quase o dobro do volume em relação a célula unitária da caulinita, a aleatoriedade gerada pelo grau de ordenamento 2 implica na maior diversidade de microestados do íon alumínio nos estratos da diquita em relação à camada dioctaédrica da caulinita. No entanto, apesar do aumento na configuração de microestados, pela ordenação espacial dos arranjos atômicos das camadas dioctaédricas da estrutura da diquita, fatores cinéticos parecem ser determinantes quanto a formação da fase da caulinita.

Estudos sobre a metaestabilidade da caulinita sugerem a predominância desta fase, em ambientes naturais, a mais baixa taxa da energia de ativação (E_a) para a nucleação e o crescimento destes cristais e a influência de fatores cinéticos para o fato da diquita não ser sintetizada sob condições de laboratório, enquanto a caulinita é prontamente sintetizada a partir de diferentes componentes iniciais (KISELEVA *et al.* 2011, p.800-801).

3.3.3 Feldspato

Entre a classe dos Tectossilicatos, os minerais presentes no grupo dos feldspatos, feldspatos alcalinos, plagioclásios e os feldspatos de bário (celsiana e hialofana), são os constituintes mais abundantes das rochas ígneas. Além das rochas ígneas, os minerais de feldspatos são os constituintes principais dos pegmatitos simples e em grande parte dos xistos e gnaisses. Embora os feldspatos sejam suscetíveis a alterações e meteorização, vem em segundo lugar, logo após o quartzo quanto a sua abundância em sedimentos arenosos (DEER *et al.* 2014, p.405).

A classificação química para a maior parte do grupo dos feldspatos é realizada através do sistema ternário $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, respectivamente Albita (Ab), feldspato potássico ou Ortoclásio (Or) e Anortita (An). As composições químicas entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e KAlSi_3O_8 são denominadas por feldspatos alcalinos, enquanto que as composições químicas entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ são descritas como feldspatos sódico-cálcicos ou plagioclásios. Os feldspatos alcalinos podem conter, em solução sólida, menos que 5% a 10% de feldspato cálcico; porém, para feldspatos ricos em sódio, o percentual de feldspato cálcico em solução sólida pode exceder esses percentuais, podendo apresentar diferentes variações na contribuição do feldspato cálcico na composição. De maneira semelhante, a composição do feldspato cálcico, poderá apresentar baixos percentuais, geralmente menores que 5% a 10% do componente potássico; no entanto, feldspatos alcalinos e plagioclásios, contendo quantidades aproximadas de KAlSi_3O_8 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ainda não foram observados, apenas soluções sólidas ternárias foram encontradas em feldspatos (DEER *et al.* 2014, p.405). As principais ocorrências de soluções sólidas entre os feldspatos de composição $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ são expressas pelo diagrama da Figura 8.

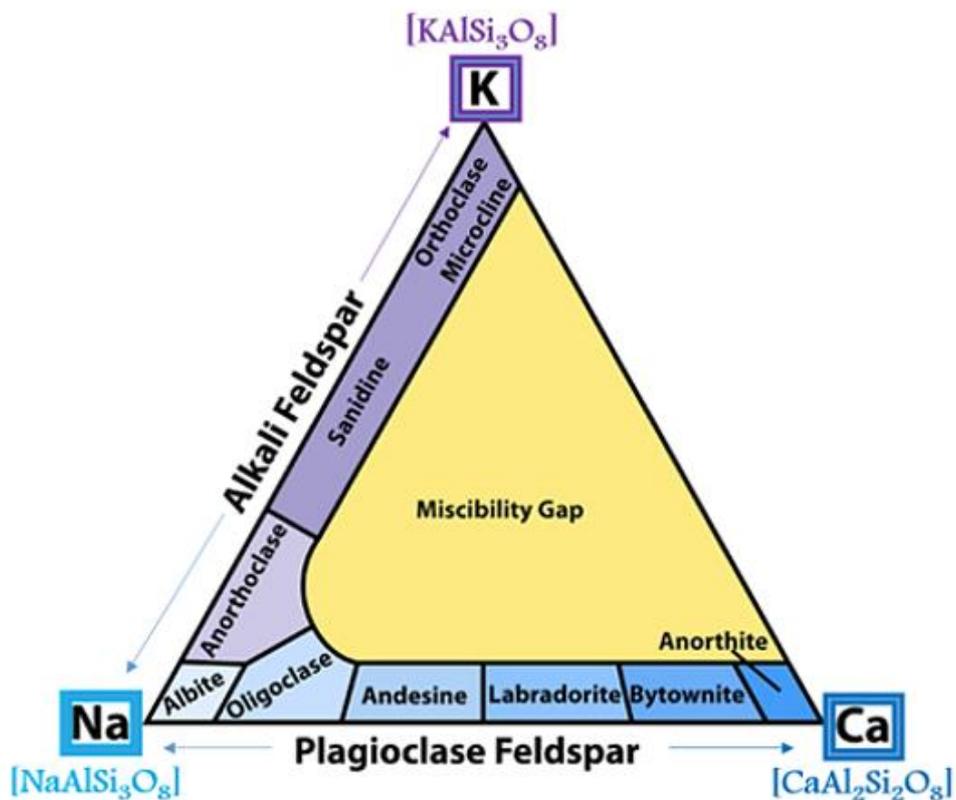


Figura 8: Diagrama ternário do sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; subdivisões da classe dos feldspatos a partir da composição química.

Fonte: Adaptado de King (2019).

A estrutura tridimensional dos feldspatos é composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 unidos através de seus vértices. Quando o átomo de alumínio substitui entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{2}$ o átomo de silício na estrutura dos tetraedros, Al^{3+} substituindo Si^{4+} , naturalmente cátion monovalentes e/ou bivalentes, tais como Na^+ , K^+ e Ca^{2+} são acoplados a estrutura para que o equilíbrio entre cargas seja mantido (KLEIN & DUTROW, 2012, p.499). Exemplos de estruturas otimizadas, calculadas por primeiros princípios em baixas temperaturas para feldspatos alcalinos contendo diferentes razões entre $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ são apresentadas na imagem da Figura 9.

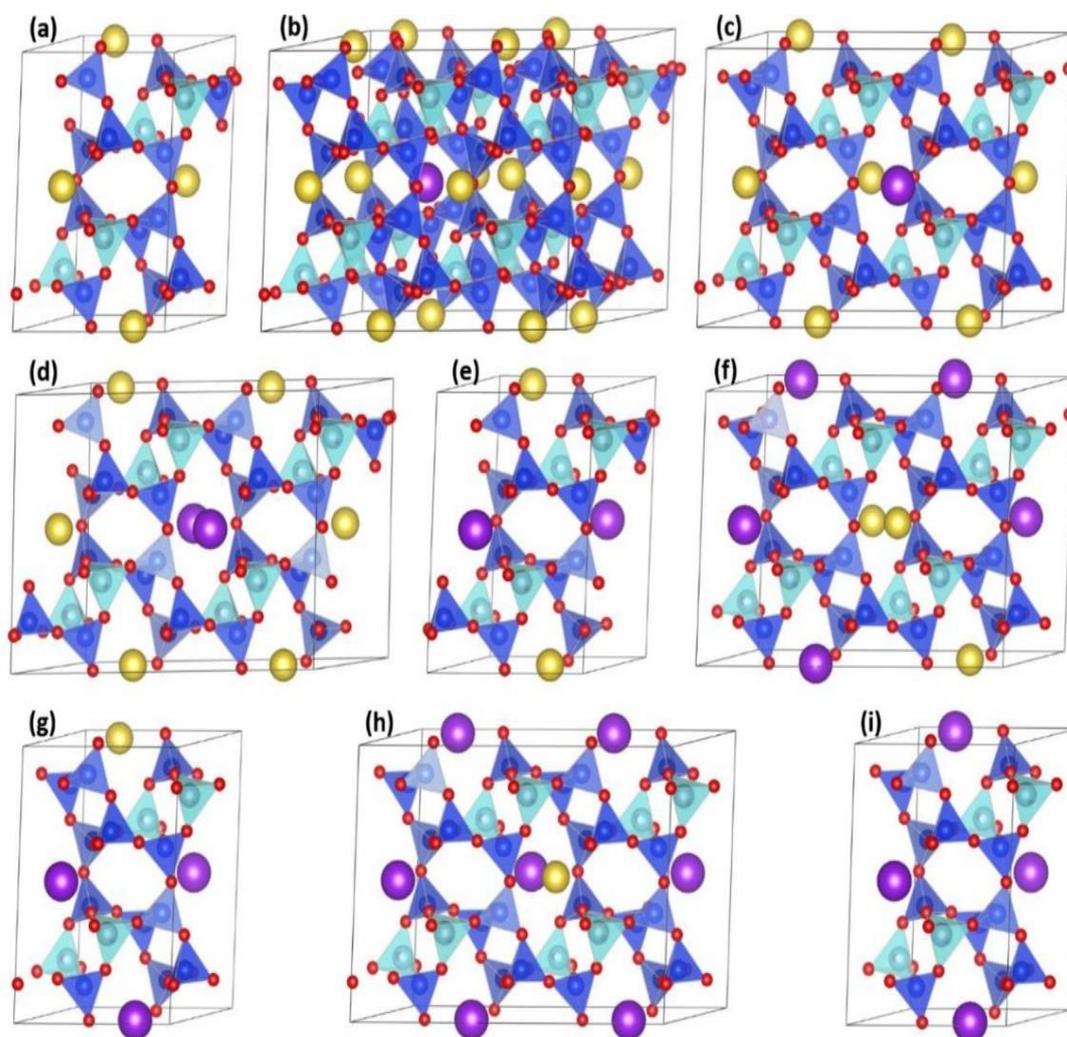


Figura 9: Estruturas calculadas para feldspatos alcalinos contendo diferentes razões de $K/(K+Na)$.

Nota I: Razões de $K/(K+Na)$ em (a) 0 (Albita); (b) 1/16 (0,0625); (c) 1/8 (0,125); (d) 2/8 (0,25); (e) 2/4 (0,5); (f) 5/8 (0,625); (g) 3/4 (0,75); (h) 7/8 (0,875) e (i) 4/4 (1, Microclínio).

Nota II: Esferas em vermelho oxigênio [O], tetraedros azuis contendo íon silício [Si^{4+}], tetraedros cianos contendo íon alumínio [Al^{3+}], esferas roxas íon potássio [K^+], esferas amarelas íon sódio [Na^+].

Fonte: LI *et al.* (2019, p.377).

Os feldspatos alcalinos utilizados na indústria das cerâmicas são constituídos de sílica, alumina e óxidos de sódio e potássio; o beneficiamento tem a finalidade de separar impurezas como quartzo, minerais de mica, entre outros. A razão K_2O/Na_2O da matéria-prima fundente, determinará diversas propriedades tais como a temperatura de fusão, intervalos de vitrificação, entre outras. Apesar da diversidade na razão K_2O/Na_2O , a Tabela 5 apresenta a composição de três feldspatos puros.

Tabela 5: Composição (% peso) de três feldspatos: sódico, potássico e cálcico.

<i>Composição química</i>	<i>Feldspato Sódico</i>	<i>Feldspato Potássico</i>	<i>Feldspato Cálcico</i>
SiO ₂	68	65	43
Al ₂ O ₃	19	18	37
Na ₂ O	12	---	---
K ₂ O	---	17	---
CaO	---	---	20

Fonte: Bragança (2002, p.35).

3.4 Processamento de cerâmicas tradicionais

As propriedades das cerâmicas dependem dos parâmetros e das características intrínsecas do processamento adotado pela indústria; as peças podem ser conformadas por colagem, extrusão, prensagem, entre outros. Quanto à preparação da matéria-prima, o processo de fabricação pode ser a úmido ou a seco. Para muitos produtos, o processo seco é suficiente, particularmente na produção de louça de mesa e em parte da produção de revestimento para piso e paredes. Na confecção de porcelanas técnicas e louças de hotel e restaurante, o processo úmido é requerido para obter a homogeneidade da mistura necessária a integridade e resistência do produto final. Enquanto, no processo a seco, quartzo, feldspato e caulim são misturados diretamente com água, no processo via úmida, a argila é misturada com água (algumas ocasiões com dispersante), podendo permanecer em repouso (até 24h) antes da introdução das matérias-primas não plásticas (quartzo e feldspato). Neste último processo, após a adição do quartzo e do feldspato, ajusta-se a viscosidade através da adição de aditivos poliméricos ou sais solúveis (BRAGANÇA 2002, p.41).

Os principais processos de conformação adotados na produção de artefatos cerâmicos são indicados no fluxograma da Figura 10; extrusão, torneamento, prensagem e colagem são os processos mais utilizados no preparo das cerâmicas brancas e de revestimento.

CLASSIFICAÇÃO		PRODUTO	Matéria-prima							Processo de conformação				Temperatura de Queima (°C)										
Tipo de cerâmica*	GRUPO**/ SETOR		Plástica			Não-plástica				Moagem via úmida	Moagem via seca	Extrusão	Tornearia	Prensagem	Colaagem	800	900	1.000	1.100	1.200	>1.200			
			Argila comum	Argila plástica	Caulim	Feldspato (***)	Filito	Talco	Calcário													Quartzo	Outros	
Cerâmica silicática de base argilosa (ou tradicional)	1	Cerâmica	Blocos, lajes	P								P												
		Vermelha	Telha	P			O					P	P											
			Agregado leve	P						O		P												
	2	Cerâmica Branca		Grés sanitário		P	S	P	O	S	O	P												
				Porcelana Mesa		P	P				P	P	S	S	O									
				Porcelana Eletr.		P	P					P	P	S	S	O								
				Faiança		P	O	S	S	S	P	S	P			P								
					Pisos rústicos	P	O						O		P									
	3	Revestimentos		Pisos via seca	P								P		P									
				Azulejo		P	P			O	S	S	P		P									
			Piso gresificado	O	P	S	S	P	O		S	P	O	P										
			Grês porcelânico		P	S	P		O		S	O	P		P									
Outras	4		Refratários			O				O	P													
	5		Isolantes				O			O	P													
	6		Especiais							O	P													
	7		Cimento	S						P	S	O	P											
	8		Vidro				S			S	P	P												
P	Processo ou composição principal (> 20%)		S	Processo ou composição secundária (< 10%)							O	Processo ou composição ocasional												

Figura 10: Matérias-primas e processos de fabricação utilizados nos principais setores cerâmicos.

Fonte: Motta (2001, p.29).

Após a mistura das matérias-primas, nas proporções adequadas e com as propriedades convenientes para produzir a porcelana desejada, a maior parte da água é removida para obter-se uma porcelana mais densa e resistente. A massa preparada é conformada em peças através do processo selecionado, as quais sofrem uma secagem preliminar, onde são acabadas e rebarbadas; em condições cuidadosamente controladas são completamente secas para posteriormente serem queimadas na temperatura apropriada.

A preparação e detalhes de conformação de uma porcelana elétrica, pelo processo úmido, é mostrada na Figura 11, enquanto outros modos de conformação são apresentados nas Figuras 12 a 14.

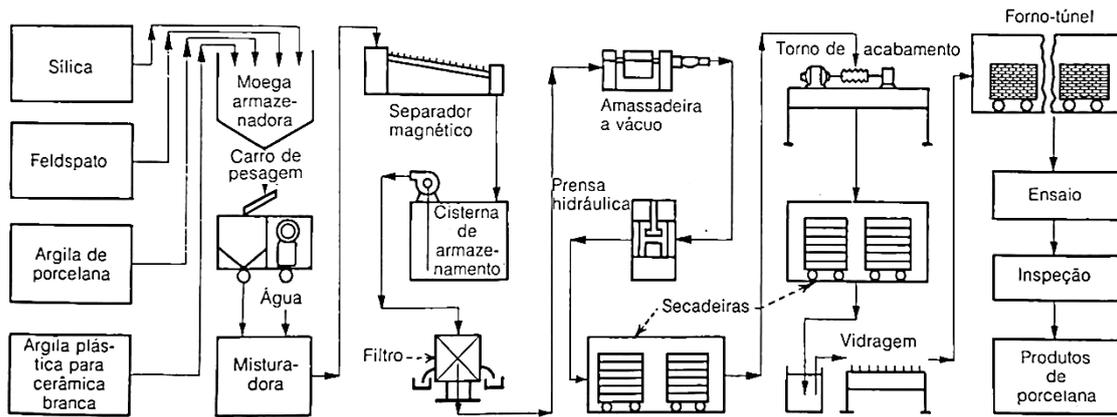


Figura 11: Fabricação de porcelana elétrica pelo processo úmido da Westinghouse.
 Fonte: Shreve & Brink Jr. (2008, p.127).

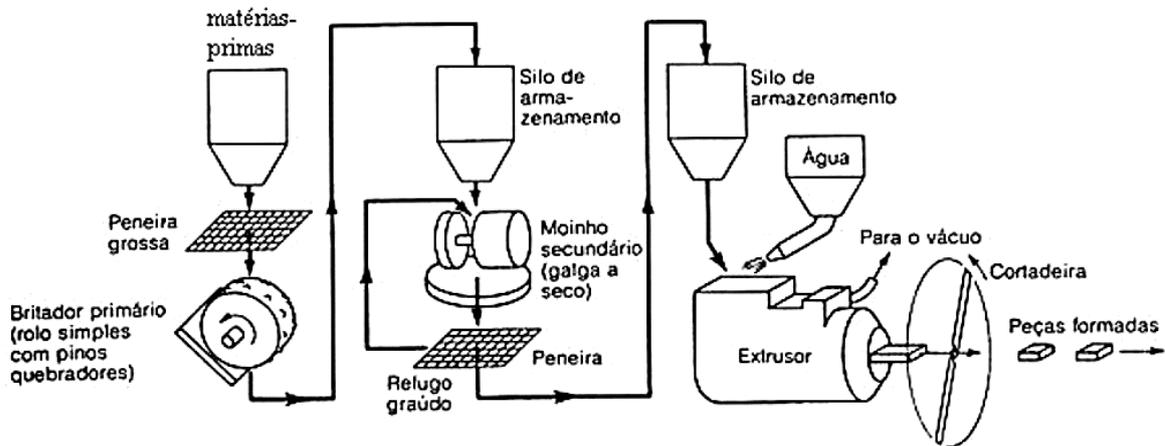


Figura 12: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por extrusão.
 Fonte: Shreve & Brink Jr. (2008, p.128).

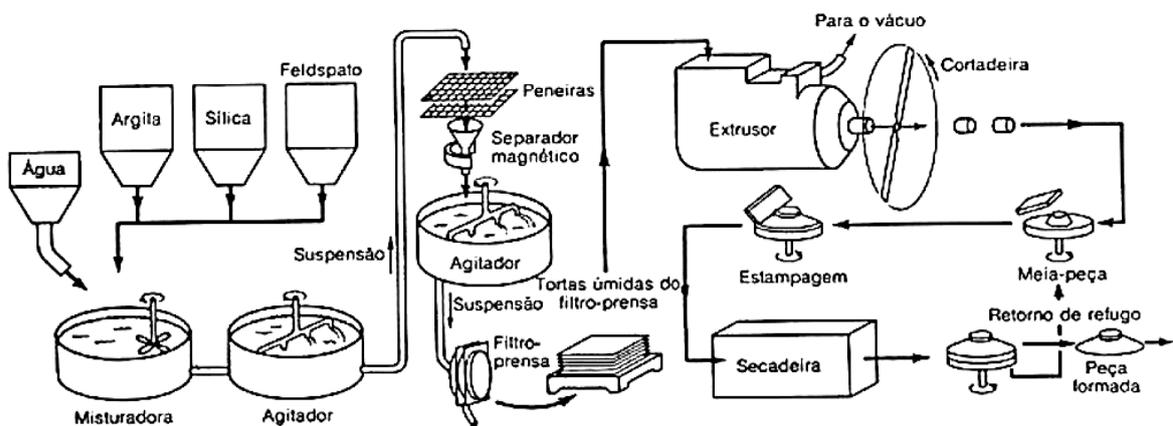


Figura 13: Fluxograma do processo de moldagem por estampagem.
 Fonte: Shreve & Brink Jr. (2008, p.128).

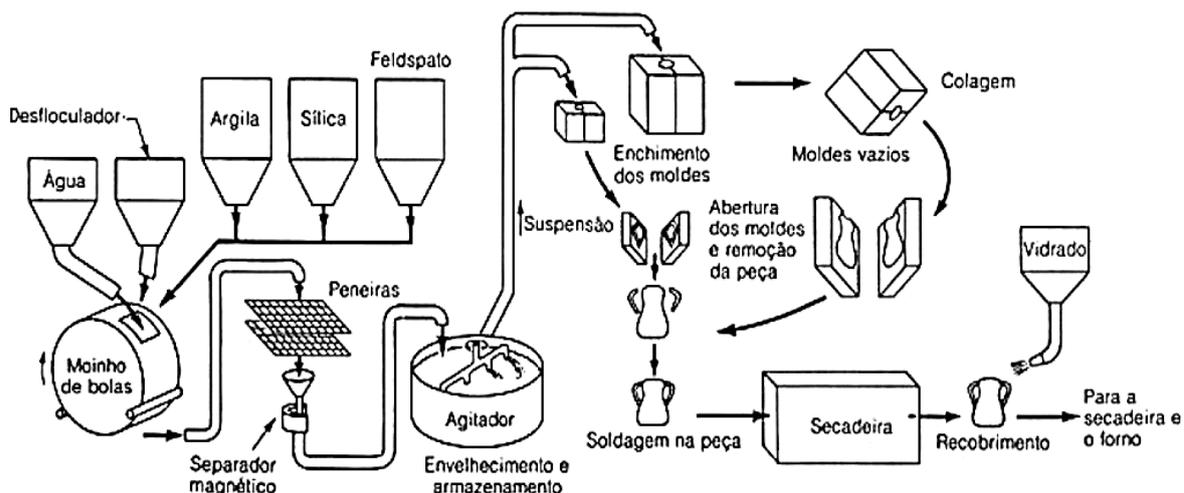


Figura 14: Fluxograma simplificado do processo de moldagem por colagem.

Fonte: Shreve & Brink Jr. (2008, p.129).

3.5 Queima

3.5.1 Sinterização

A sinterização ocorre como o efeito da energia térmica fornecida ao sistema com o objetivo de aglomerar partículas. O processo é considerado efetivo quanto as partículas do pó se unem em elevadas temperaturas promovendo as ligações; as ligações podem ocorrer através da difusão no estado sólido ou através de uma fase líquida (BRAGANÇA 2002, p.57).

As reações no estado sólido envolvem movimentos de átomos e/ou íons e vacâncias, quanto menor o empacotamento dos átomos, mais favorecida será a difusão atômica (VAN VLACK 2017, p.92). O mecanismo de movimento atômico é favorecido quando envolver defeitos pontuais no interior dos sólidos, pois pouca energia é necessária para o movimento do átomo de uma posição ocupada para uma posição adjacente em vacância. Já para movimentos atômicos entre átomos vizinhos de uma estrutura cristalina, uma maior energia é requerida (VAN VLACK 2017, p.94). Para que o movimento atômico ocorra e os átomos mudem de posição, a energia de ativação deve ser superada. Uma menor energia de ativação será requerida na difusão de átomos menores em relação a difusão de átomos maiores; energias de ativação mais elevadas serão necessárias para a difusão em materiais fortemente ligados e de altos pontos de fusão (VAN VLACK 2017, p.97).

A Figura 15(a) ilustra o movimento difusional de um átomo de uma posição ocupada para uma posição adjacente em vacância e a energia de ativação necessária para o percurso difusional atômico. O percurso difusional de um átomo que se move entre átomos vizinhos e a energia de ativação requerida para o movimento atômico intersticial é ilustrado na Figura 15(b).

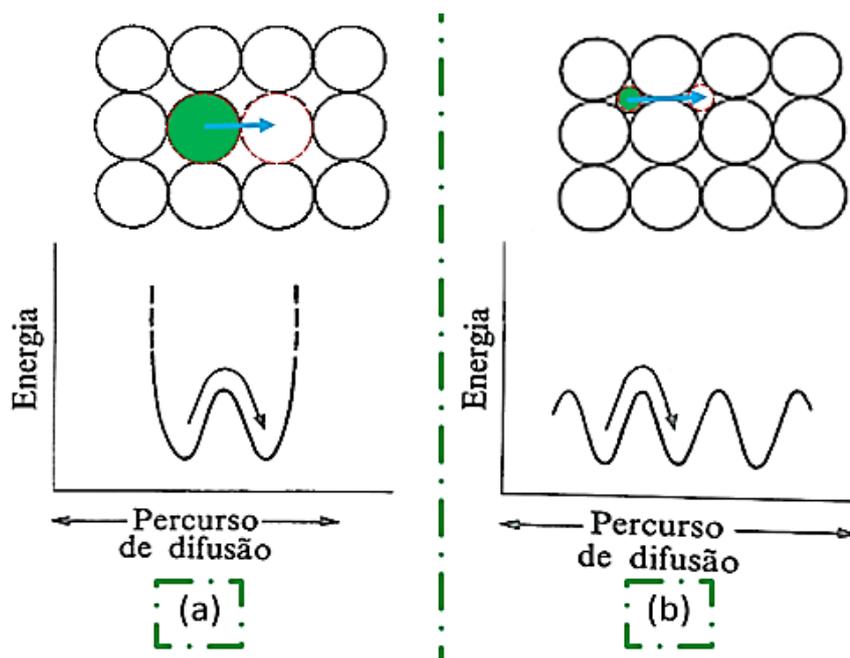


Figura 15: Movimentos atômicos por mecanismo de vazios (a) e por mecanismo intersticial (b).

Fonte: Adaptado de Van Vlack (2017, p.94).

Cerâmicos elétricos e magnéticos são produzidos por sinterização sólida, onde não há a formação de uma fase líquida, pois a sinterização vítrea poderia afetar as propriedades destes materiais (BRAGANÇA 2002, p.58); para estes e outros materiais, a difusão atômica por sinterização sólida em elevadas temperaturas forma uma interface de contato unindo as duas superfícies anteriores, como ilustrado na imagem da Figura 16.

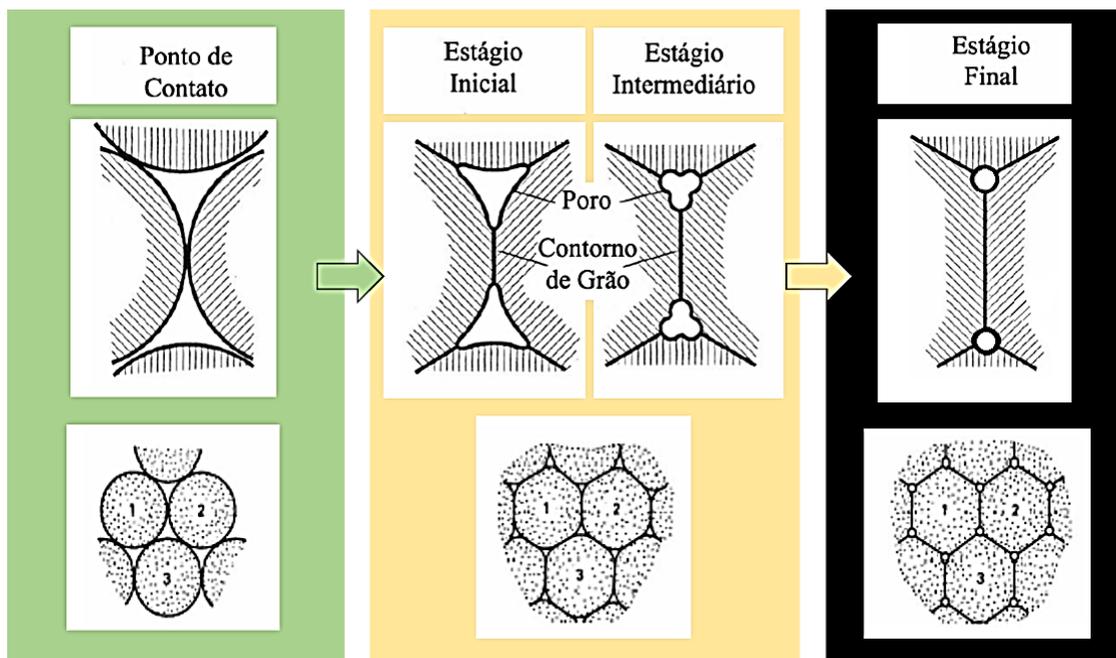


Figura 16: Etapas do processo de sinterização no estado sólido.
Fonte: Adaptado de Cosentino (2006).

A sinterização vítrea ocorre durante a queima de materiais contendo silicatos. As cerâmicas são queimadas acima da linha *solidus* do diagrama de equilíbrio formando um líquido à base de silicatos que flui e penetra nos espaços vazios entre as partículas mais refratárias, reduzindo a porosidade e aproximando as partículas por forças de capilaridade, o que gera, em maior ou menor grau, a depender da composição da formulação, a retração da peça sinterizada devido ao reempacotamento e densificação. O líquido formado pode ser resfriado à temperatura ambiente sem que a cristalização ocorra e sua elevada viscosidade forma uma ligação vítrea muito resistente que adere as partículas adjacentes da microestrutura (VLACK (1963) apud BRAGANÇA (2002, p.57)).

O diagrama leucita-sílica da Figura 17, onde a leucita representa um silicato natural de alumínio e potássio do grupo dos feldspatóides, demonstra a formação de um líquido à base de silicatos, onde os extremos do diagrama representam os componentes puros e os espaços comprometidos entre a linha *solidus* e a linha *liquidus* representam em termos de temperatura, os intervalos de fusão da mistura dos componentes, evidenciando áreas de coexistência no equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida (SEGADÃES, 1987, p.20).

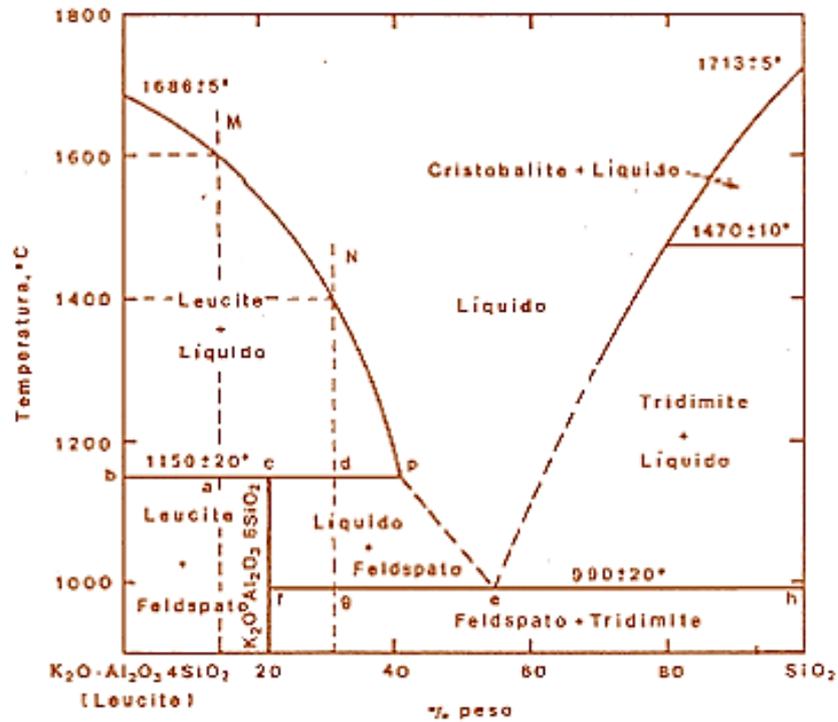


Figura 17: Diagrama binário do sistema leucita-sílica.
 Fonte: Adaptado de Segadães (1987, p.32).

Diagramas binários e ternários tem sido ao longo dos anos um método claro e conciso de representar graficamente o estado de equilíbrio para uma dada composição, temperatura e pressão, no estudo do comportamento da queima de materiais cerâmicos, independente do processo de sinterização ser finalizado antes da mistura fundir e do sistema a priori não atingir o estado de equilíbrio (SEGADÃES 1987, prefácio).

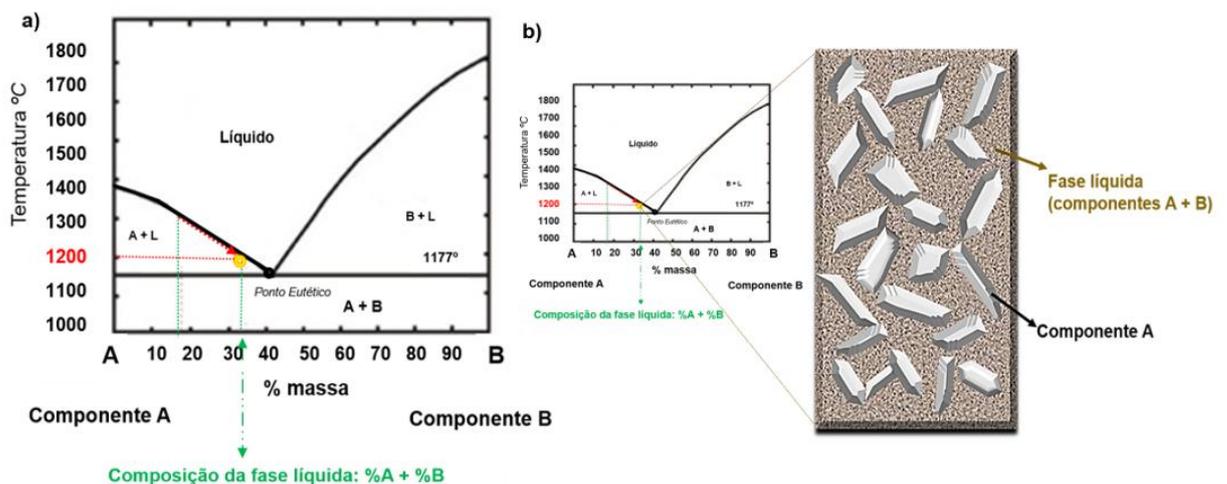


Figura 18: Diagrama genérico de um sistema binário.
 Fonte: Imagem da autora.

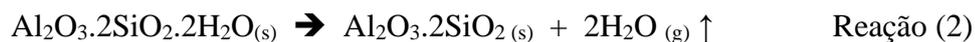
A Figura 18 ilustra áreas de coexistência no equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida (A + L, B + L) de uma dada composição (A + B); sendo possível estimar a quantidade de fases formadas na temperatura de interesse ou em uma faixa de temperatura.

3.5.2 Reações físico-químicas no processo de queima

A alta retração das argilas durante a queima, quando utilizadas como único componente de formulação, exige a adição de um *filler* como o quartzo, uma forma alternativa para restringir a retração excessiva das peças; porém o quartzo possui a característica de uma elevada refratariedade. Para compensar a alta refratariedade do *filler* quartzo, o componente feldspato é adicionado à formulação. O feldspato interage com os demais componentes do sistema cerâmico triaxial, reduzindo a temperatura de queima e promovendo a formação da primeira fase líquida. Cada matéria-prima sofre alterações independentes e em geral não interagem com os demais componentes do sistema em temperaturas inferiores a 1000 °C; porém, em temperaturas superiores a 1000 °C, reações químicas complexas ocorrem a partir de múltiplas interações entre os componentes do sistema e mudanças estruturais são observadas na matriz sinterizada.

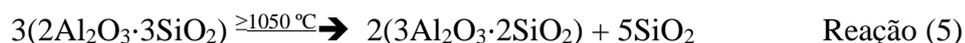
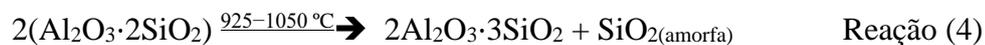
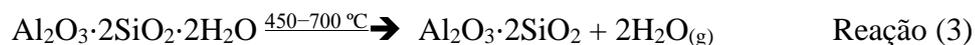
A caulinita possui pouca ou nenhuma água estrutural adsorvida à superfície, portanto, a maior parte da desidratação refere-se a perda das hidroxilas estruturais. Segundo Deer *et al.* (2014, p.374) a maior parcela da desidroxilação deve ocorrer com o aquecimento no intervalo térmico entre 400-525 °C; por ser uma reação endotérmica, seus picos podem facilmente ser observados entre 550-600 °C a partir de uma análise térmica diferencial (DTA) e/ou termogravimétrica (TGA).

A reação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sendo convertida em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), a partir da desidroxilação, é ilustrada na Reação (2).



A desidroxilação gera a reorganização da estrutura, na qual o alumínio de coordenação octaédrica (VI) presente na caulinita altera a sua coordenação para tetraédrica (IV) na metacaulinita.

Ptáček *et al.* (2011, p.20) descrevem alterações que ocorrem com a caulinita, durante a evolução térmica, na sequência da Reação (3) até a Reação (6):



Enquanto a Reação (3) representa a desidroxilação da caulinita e a conversão em metacaulinita, ocorrendo em etapas durante o intervalo térmico entre 450-700 °C, a Reação (4) representa a transformação da metacaulinita em espinélio, onde sílica amorfa é liberada para o sistema, no intervalo térmico compreendido entre 925-1050 °C; a Reação (4) é genérica e representa uma estrutura hipotética de Al/Si para o espinélio com o objetivo de simplificar a forma de apresentação das etapas ocorridas durante a evolução térmica da caulinita. Bragança (2002, p.66) cita que durante a transformação da metacaulinita em espinélio vacâncias podem ocorrer na estrutura real do espinélio e a alumina é um dos produtos da reação.

A Reação (5) indica que acima de 1050 °C a estrutura do espinélio, fase metaestável, seja convertida na estrutura da mulita; em temperaturas mais elevadas ($\geq 1200\text{ }^\circ\text{C}$) a Reação (6) indica a conversão de sílica amorfa em cristobalita.

Bragança (2002, p.67) descreve uma distinção na origem da formação da mulita dos sistemas triaxiais, enquanto a mulita primária advém da transformação do espinélio de origem da matéria-prima caulim, a mulita secundária teria sua origem nas reações entre o líquido da fusão da matéria-prima feldspato em contato com os relictos da argila. Devido a diferença do ambiente de formação, uma vez que, o feldspato fundido possui menor teor de alumínio que a argila, a mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) apresenta na composição química uma menor concentração de alumina, na proporção de 3:2, e um percentual correspondente a 71,8% de Al_2O_3 e 28,2% de SiO_2 ; enquanto a mulita primária ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) com um maior percentual de alumina, proporção de 2:1, possui um percentual correspondente a 77,2% de Al_2O_3 e 22,8% de SiO_2 . Diferenças na morfologia de ambos os cristais também são observados, enquanto a mulita primária apresenta em

geral pequenos cristais ($<0,5\mu\text{m}$) e sua morfologia adquire a forma de escamas, a mulita secundária apresenta uma estrutura acicular alongada, na forma de agulhas e seus cristais possuem em geral comprimentos maiores que $1\mu\text{m}$ (IQBAL e LEE 2000, p.3121).

Enquanto as reações descritas por Ptáček *et al.* (2011, p.20) indicam a sequência das alterações que ocorrem com a caulinita durante o aquecimento, o estudo de Santos *et al.* (2006) contribui com informações sobre as transformações térmicas independentes que ocorrem em parte da estrutura da gibbsita, camada octaédrica do estrato da caulinita. Santos *et al.* (2006, p.136) descrevem os intervalos térmico de 200-700 °C para conversão da gibbsita em alumina-chi ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$), entre 500-1000 °C a conversão da alumina-chi em alumina-kappa ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a obtenção da alumina-alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) entre 900-1550°C; sendo a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fase termodinamicamente estável, baseando-se na estabilidade relativa da rede cristalina (CASTRO 2005, p.10; SALEM *et al.* 2014, p.108). Segundo Santos *et al.* (2006, p.133) as transformações térmicas da caulinita e da gibbsita nas argilas estudadas, foram independentes até o intervalo térmico de 1100-1200 °C, pois acima desse intervalo, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a sílica de várias procedências (metacaulinita, espinélio Al/Si) começaram a interagir, resultando no aumento do teor de mulita e na redução de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do sistema.

A formação de eutéticos da sílica com feldspatos potássicos em 985 °C, ou feldspatos sódicos em 1050 °C, promove o início da formação da primeira fase líquida dos sistemas triaxiais. Enquanto a sílica da decomposição do caulim é a primeira a reagir com o feldspato, o quartzo é dissolvido gradualmente na fase vítrea, tendo uma taxa de dissolução significativa somente em temperaturas mais elevadas. A formação da fase líquida é praticamente finalizada com a fusão completa do feldspato potássico em 1150°C, temperatura de fusão da fase mineral. O líquido formado com a fusão do feldspato começa a ficar saturado com a sílica do caulim e com a dissolução do quartzo, e acima de 1200°C é observado o crescimento de cristais prismáticos de mulita, em regiões contendo relictos de feldspato remanescente (BRAGANÇA 2002, p.66-67).

Diante da complexidade das reações físico-químicas da queima dos materiais cerâmicos, diversas pesquisas têm dado atenção às transformações da microestrutura, para a melhor compreensão dos efeitos da energia térmica sobre esses sistemas.

Estudos realizados em sistemas ternários ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) mostraram que diferentes razões de $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Na})$ podem induzir alterações no comportamento de íons monovalentes (Na^+), de modificadores de rede para cargas compensadoras de rede na

presença de Al^{3+} , alterando a microestrutura de fundidos de aluminossilicato alcalino (LE LOSQ *et al.* 2014).

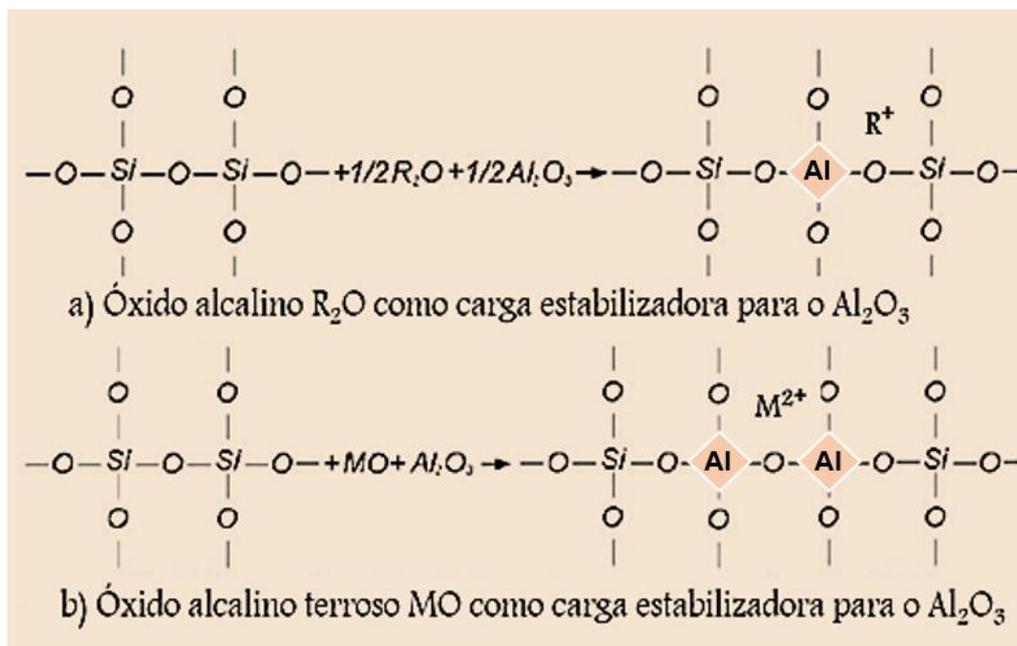


Figura 19: Alumina atuando como espécie formadora de rede em sistemas ternários $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO/R}_2\text{O}$.

Fonte: Adaptado de WU (2015, p.14).

A Figura 19 ilustra a alumina atuando como uma espécie formadora de rede em sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO/R}_2\text{O}$ e a estabilidade de Al^{3+} adquirida por ligações não direcionais com íons de cargas monovalentes, Figura 19(a), e/ou íons bivalentes, Figura 19(b).

Enquanto em coordenação octaédrica íons Al^{3+} podem modificar a rede vítrea, íons Al^{3+} em coordenação tetraédrica possuem a capacidade de formar rede, diminuindo os oxigênios não-ponteantes e consequentemente elevando a viscosidade do sistema; sendo mais frequente a atuação da alumina em sistemas vítreos como uma espécie formadora de rede (CONTARTESI 2019, p.49).

Diferentemente do comportamento de Al^{3+} em coordenação tetraédrica (formador de rede no derretimento de aluminossilicatos), o alumínio de origem das dissoluções da mulita (em temperaturas elevadas), possivelmente atue como um modificador de rede, uma vez que, por exceder a relação $\text{Al}/(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})$ dos feldspatos, não haveria cargas compensadoras disponíveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) para estabilizar Al^{3+} (CONTE *et al.* 2020, p.1751).

3.5.3 Fases formadas na queima

Teoricamente a formação da primeira fase líquida tem início a 985°C, Figura 20, que é o ponto eutético encontrado no diagrama da sílica com o feldspato potássico. A formação da fase líquida é praticamente finalizada com a fusão completa do feldspato potássico, na temperatura de fusão do mineral a 1150°C (BRAGANÇA 2002, p.37). Relações de equilíbrio do sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ são mostradas na Figura 21(a).

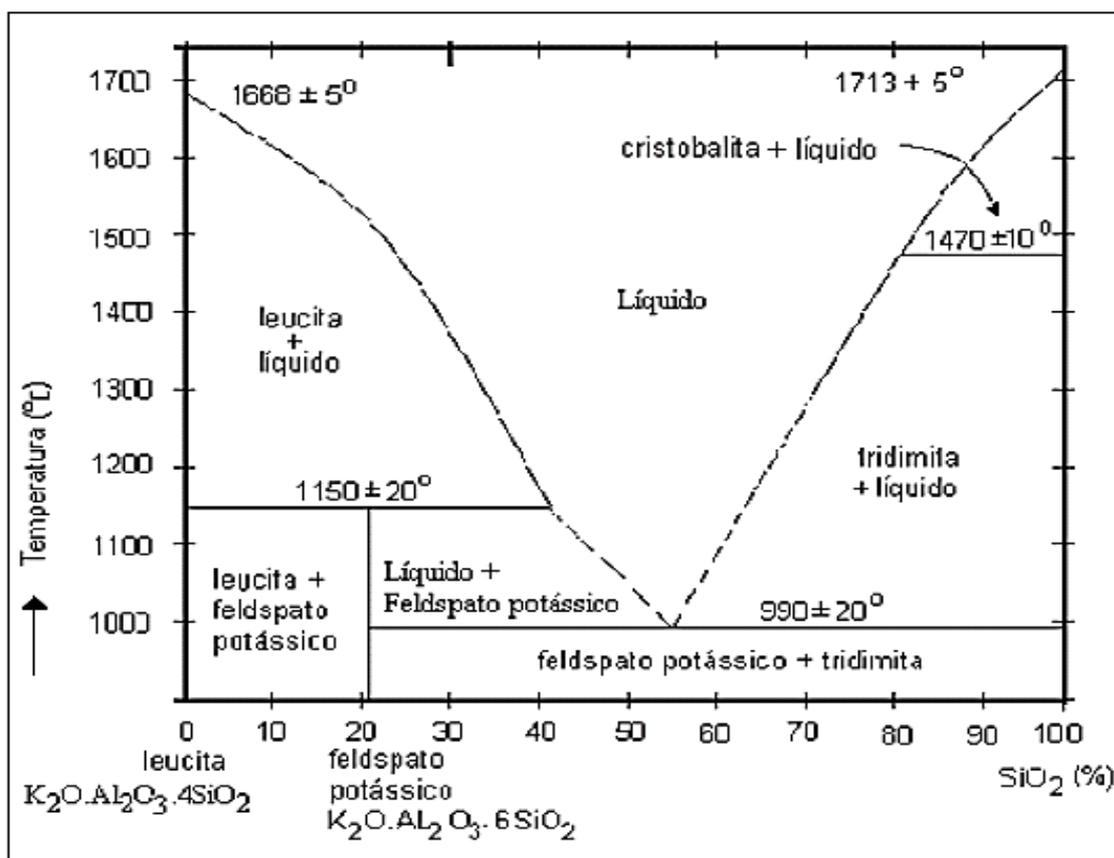


Figura 20: Diagrama de fases do sistema Leucita - SiO₂.

Fonte: Hlavác (1987) apud Bragança (2002, p.39).

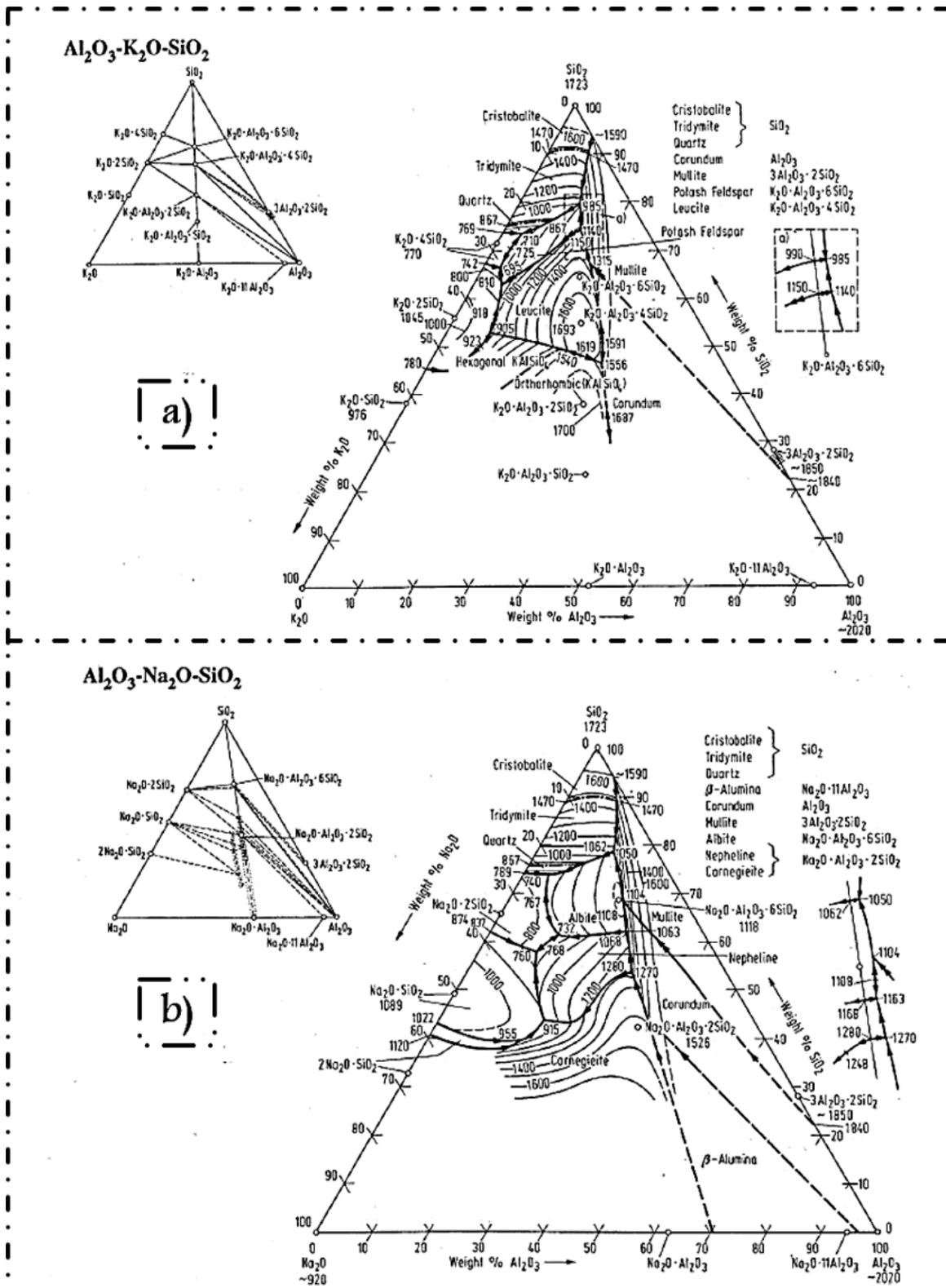


Figura 21: Diagrama ternário sistemas K₂O-Al₂O₃-SiO₂ (a) e Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (b).
 Fonte: Adaptado de Eisenhüttenleute *et al.* (1995, p.112;117).

Teoricamente a formação da primeira fase líquida do feldspato sódico inicia a 1050 °C, temperatura indicada pelas relações de equilíbrio do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, Figura 21(b); enquanto a fusão da albita pura é indicada na temperatura de 1118 °C, Figura 22.

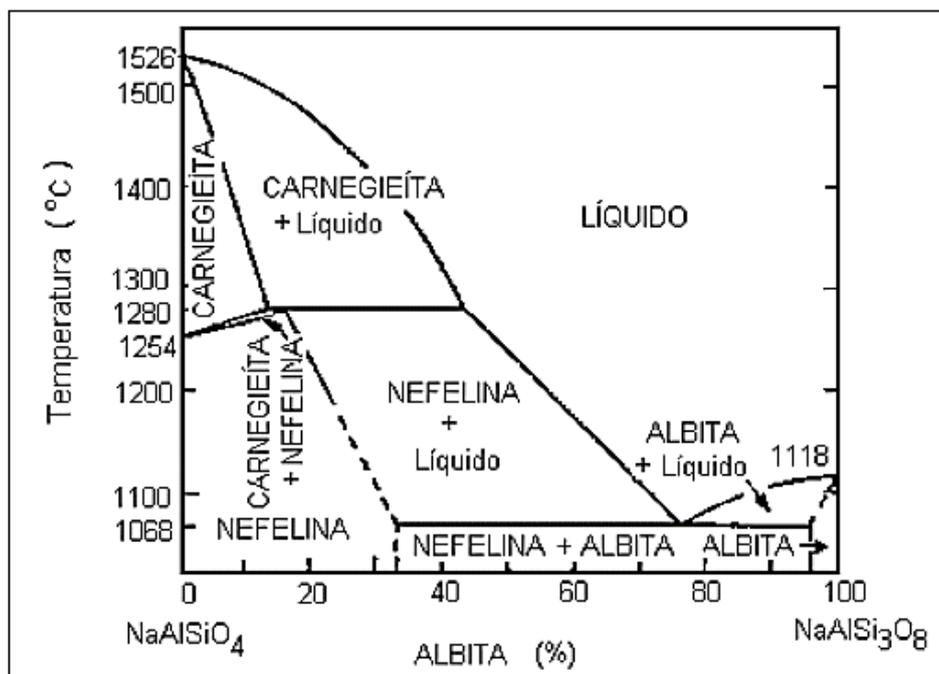


Figura 22: Diagrama de fases para o sistema nefelina-carnegeieíta-albita.
Fonte: Konta (1981) apud Bragança (2002, p.39).

A menor temperatura, para o início da formação da primeira fase líquida, de um sistema contendo feldspato potássico beneficia a queima das porcelanas, porém, a presença de albita no feldspato potássico, pode trazer um benefício ainda maior, pois auxilia para que a redução da temperatura de fusão do sistema seja mais intensa. À medida que ocorre o aumento da energia térmica do sistema, a porosidade é eliminada pela permeabilidade do fluxo viscoso do líquido entre os poros (CARTY e SENAPATI 1998, p.13).

Carty e Senapati (1998, p.14) indicam a temperatura de 1075 °C para a formação da mulita advinda da fase metaestável do espinélio. No entanto, fatores como a diversidade da composição química das matérias-primas naturais, formulações de compostos e metodologias utilizadas durante o processo de queima, podem inferir na temperatura de início de formação da fase cristalina da mulita. Medeiros *et al.* (2016, p. 266) descrevem a formação da fase cristalina da mulita, por sinterização reativa de fontes sílico-aluminosas, ocorrendo a partir da difusão iônica das espécies envolvidas, onde os

íons de Al^{3+} seriam difundidos para o interior das camadas de SiO_2 , formadas durante a decomposição da caulinita ($> 500\text{ }^\circ C$), caracterizando a multização como um processo lento e termicamente ativado.

Após o término da sinterização, à medida que ocorre o resfriamento da peça, a deformação piropelástica e a relaxação dentro da fase vítrea previnem o desenvolvimento da tensão residual até a transição vítrea ser alcançada. Tensões residuais podem surgir após o resfriamento da peça devido a diferença de contração entre a fase vítrea e as fases cristalinas da mulita e do quartzo, e em alguns casos da alumina e da cristobalita. A inversão displaciva do quartzo- β para quartzo- α na temperatura de $573\text{ }^\circ C$ resulta em um volume de contração da partícula de 2%, que pode originar rupturas na matriz vítrea e na partícula do quartzo; a severidade das rupturas está relacionada ao tamanho da partícula e a taxa de resfriamento (BRAGANÇA 2002, p.68). O intervalo térmico entre $200\text{-}275\text{ }^\circ C$ é caracterizado pela inversão displaciva da cristobalita- β para cristobalita- α , podendo resultar em uma variação de aproximadamente 5% no volume da partícula, porém, essa inversão possui uma maior barreira da energia de ativação, reduzindo assim, a probabilidade de rupturas severas na estrutura (CARTY e SENAPATI 1998, p.14).

A descrição das fases de uma formulação de porcelana, queimada em diversas temperaturas e mantidas na temperatura máxima de queima por três horas, é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Fases de uma porcelana queimada em diversas temperaturas.

<i>Temperatura</i>	<i>Fases presentes</i>
Antes da queima	quartzo- α , caulinita, microclínio e nefelina
600 °C	quartzo- α , microclínio e nefelina
700 °C	quartzo- α , microclínio, nefelina e sanidina
800 °C	quartzo- α , microclínio, nefelina e sanidina
900 °C	quartzo- α , microclínio, nefelina e sanidina
1000 °C	quartzo- α , microclínio e nefelina
1100 °C	quartzo- α , microclínio, nefelina, mulita e vítrea
1200 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1300 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1400 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1500 °C	quartzo- α , mulita, cristobalita e vítrea

Fonte: Iqbal e Lee (2000, p.3123).

A Tabela 6 está relacionada as fases de uma formulação desenvolvida com 30% de quartzo, 55% de caulim e 15% de nefelina-sienito, no estudo experimental de Iqbal e

Lee (2000, p.3122); sendo o microclínio a fase mineral predominante contida na nefelina-sienito.

A descrição das fases de uma porcelana triaxial tradicional, formulação contendo 50% de caulim, 25% de quartzo e 25% de feldspato, sinterizada entre 1200-1420 °C é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Fases de uma porcelana triaxial tradicional.

<i>Temperatura</i>	<i>Fases presentes</i>
1200 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1240 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1280 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1320 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1340 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1380 °C	quartzo- α , mulita e vítrea
1420 °C	quartzo- α , mulita e vítrea

Fonte: Adaptado de Bragança (2002, p.154-156).

A Tabela 8 contém dados das fases formadas na queima de uma porcelana com a substituição total da matéria-prima feldspato por resíduo de pó de vidro sodo-cálcico, sinterização entre 1200-1280 °C, mantendo-se constantes as proporções das matérias-primas caulim (50%) e quartzo (25%).

Tabela 8: Fases de uma porcelana com a substituição total da matéria-prima feldspato por resíduo de vidro sodo-cálcico.

<i>Temperatura</i>	<i>Fases presentes</i>
1200 °C	anortita, quartzo- α , mulita e vítrea
1220 °C	anortita, quartzo- α , mulita e vítrea
1240 °C	anortita, quartzo- α , mulita e vítrea
1260 °C	anortita, quartzo- α , mulita e vítrea
1280 °C	anortita, quartzo- α , mulita e vítrea

Fonte: Adaptado de Bragança (2002, p. 175-176).

A presença das fases quartzo (SiO_2) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) são comuns em ambas as porcelanas, porcelana triaxial e porcelana com resíduo de vidro. No entanto, a porcelana com a substituição da matéria-prima fundente (feldspato) por resíduo de vidro sodo-cálcico, apresenta além das fases quartzo e mulita, a formação da fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); cuja quantidade é limitada pelo teor de cálcio no resíduo de vidro. A substituição integral do feldspato por resíduo de vidro sodo-cálcico pode reduzir

significativamente o intervalo de queima desta porcelana, como mostra o estudo experimental de Bragança (2002, p.206-207), onde uma redução de 100 °C pode ser observada em relação a porcelana tradicional.

Os estudos experimentais de Matteucci *et al.* (2002), grês porcelânico contendo de 5-10% de resíduo de vidro, e de Marinoni *et al.* (2013), louça sanitária com a substituição integral do agente fundente (22% - feldspato) por resíduo de vidro, mostraram maiores quantificações da fase vítrea formada em relação a formulação padrão, quando resíduo de vidro substitui parcial ou integralmente a matéria-prima fundente.

3.5.4 Microestrutura

A microestrutura das porcelanas é caracterizada pela presença de fases cristalinas, as quais estão envolvidas por uma matriz vítrea que atua como ligante na união de todas as partículas. A microestrutura é fortemente influenciada pela temperatura de queima, diâmetro das partículas, natureza da composição química e mineralógica das matérias-primas (BRAGANÇA 2002, p.73).

A evolução microestrutural das fases formadas durante o processo de queima de uma cerâmica triaxial, com o aumento da energia térmica fornecida ao sistema, é apresentada de forma ilustrativa na imagem da Figura 23.

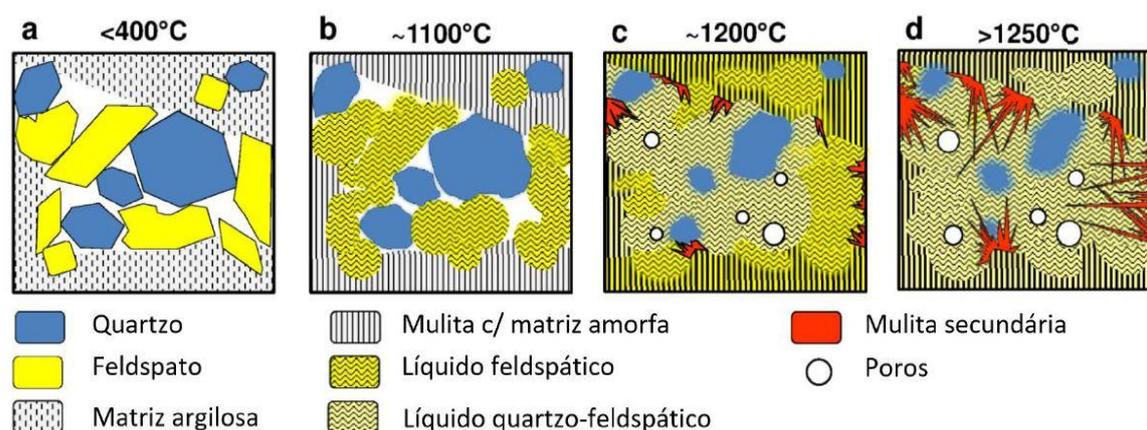


Figura 23: Evolução microestrutural e fases formadas em uma cerâmica triaxial.

Fonte: Zanelli *et al.* (2019, p.09).

A Figura 23(a) ilustra partículas das matérias-primas (quartzo e feldspato) dispersas em uma matriz argilosa em temperatura < 400 °C. O início da formação da fase líquida, com a fusão da matéria-prima feldspato, é ilustrado na Figura 23(b); mulita primária e quartzo são constituintes da matriz amorfa (~ 1100 °C). Em temperatura próxima de 1200 °C, Figura 23(c), parte do quartzo começa a ser dissolvido e é acrescido a fase líquida (formada inicialmente pela fusão do feldspato), contribuindo assim para o aumento da fase líquida do sistema, enquanto a mulita secundária começa a ser formada. Acima de 1250 °C, Figura 23(d), ocorre um aumento na formação da mulita, com o crescimento dos cristais da mulita secundária. A imagem ilustrativa indica a porosidade surgindo na microestrutura em temperatura próxima de 1200 °C e o aumento do diâmetro dos poros acentuado em temperaturas mais elevadas, indicando uma provável redução da resistência mecânica microestrutural. Entretanto, se a formação do líquido for suficiente e as condições de queima adequadas, tende-se a redução e/ou eliminação da porosidade.

Acredita-se que o oxigênio liberado na redução do ferro da hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$) seja um fator de contribuição para o aumento dos poros no estágio final da sinterização (ZANELLI *et al.* 2019, p.10). Outro fator relevante e que exige cuidados no processamento de queimas prolongadas é o aumento do volume da porosidade fechada. O fenômeno ocorre com o aumento da temperatura e o avanço do fluxo laminar da fase vítrea, onde a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros tende a superar o valor da tensão superficial da fase vítrea, fazendo com que o volume dos poros aumente, fenômeno conhecido como inchamento ou estufamento (*bloating*) dos poros (LENGLER 2006, p.37).

Bragança (2002) descreve a microestrutura de uma porcelana tradicional constituída basicamente por matriz vítrea contendo fases cristalinas de quartzo, mulita primária e secundária, poros, relictos de argila e de feldspato. As mesmas características são observadas na microestrutura da porcelana com resíduo de vidro, exceto por não apresentar a formação da mulita secundária e diferindo da porcelana tradicional por apresentar uma menor quantidade de fases cristalinas e uma maior quantidade de fase vítrea.

3.6 Simulações termodinâmicas

Dados e cálculos termodinâmicos, baseados na minimização da energia livre do sistema, têm sido utilizados em materiais cerâmicos para deduzir a natureza das fases (sólida/líquida), sua composição química e para entender fenômenos de reações na condição de equilíbrio a elevadas temperaturas (LUZ & PANDOLFELLI 2011, p.294).

Da Cruz (2016) realizou simulações termodinâmicas, concomitantemente a análises práticas laboratoriais, para avaliar o mecanismo de reação/dissolução da camada protetora de silicato dicálcico (C_2S) em refratários doloma-c empregados na produção de aço, em função dos principais compostos fundentes (Al_2O_3 , FeO_n e CaF_2) presentes no processo de aciaria, e especificamente, a influência da formação de fases e da temperatura de reação das fases que levam à fusão/dissolução do C_2S .

Simultaneamente, ferramentas de análise termodinâmica e microestrutural têm auxiliado na avaliação da atuação de diferentes antioxidantes na resistência a corrosão de cerâmicas refratárias contendo carbono em sua composição, como mostram os estudos de Chan *et al.* (1998), Zhang & Lee (2001) e Zhang *et al.* (2001).

Após analisar diversos materiais e diferentes situações, Luz & Pandolfelli (2011) comprovaram as vantagens e facilidades que uma ferramenta termodinâmica pode proporcionar para o melhor entendimento das transformações sofridas na microestrutura dos diferentes materiais cerâmicos. Ainda que o processo de corrosão de cerâmicas refratárias, por ser um fenômeno complexo e ainda não claramente compreendido, seja o mais estudado por meios de simulações, diversos processos, aplicações e materiais podem ser estudados com o uso de programas de cálculos termodinâmicos. Mesmo com a desvantagem de não haver indicativos de aspectos cinéticos e da distribuição espacial de cada produto de reação formado, o uso de uma ferramenta termodinâmica tem-se mostrado relevante no estudo das transformações da microestrutura dos materiais cerâmicos. Considerando, que todos os resultados dos cálculos termodinâmicos correspondem a uma situação de equilíbrio, condição esta que quase nunca é alcançada nos ensaios práticos, para o completo entendimento dos mecanismos de reação, ainda são necessárias ambas as análises, termodinâmica e microestrutural (LUZ & PANDOLFELLI 2011, p.303).

3.6.1 Ferramenta de cálculo - software FactSage

A ferramenta de análise termodinâmica química, utilizada nesta pesquisa para o estudo dos sistemas complexos de multicomponentes das formulações cerâmicas, possui mais de quarenta anos de atuação desde a sua criação, no ano de 1976 na Escola Politécnica de Montreal (Universidade de Montreal) - Canadá. Desde sua criação, houve inúmeras melhorias, entre elas a expansão da capacidade de armazenamento de informações na base de dados termoquímicos integrados. Atualmente fornece licenças para universidades e laboratórios de pesquisa governamentais e não governamentais em inúmeros países, incluindo licenças para a indústria. O projeto de abrangência da ferramenta inclui estudos termoquímicos para diversas aplicações, desde a termoquímica do processamento pirometalúrgico, aplicações da hidrometalurgia e eletrometalurgia, corrosão, tecnologia do vidro, combustão, cerâmica, geologia e entre outros, estudos ambientais (BALE *et al.* 2016, p.35).

O software de cálculo contém módulos executáveis e o menu principal (Figura 24) oferece o acesso de entrada as categorias dos módulos de informações, base de dados, cálculos e manipulação de dados. Cada módulo do software FactSage é provido por bancos de dados integrados, para as mais diversas soluções de sistemas. O *FactPS* é um banco de dados padrão de substâncias puras para 4777 compostos, avaliado e otimizado para ser termodinamicamente consistente com o banco de dados *FToxid*. Este último, é o banco de dados de óxidos para escórias, vidros, minerais, cerâmicas, refratários, entre outros, e contém dados estequiométricos referentes a 374 óxidos e 87 soluções interativas de óxidos (sólido-líquido) (BALE *et al.* 2016, p.36).

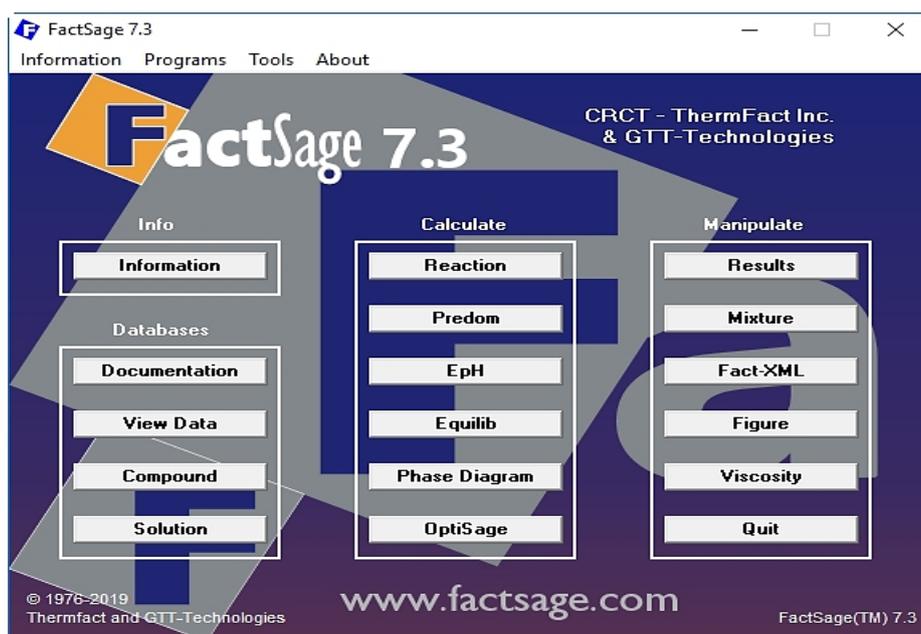


Figura 24: Acesso de entrada para as quatro categorias de módulos - informações, base de dados, cálculos e manipulação de dados.

Fonte: FactSage (2020).

O módulo *Equilib*, com base no algoritmo *ChemApp*, fornece o cálculo da minimização da energia de Gibbs em cenários de equilíbrio multifásicos e de multicomponentes, com opções de apresentação do detalhamento de cálculo em gráficos, figuras e tabelas (BALE *et al.* 2016, p.42); a interface do software com o sistema operacional permite a exportação e o intercâmbio dos dados do detalhamento de cálculo, para tabelas em planilhas Excel e posterior adaptação a gráficos personalizados.

A ferramenta de cálculo disponibiliza ao pesquisador unidades opcionais para a entrada dos óxidos representativos de cada formulação/sistema; a imagem da Figura 25 ilustra a tela de entrada para um sistema simples de óxidos representativos, utilizando-se da opção de entrada com percentuais em massa (g). Após a entrada dos dados, óxidos representativos de cada sistema, a seleção das fases desejáveis e/ou restrições das propriedades dos cenários idealizados de equilíbrio, são realizadas através das configurações na tela de seleção (imagem da Figura 26).

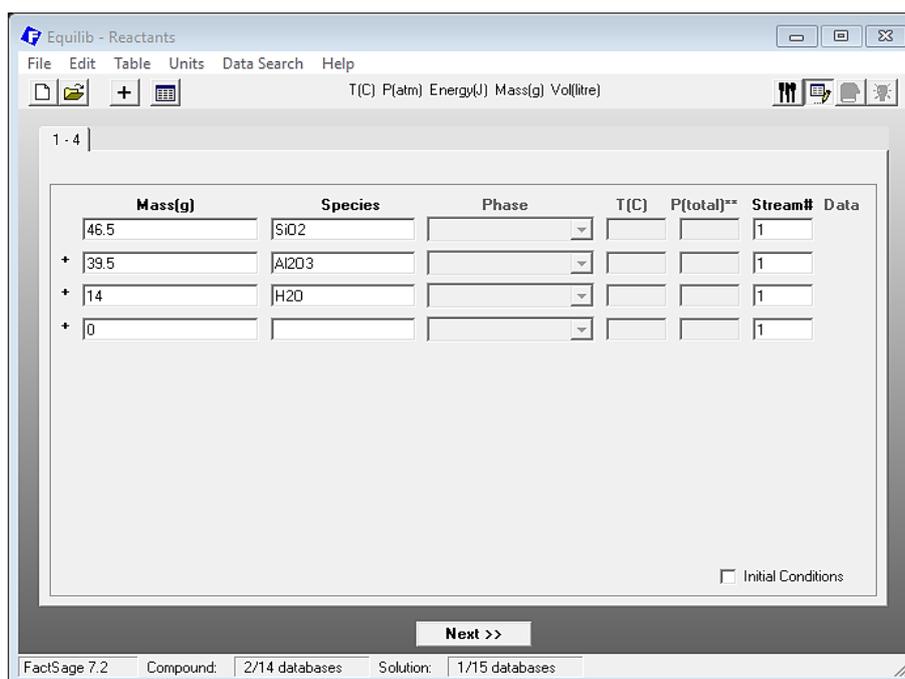


Figura 25: Entrada de dados a partir dos óxidos representativos de um sistema ternário simples.

Fonte: Simulação FactSage versão 7.2.

Um exemplo da apresentação do detalhamento de cálculo, relatório contendo dados de informações de um intervalo térmico selecionado e as sucessivas transições de fases, está contido na imagem da Figura 27, a partir da entrada de um sistema simples de óxidos representativos.

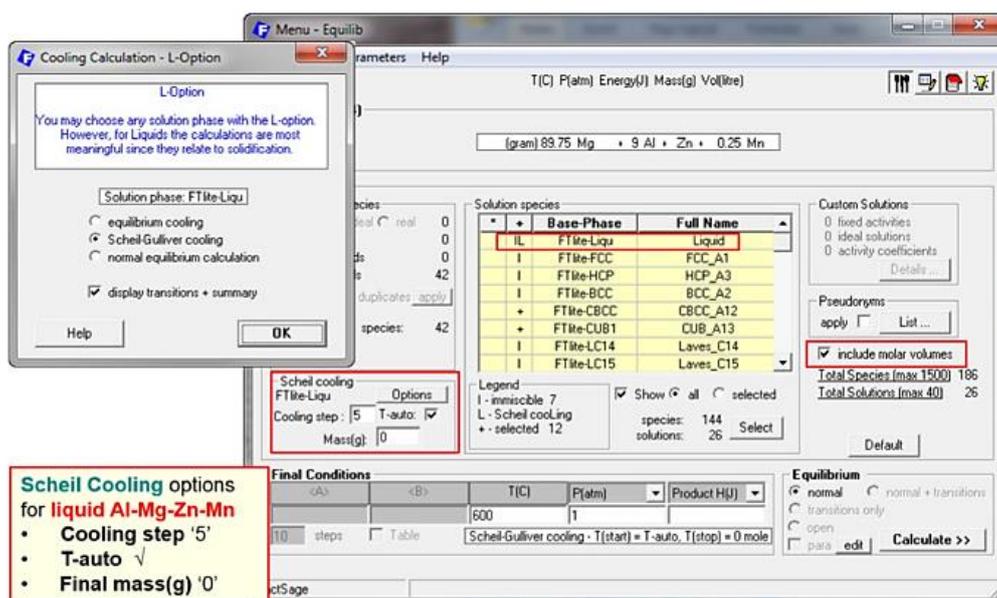


Figura 26: Configurações de seleção e/ou restrições das propriedades.

Fonte: Bale *et al.* (2016, p.42).

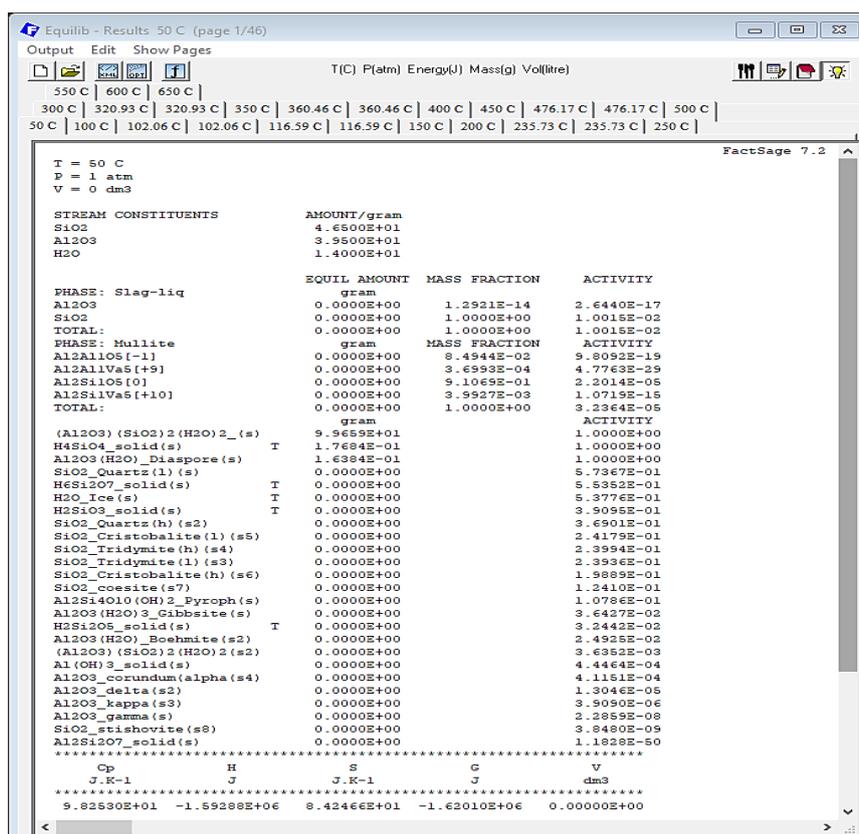


Figura 27: Relatório de apresentação do detalhamento de cálculo para um sistema simples de óxidos representativos.

Fonte: Simulação FactSage versão 7.2.

O software FactSage possibilita que os dados do detalhamento de cálculo da função *Equilib*, espécies químicas da fase líquida de cada sistema simulado, sejam utilizadas no módulo de manipulação de dados, com o recurso da função *Viscosity* para o cálculo teórico da viscosidade da fase líquida. O recurso da função *Viscosity*, disponibiliza ampla variedade de óxidos para o cálculo teórico da viscosidade da fase líquida, entre eles SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, FeO, Fe₂O₃, NiO, PbO, ZnO, Na₂O, K₂O, B₂O₃, TiO₂, Ti₂O₃, CaF₂, MgF₂, AlF₃, NaF, KF, MnF₂, FeF₂, FeF₃, NiF₂, PbF₂ e ZnF₂.

3.7 Viscosidade

A viscosidade de um fluido é entendida como a resistência interna exercida pelas moléculas ao deslizamento. A força F , que se exerce entre as duas superfícies paralelas e contínuas de um líquido é proporcional à superfície de contato, A , e ao gradiente de velocidade de deslizamento, dv/dx , de acordo com a Equação 3:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde η é o coeficiente de viscosidade que depende da natureza do líquido (NAVARRO 1991, p.337).

Ainda que possam existir pequenas variações, alguns pontos fixos críticos da viscosidade de vidros são apresentados de forma resumida na Tabela 9.

Tabela 9: Pontos críticos da viscosidade de vidros.

Viscosidade $\log_{10}(\eta \text{ Pa.s})$	Ponto crítico	Descrição
1	<i>Melting Point</i>	Ponto de fusão: vidro encontra-se fundido
3	<i>Working Point</i>	Ponto de trabalho ou imersão: vidro pode ser facilmente deformado ou moldado
4	<i>Flow Point</i>	Ponto de fluxo: vidro flui livremente
6,6	<i>Littleton Softening Point</i>	Ponto de amolecimento do vidro
8-10	<i>Dilatometric Softening Point</i> (Td)	Intervalo de amolecimento dilatométrico do vidro
10.5	<i>Deformation Point</i>	Ponto de deformação do vidro
11-12,3	<i>Glass Transition Temperature</i> (Tg)	Temperatura de transição vítrea (Tg)
12	<i>Annealing Point</i>	Ponto de recozimento superior do vidro
13,5	<i>Strain Point</i>	Ponto de recozimento inferior do vidro

Fonte: Adaptado de Contartesi (2019, p.42).

A curva viscosidade-temperatura da Figura 28 indica os principais intervalos de referência com pontos fixos para vidros sodo-cálcicos.

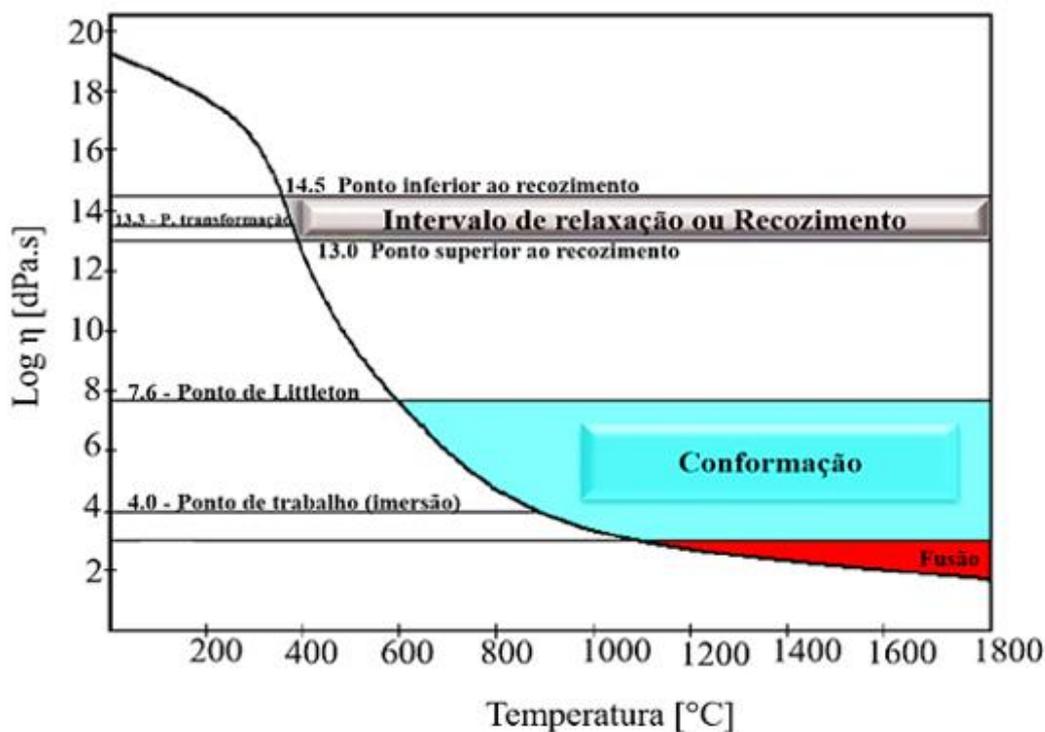


Figura 28: Curva viscosidade para vidros sodo-cálcicos.
 Fonte: Adaptado de Navarro (2003) apud Matsinhe (2012, p.56).

Enquanto, na região do ponto de fusão ($\sim 1 \log_{10} (\eta \text{ Pa}\cdot\text{s})$) o vidro encontra-se fundido, fluido o suficiente a ponto de ser considerado como um líquido, no ponto de trabalho ou de imersão ($\sim 3 \log_{10} (\eta \text{ Pa}\cdot\text{s})$) o vidro pode facilmente ser deformado ou moldado, por esse motivo, grande parte das operações de fabricação são realizadas próximas a esse intervalo de referência. No ponto de fluxo ($\sim 4 \log_{10} (\eta \text{ Pa}\cdot\text{s})$) o vidro flui livremente, já no ponto de *Littleton*, também chamado de ponto de amolecimento ($\sim 6,6 \log_{10} (\eta \text{ Pa}\cdot\text{s})$), o vidro deforma-se sob seu próprio peso; podendo ser medido facilmente e com grande precisão, sendo um dos pontos principais na teoria de vidros. Apesar disso, não costuma ser considerado como limite inferior de trabalhabilidade. O intervalo de trabalhabilidade dos vidros costuma ser compreendido entre valores de viscosidades de 3 a $7 \log_{10} (\eta \text{ Pa}\cdot\text{s})$ (CONTARTESI, 2019, p.43).

3.7.1 Efeito da temperatura sobre a viscosidade

A energia térmica aplicada a sistemas vítreos, a partir de um nível de aquecimento, tende a gerar rupturas nas ligações mais fracas (quebra das ligações interatômicas), promovendo a fragmentação parcial do retículo e diminuindo a viscosidade. Sendo a distribuição irregular da energia reticular da estrutura, responsável pela ausência de um ponto de fusão definido nos sistemas vítreos, intervalos térmicos mais ou menos amplos, facilitam a fluência e a transição para um estado líquido e fluído (NAVARRO 1991, p.340).

A evolução da viscosidade (η) pode ser descrita em função da temperatura. Para intervalos de temperatura reduzidos, a viscosidade de um vidro em função da temperatura é frequentemente ajustada à equação de Arrhenius (Equação 4):

$$\eta = A \exp \frac{E}{RT} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde A (fator de frequência) e E (energia de ativação do fluxo viscoso) são constantes que dependem da composição química do vidro, e R é a constante dos gases (NAVARRO 1991, p.341).

A mais comumente utilizada é a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (Equação 5):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde A, B e T_0 são constantes independentes da temperatura; segundo Navarro (1991, p.341) este modelo é um dos que melhor se ajusta aos valores da viscosidade determinados experimentalmente para vidros sodo-cálcicos industriais.

3.7.2 Efeito da composição química sobre a viscosidade

O caráter formador/ruptor da rede tridimensional é apresentado na Tabela 10, juntamente com dados do raio catiônico e do índice de basicidade para diversos óxidos; sendo este último relacionado ao parâmetro indicado na Equação 6.

$$\frac{Z}{(R_o + R_c)^2} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde Z, R_O e R_C representam respectivamente a carga do cátion, o raio iônico do oxigênio e o raio do cátion metálico. Admitindo a relação entre a estabilidade dos óxidos e as forças eletrostáticas, quanto menor o valor do índice de basicidade, menor a estabilidade do óxido e maior será a sua basicidade (Da Silva *et al.* (2018) p.554). Considerando que a basicidade do óxido tende a aumentar com o tamanho do raio atômico do metal, e admitindo-se que a interação eletrostática de um cátion M⁺ com o íon O²⁻ é mais fraca que a interação de um cátion M²⁺ com o íon O²⁻, tem-se o caráter de basicidade no sentido decrescente de K₂O>Na₂O>BaO>CaO>MgO, indicando uma maior basicidade para óxidos de metais alcalinos em relação aos óxidos de metais alcalinos terrosos (MAIA & OSORIO 2003, p.597).

Tabela 10: Raio catiônico, índice de basicidade e tipos de óxidos (formador/ruptor da rede tridimensional).

Óxido	Raio catiônico	Índice de basicidade	Tipo de Óxido
Na ₂ O	0,95	0,18	Óxidos básicos (modificadores de rede)
CaO	0,99	0,35	
MnO	0,8	0,42	
FeO	0,75	0,44	
MgO	0,65	0,48	
Cr ₂ O ₃	0,64	0,72	Óxidos anfóteros
Fe ₂ O ₃	0,6	0,75	
Al ₂ O ₃	0,5	0,83	
TiO ₂	0,68	0,93	
SiO ₂	0,41	1,22	Óxidos ácidos (formadores de rede)
P ₂ O ₅	0,34	1,66	

Fonte: Adaptado de Ray (2006) apud Da Silva *et al.* (2018) p.555.

A energia de ativação (E_a) é influenciada pela composição química do fluxo viscoso e varia com a temperatura. Os dados da Tabela 11 mostram as diferenças entre valores de E_a para fluxos viscosos de óxidos puros, binários e ternários; sendo os valores mais elevados observados a baixas temperaturas ($T < T_g$).

Tabela 11: Energias de ativação para diferentes fluxos viscosos.

Tipo de fluxo	Baixa viscosidade	Alta viscosidade
	($T > T_g$)	($T < T_g$)
Ea (kJ/mol)		
Sílica - SiO_2	515	712
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	362	545
$14\text{Na}_2\text{O} \cdot 86\text{SiO}_2$	221	327
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$	206	436
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	164	462
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	139	566
$70\text{SiO}_2 \cdot 21\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{CaO}$	201	718
Albita - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	398	489
Anortita - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	220	993
Diopsídio - $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	142	1031

Fonte: Adaptado de Frade (2010, p. 27).

Embora a fase viscosa de corpos cerâmicos triaxiais seja mais complexa do que os fluxos viscosos apresentados na Tabela 11, informações sobre a influência da composição química a baixas e altas temperaturas são relatadas nos itens subsequentes.

3.7.3 Influência da composição química a baixas temperaturas

A baixas temperaturas a intensidade das ligações e o grau de fragmentação do retículo vítreo não são os principais fatores que influenciam a viscosidade de sistemas vítreos. As fortes vibrações moleculares (características de elevadas temperaturas) inibem efeitos como o índice de coordenação dos cátions na estrutura. Para uma mesma relação molar de oxigênio, são os cátions de maior tamanho que apresentam maiores exigências

de coordenação, rodeando-se de um maior número de ânions, aumentando a coesão na rede e originando o aumento da viscosidade. Para cátions semelhantes em raios iônicos, os de maior carga contribuem para elevar a viscosidade, enquanto que na semelhança de raios iônicos e equivalência de cargas, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da polarizabilidade iônica (Navarro 1991, p.348).

A viscosidade de silicatos diminui com o aumento da proporção de óxidos alcalinos. Em baixas temperaturas e em igualdade de concentração molar de óxidos alcalinos modificadores (R_2O), a viscosidade aumenta do lítio para o potássio, $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$, de acordo com a ordem crescente de coordenação e decrescente da intensidade de campo. No entanto, a substituição progressiva de Na_2O por K_2O , em vidros binários de silicato, diminui a viscosidade, induzindo a um valor mínimo de viscosidade na presença simultânea dos dois óxidos alcalinos; tal efeito é conhecido como o efeito de álcali misto e é resultante da combinação da polarizabilidade do íon K^+ e do menor índice de coordenação do íon Na^+ . Esse efeito tende a desaparecer com o aumento da temperatura (Navarro 1991, p.348).

A introdução de óxidos modificadores do tipo RO (ZnO , MgO e CaO) não resulta necessariamente na diminuição da viscosidade a baixas temperaturas, mesmo quando se aumentada a proporção desses íons no vidro; em vez de se obter uma diminuição da viscosidade, produz-se um aumento progressivo no sentido decrescente da intensidade de campo, ou seja, no sentido: $Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$. Devido a maior intensidade de campo dos íons Ca^{2+} , estes competem com vantagem sobre os íons Na^+ , coordenam-se aos oxigênios não ponteantes existentes, estabelecendo ligações O-Ca-O que fecham a rede e promovem o aumento da viscosidade (Navarro 1991, p.349-350).

Um aumento da viscosidade ocorre com a adição de Al_2O_3 (Al^{3+} em coordenação tetraédrica - AlO_4) no sistema $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, fechando a rede por ligar-se aos oxigênios não ponteantes; fenômeno que também ocorre em elevadas temperaturas (Navarro 1991, p.350).

3.7.4 Influência da composição química a altas temperaturas

O aquecimento, decorrente da energia térmica aplicada aos sistemas vítreos, gera rupturas nas ligações (quebra das ligações interatômicas) o que promove a fragmentação parcial do retículo; a coesão reticular é mantida fundamentalmente por íons oxigênio ponteantes. Com o efeito das fortes vibrações moleculares, características de elevadas temperaturas, os principais mecanismos que influenciam a viscosidade a altas temperaturas são a intensidade das ligações e o grau de fragmentação do retículo vítreo (Navarro 1991, p.343).

A estabilidade da rede vítrea é tanto maior quanto maior for o número de átomos de oxigênio ligados a átomos formadores e quanto menor for a quantidade de átomos modificadores presentes no sistema. Para uma mesma configuração estrutural, a viscosidade tende a aumentar com a intensidade da ligação entre o elemento formador e o oxigênio. A adição de óxidos alcalinos numa matriz vítrea (SiO_2), mesmo em pequenas quantidades, pode reduzir de forma intensa a viscosidade. A redução na viscosidade ocorre devido ao enfraquecimento do retículo por conta da abertura das ligações Si-O-Si, a ruptura parcial da rede gera por consequência oxigênios não ponteantes (Navarro 1991, p.343).

Em temperaturas elevadas, raio iônico e carga dos cátions modificadores influenciam a viscosidade de sistemas vítreos à base de SiO_2 . Quanto menor o raio iônico e maior a carga do íon, maior será a intensidade de campo, conforme lista a Tabela 12, e mais fortemente este íon se ligará ao íon oxigênio não ponteante, fragilizando a estrutura reticular da matriz vítrea (SiO_2). Por esta razão, a viscosidade do vidro é decrescente no sentido das substituições: $\text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$. Analogamente, a viscosidade dos vidros decresce no sentido das substituições: $\text{BaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{MgO}$ (Navarro 1991, p.344-345).

Tabela 12: Classificação de cátions de acordo com a intensidade de campo.

Elemento	Valência Z	Raios iônico r_i (para NC=6)	Nº Coordenação comum	Distancia iônica d_i , Å, para óxidos	Intensidade de campo (Z/d_i^2)
K	1	1,33	8	2,77	0,13
Na	1	0,98	6	2,3	0,19
Li	1	0,78	6	2,1	0,23
Ba	2	1,43	8	2,86	0,24
Pb	2	1,32	8	2,74	0,27
Sr	2	1,27	8	2,69	0,28
Ca	2	1,06	8	2,48	0,33
Fe	2	0,83	6	2,15	0,43
Mg	2	0,78	6	2,1	0,45
Fe	3	0,67	6	1,99	0,76
Fe	3	0,67	4	1,88	0,85
Al	3	0,57	6	1,89	0,84
Al	3	0,57	4	1,77	0,96
Ti	4	0,64	6	1,96	1,04
B	3	0,2	4	1,5	1,34
Si	4	0,39	4	1,6	1,57
P	5	0,34	4	1,55	2,1
B	3	0,2	3	1,35	1,63

Fonte: Dietzel (1942) apud Frade (2010, p.30)

No entanto, se a concentração dos óxidos alcalinos modificadores exceder o percentual molar de aproximadamente 40%, inverte-se a ordem de variação apresentada anteriormente, correspondendo a viscosidade maior para os vidros com lítio (Li_2O) e a viscosidade menor para vidros com potássio (K_2O). A explicação para a inversão de comportamento da viscosidade está associada a excessiva fragmentação da rede vítrea, por efeito da elevada proporção de íons modificadores. Em estruturas com excessiva fragmentação prevalecem as ligações R-O (R: elemento alcalino) sobre as ligações Si-O, dando lugar a uma reconstituição do retículo e elevando a viscosidade do sistema. (Navarro 1991, p.345).

A adição de óxidos do tipo RO em substituição de SiO_2 origina uma forte diminuição na viscosidade de vidros binários ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$), por consequência da abertura de novas pontes de oxigênio. No entanto, este efeito inverte-se no caso de alguns cátions. Enquanto, em altas temperaturas Ca^{2+} e Zn^{2+} diminuem a viscosidade, em baixas

temperaturas aumentam esta propriedade, diminuindo o intervalo de trabalho dos vidros. (Navarro 1991, p.346).

Alguns íons podem atuar como formadores e/ou modificadores de rede, dependendo da constituição química do meio e influenciam de modo diferente a viscosidade do sistema. O íon Al^{3+} é um exemplo, quando adicionado a composições muito ricas em álcalis, por haver maior quantidade de oxigênios não ponteantes, a configuração de coordenação octaédrica $[AlO_6]$ é favorecida, atuando desta forma como um cátion modificador e conseqüentemente reduzindo a viscosidade do sistema. Entretanto, com maior frequência, Al^{3+} atua como um formador de rede em configuração de coordenação tetraédrica $[AlO_4]$, ao formar tais unidades ocorre a diminuição dos oxigênios não ponteantes e conseqüentemente uma maior coesão do retículo vítreo, aumentando a viscosidade do meio, cuja relação de máxima molar alcançada é $(Al_2O_3/R_2O) = 1$ (Navarro 1991, p.346).

3.7.5 Modelos de viscosidade

Com base na equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Lakatos, Johansson e Simmingsköld (1972) estudaram os efeitos dos componentes mais comuns em vidros (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , BaO , ZnO , PbO , B_2O_3), mostrando que óxidos alcalinos tendem a reduzir a viscosidade dos sistemas, sobretudo o Li_2O . Os óxidos de Ca, Mg, Ba, Zn e Pb também possuem efeito na redução da viscosidade, porém menos expressivos em relação aos óxidos alcalinos. Entretanto, apesar das relevantes contribuições, a mais importante do estudo de Lakatos *et al.* (1972) foi que, a partir dos dados empíricos do referido estudo, os autores propuseram o desenvolvimento de um método capaz de calcular a curva viscosidade-temperatura de uma composição de vidro planejada e uma significativa base de dados foi produzida, abrindo espaço para novos esforços de modelamento (CONTARTESI, 2019, p.40).

Diversos modelos preditivos de viscosidade, que consideram a composição química do líquido, têm surgido. Na área de vidros os modelos de Urbain (1982) e Fluegel (2007), para fundidos magmáticos o modelo de Giordano (2008), o modelo não-Arrheniano de Giordano (2003) para a viscosidade de multicomponentes e baseado na equação de Adam-Gibbs, o modelo de Hrma (2008).

O modelo de Fluegel é o mais frequentemente utilizado para vidros de silicato. Desenvolvido por meio de uma abordagem Estatística de regressão múltipla (funções polinomiais) e fundamentado em mais de 2200 dados da literatura de composição-viscosidade, permite a partir da composição inicial em função da temperatura prever a curva completa de viscosidade, para diferentes tipos de vidros de silicato; o modelo engloba uma ampla gama de composições num total de 54 óxidos, sendo 27 os principais. Os cálculos são realizados inicialmente para três valores fixos de viscosidade ($\log_{10}(\eta \text{ Pa.s})$), considerados como pontos principais: 1.5, 6.6 (~*Littleton - Softening Point* para vidros soda-cal-sílica) e 12 (próximo a T_g) (CONTARTESI, 2019, p.42).

No entanto, devido a semelhança entre a composição química de fundidos magmáticos e a fração fundida de porcelanatos, o modelo de Giordano (2008) tem sido considerado apropriado na predição da viscosidade de corpos de porcelana entre 1000-1400 °C, tendo como vantagem a maior abrangência para níveis de Al_2O_3 , até 23% (% peso) (CONTE *et al.* 2018, p.04).

3.7.5.1 Viscosidade Modelo FactSage

Modelos baseados em informações estruturais, obtidos a partir de cálculos termodinâmicos, como o modelo FactSage, são utilizados com sucesso na predição da viscosidade de escórias fundidas a base de silicatos. Disponível no módulo *Viscosity* do software FactSage, o modelo de viscosidade do FactSage foi desenvolvido interconectando a concentração das espécies presentes $[Q^n]$ da fase líquida à viscosidade.

Neste modelo, a estrutura dos fundidos de silicato é caracterizada pelo conceito de espécies Q^n , onde a concentração das espécies $[Q^n]$ pode ser calculada pela probabilidade de formar pontes de oxigênio no derretimento de silicatos. Por exemplo, a probabilidade do aparecimento de espécies Q^4 no derretimento de silicato é dada pela Equação 7:

$$Y(Q^4)=p^4 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: p é a probabilidade de formar pontes de oxigênio. Em termos de polimerização no derretimento de silicatos, pode ser descrito pelo grau de conectividade das espécies Q^n . Com o aumento do teor de sílica, os tetraedros de sílica polimerizam

para formar dímeros ou trímeros, correntes ou anéis ainda mais longos. A probabilidade de tal mudança na estrutura pode ser dada pela Equação 8:

$$Y (Q^{4,n}) = p^n \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: o termo $Y (Q^{4,n})$ representa o grau de conectividade dos tetraedros de sílica. Baseada na dependência da temperatura do tipo Arrhenius, o modelo é desenvolvido por modificações nas constantes A e B do modelo de Arrhenius. Além do grau de conectividade das espécies Q^n , espécies associadas são introduzidas para descrever a viscosidade máxima induzida por Al_2O_3 , como por exemplo as espécies $NaAlO_2$, $CaAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ (WU 2015, p.40-41).

O recurso da função *Viscosity* integra dois bancos de dados; *Melts* permite calcular a viscosidade teórica da fase líquida de sistemas de escórias e *Glasses* é direcionado para sistemas monofásicos de vidros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese metodológica

A Figura 29 fornece a síntese cronológica dos procedimentos metodológicos desta pesquisa; detalhados nos itens subsequentes.

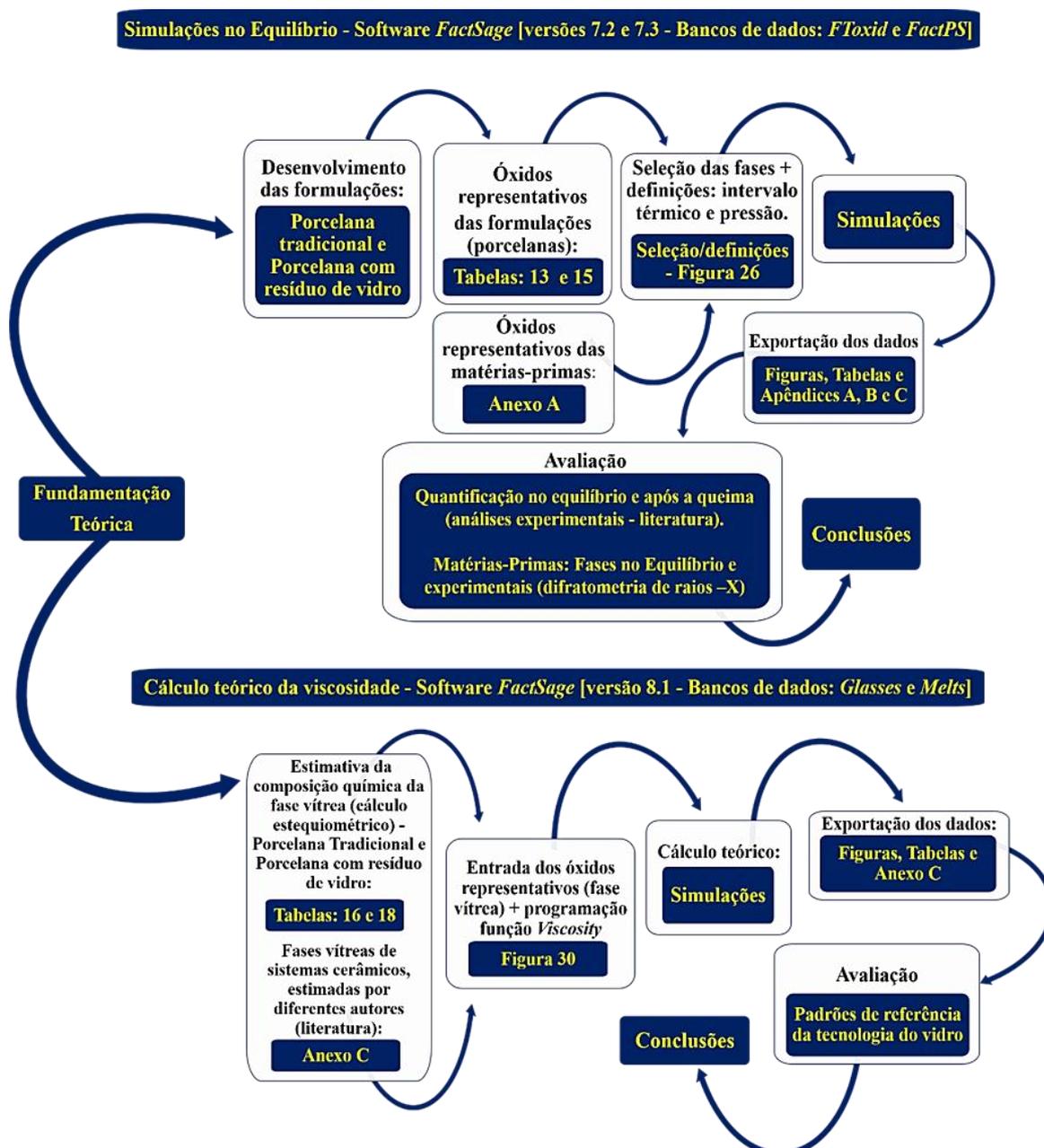


Figura 29: Fluxograma - síntese metodológica.

4.2 Formulações

4.2.1 Porcelana Tradicional

A formulação base, utilizada no presente trabalho, foi denominada de “porcelana tradicional” e desenvolvida com 50% de caulim, 25% de feldspato e 25% de quartzo. As análises das matérias-primas, por fluorescência de raios-X (Anexo A), foram tratadas corrigindo a perda ao fogo para base de sólidos e posterior desenvolvimento da formulação base; os óxidos representativos do sistema da porcelana são descritos na Tabela 13.

Tabela 13: Óxidos representativos da formulação - porcelana triaxial.

<i>Óxido representativo</i>	<i>Percentual (peso)</i>
SiO ₂	68,76
Al ₂ O ₃	26,77
Fe ₂ O ₃	0,33
Na ₂ O	0,96 ^(a)
K ₂ O	3,03 ^(b)
CaO	<0,1
MgO	<0,1
MnO	<0,1
TiO ₂	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1

Embora, a formulação de origem desta pesquisa seja típica de uma porcelana dura (alta temperatura de queima), por se tratar de uma cerâmica de composição clássica (25% quartzo, 25% feldspato e 50% caulim), pode servir como base para o desenvolvimento de outros artefatos do sistema triaxial, como por exemplo porcelanas técnicas (peças de laboratório, isoladores elétricos, etc.) e, até mesmo, cerâmicas de menor temperatura de queima; uma vez que, o estudo termodinâmico avalia o efeito da temperatura até o sistema atingir o equilíbrio.

4.2.2 Porcelana Tradicional: Interações entre óxidos fundentes Na₂O-K₂O

Com intuito de explorar efeitos de resposta, dos cálculos da função *Equilib*, sobre a formação da fase líquida, alterações nos teores de Na₂O e K₂O foram realizadas na formulação base da porcelana tradicional (Tabela 13). As proporções de referência dos óxidos fundentes (Na₂O^(a) e K₂O^(b)) são descritas na Tabela 14; os demais óxidos constituintes foram mantidos constantes.

Tabela 14: Relação de proporção para óxidos fundentes Na₂O-K₂O.

Formulação	Óxidos fundentes	
	Na ₂ O ^(a)	K ₂ O ^(b)
	<i>Proporção</i>	<i>Proporção</i>
IFO1	4	0
IFO2	0	4
IFO3	2	2
IFO4	3	1
IFO5	1	3

4.2.3 Porcelana com resíduo de vidro sodo-cálcico

A formulação da porcelana com resíduo de vidro foi desenvolvida a partir da formulação base da porcelana tradicional (Tabela 13), excluindo-se o percentual em massa dos óxidos representativos da matéria-prima feldspato (25%) e acrescido na mesma proporção (25%) por óxidos representativos do resíduo de pó de vidro (Anexo B); os quais foram selecionados tendo como referência valores próximos a média dos dados coletados e apresentados no estudo de Zimmer e Bragança (2019, p.163). Ela foi denominada “porcelana com vidro”.

O sistema de óxidos representativos da formulação da porcelana contendo resíduo de vidro sodo-cálcico, utilizado como entrada de dados nas simulações termodinâmicas químicas do software FactSage, é apresentado na Tabela 15.

Tabela 15: Óxidos representativos da formulação - porcelana com resíduo de vidro.

<i>Óxido representativo</i>	<i>Percentual (peso)</i>
SiO ₂	69,98
Al ₂ O ₃	22,63
Fe ₂ O ₃	0,39
Na ₂ O	3,05
K ₂ O	0,93
CaO	2,40
MgO	0,50
MnO	<0,1
TiO ₂	<0,1
P ₂ O ₅	<0,1

4.3 Simulações termodinâmicas

A licença da ferramenta de cálculo (software FactSage), utilizada no desenvolvimento desta pesquisa, permitiu o uso das informações dos bancos de dados *FactPS* (substâncias puras) e *FToxid* (informações estequiométricas de óxidos e solução de óxidos dos componentes: SiO₂, Al₂O₃, As₂O₃, B₂O₃, BaO, CaO, CoO, CrO, Cr₂O₃, Cu₂O, FeO, Fe₂O₃, GeO₂, MnO, Mn₂O₃, MgO, Na₂O, NiO, K₂O, PbO, P₂O₅, SnO, TiO₂, Ti₂O₃, ZnO e ZrO₂).

As funções do módulo *Equilib* foram utilizadas no cálculo das predições interativas dos óxidos constituintes dos sistemas complexos, que neste estudo representaram formulações de uma porcelana triaxial e de uma porcelana contendo resíduo de vidro sodo-cálcico; além da tentativa exploratória da análise individual das matérias-primas base da indústria da cerâmica triaxial. As simulações de equilíbrio foram realizadas no Laboratório de Siderurgia-Lasid da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, utilizando-se das versões 7.2 e 7.3 do software FactSage.

A viscosidade teórica da fase líquida foi calculada com o recurso da função *Viscosity* (versão 8.1 - software FactSage) e de dois bancos de dados integrados: *Melts* e *Glasses*. O modelo *Melts* abrange a verificação de dados experimentais dos componentes Al₂O₃ – B₂O₃ – CaO – FeO – Fe₂O₃ – K₂O – MgO – MnO – Na₂O – NiO – PbO – SiO₂ – TiO₂ – Ti₂O₃ – ZnO – F e o modelo *Glasses* dos componentes Al₂O₃ – B₂O₃ – CaO – K₂O – MgO – Na₂O – PbO – SiO₂.

As etapas do cálculo teórico da viscosidade são descritas na imagem ilustrativa da Figura 30. A seleção da unidade de medida foi realizada na primeira etapa, enquanto a seleção do banco de dados (*Melts* ou *Glasses*) na terceira etapa; após a finalização da sétima etapa, os dados foram exportados para planilha Excel para manipulação e apresentação.

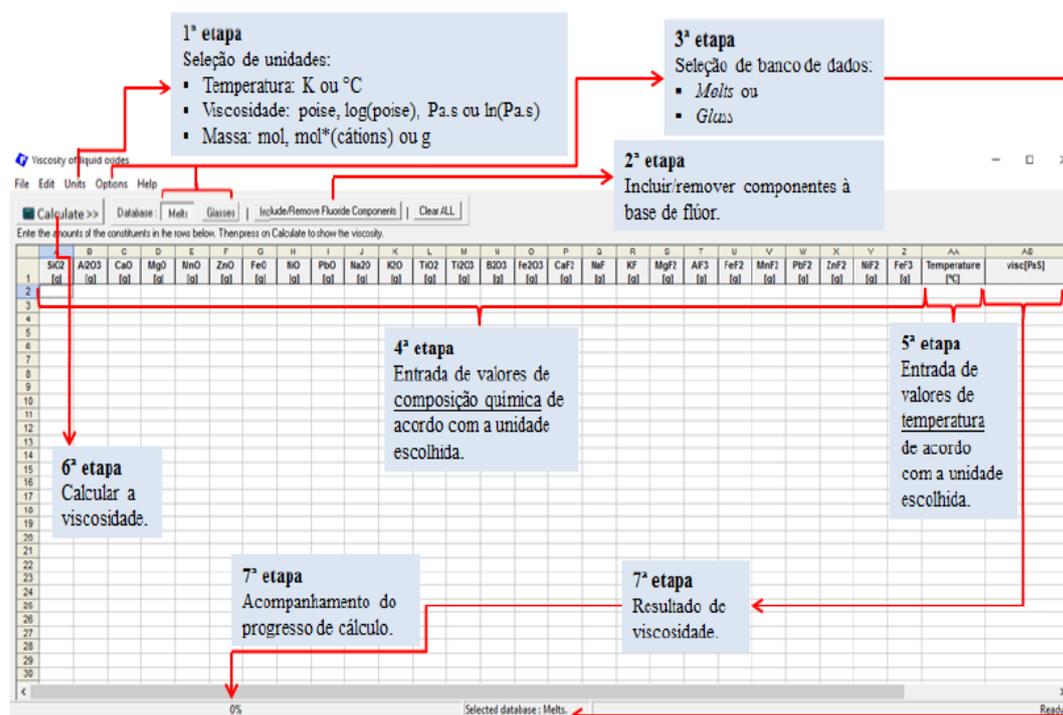


Figura 30: Etapas para o cálculo teórico da viscosidade de líquidos na função *Viscosity*. Fonte: Rocha (2016, p.109).

4.3.1 Matérias-primas empregadas nas simulações termodinâmicas

O detalhamento das fases previstas nas matérias-primas (quartzo, caulim e feldspato) foi gerado através da função *Equilib* do software FactSage, com a entrada dos óxidos representativos das composições químicas do Anexo A; utilizando-se das opções de seleção em “*solution phases*”: “*A-Slag-liq all oxides+S*” nas simulações do quartzo e do caulim e “*A-Slag-liq all oxides+S*” + “*Feldspar*” na simulação do feldspato.

Para a identificação das fases hidratadas, fases compostas por silicatos de alumínio hidratados presentes naturalmente na matéria-prima caulim, foi adicionado aos óxidos de entrada a variável hidratação (H_2O), em igual magnitude ao percentual da análise de perda ao fogo (PF); por assumir que esta análise seja em grande parte indicativa da fração de hidroxilas estruturais desta matéria-prima.

Com o intuito de explorar possíveis fases hidratadas, duas simulações foram realizadas para a matéria-prima feldspato, uma simulação anidra e uma simulação hidratada; a variável hidratação (H_2O) foi adicionada em igual magnitude ao percentual da análise de perda ao fogo (PF).

4.3.2 Simulações termodinâmicas com a Porcelana Tradicional

A simulação termodinâmica química da porcelana tradicional foi realizada a partir da entrada dos óxidos representativos da Tabela 13, através da função *Equilib* do software FactSage, utilizando-se das opções de seleção “*Feldspar*”, “*A-Slag-liq all oxides+S*” e “*Mullite*”, ambas selecionadas em “*solution phases*”. O detalhamento de cálculo foi emitido na forma de relatório e exportado para análise dos dados.

4.3.2.1 Porcelana Tradicional - Interações entre óxidos fundentes Na_2O-K_2O

As simulações da porcelana tradicional, contendo diferentes teores de óxidos fundentes (Na_2O-K_2O), foram realizadas a partir da entrada dos óxidos representativos da Tabela 13, alterando-se as proporções de $Na_2O^{(a)}$ e $K_2O^{(b)}$ conforme descrição da Tabela 14. Utilizou-se da função *Equilib* do software FactSage e das opções de seleção “*Feldspar*”, “*A-Slag-liq all oxides+S*” e “*Mullite*”, ambas selecionadas em “*solution phases*”. O detalhamento de cálculo foi emitido na forma de relatório e exportado para análise dos dados.

4.3.3 Porcelana com resíduo de vidro sodo-cálcico

A simulação termodinâmica química da porcelana com vidro, substituição integral da matéria-prima feldspato por resíduo de vidro sodo-cálcico, foi realizada através da entrada dos óxidos representativos da Tabela 15, na função *Equilib* do software FactSage; porém, apenas as opções “*A-Slag-liq all oxides+S*” e “*Mullite*” foram selecionadas em “*solution phases*”. A omissão da fase feldspato (“*Feldspar*”) teve por objetivo

desconsiderar a possível formação desta fase no sistema simulado. O detalhamento de cálculo foi emitido na forma de relatório e exportado para análise dos dados.

4.3.4 Viscosidade da fase líquida

Estimando-se a formação aproximada de 60% de fase líquida, a fração de sólidos (0,4) foi distribuída em equivalência percentual (0,2 quartzo + 0,2 mulita) no sistema da porcelana. Uma vez que, a presença de cálcio no resíduo de vidro induz a formação da anortita, esta foi considerada como constituinte da fração de sólidos (0,2 quartzo + 0,15 mulita + 0,05 anortita) no sistema da porcelana com vidro. Sabe-se que a fração da mulita na porcelana com vidro tende a ser inferior à fração da porcelana tradicional, pois com a substituição total da matéria-prima feldspato por resíduo de vidro, a disponibilidade do reagente limitante (Al_2O_3), necessário para a formação dos cristais de mulita, é naturalmente reduzida.

A composição da fase vítrea, utilizada nos cálculos da viscosidade dos sistemas da Porcelana Tradicional e da Porcelana com vidro, foi obtida subtraindo-se estequiometricamente a contribuição química das fases sólidas da química total representativa do corpo cerâmico. Os óxidos representativos da fase vítrea da Porcelana Tradicional são apresentados na Tabela 16, enquanto as alterações realizadas nos teores de Na_2O e K_2O desta porcelana são apresentadas na Tabela 17; mantendo-se fixos os demais óxidos representativos. Na Tabela 18 são descritos os óxidos representativos da fase vítrea da Porcelana com vidro. Os valores representativos da composição química das fases vítreas foram normalizados para 100%.

Tabela 16: Óxidos representativos da fase vítrea - porcelana tradicional.

Óxido	%
SiO_2	71,85
Al_2O_3	20,68
Fe_2O_3	0,55
Na_2O	1,60
K_2O	5,06
CaO	$\leq 0,1$
MgO	$\leq 0,1$
MnO	$\leq 0,1$
TiO_2	$\leq 0,1$

Tabela 17: Óxidos fundentes representativos da fase vítrea - sistemas IFO1-IFO5.

Sistema	Óxido (%)	
	Na ₂ O	K ₂ O
IFO1	6,66	-
IFO2	-	6,66
IFO3	3,33	3,33
IFO4	5,00	1,66
IFO5	1,66	5,00

Tabela 18: Óxidos representativos da fase vítrea - porcelana com vidro.

Óxido	%
SiO ₂	72,64
Al ₂ O ₃	16,71
Fe ₂ O ₃	0,65
Na ₂ O	5,08
K ₂ O	1,55
CaO	2,32
MgO	0,83
MnO	≤ 0,1
TiO ₂	≤ 0,1

Composições químicas das fases vítreas da porcelana elétrica (porcelana de sílica e de alumina), da cerâmica sanitária e do grês porcelânico, foram extraídas de dados disponíveis na literatura.

A viscosidade da fração fundida dos sistemas cerâmicos foi calculada com o recurso da função *Viscosity*, utilizando-se dos dois bancos de dados disponíveis (*Melts* e *Glasses*). Após a sequência das etapas descritas na imagem ilustrativa da Figura 30, os dados foram exportados para planilha Excel, manipulados (padronizados para logaritmo na base 10) e posterior apresentação.

A viscosidade Efetiva (η Eff) foi calculada utilizando-se a Equação 9, de *Roscoe-Einstein* (ROSCOE, 1952):

$$\eta = \eta_0(1 - \rho f)^{-2.5} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde: η_l representa a viscosidade da fase líquida (obtida no FactSage) e f a fração sólida. O fator ρ representa um parâmetro de interação sólida; assume-se o valor 1 para partículas esféricas de diferentes tamanhos. O valor do expoente está associado à forma geométrica da partícula sólida (ROSCOE, 1952 apud ROCHA 2016, p.59).

4.3.5 Apresentação dos Resultados

Optou-se nessa pesquisa pela exportação dos dados simulados para planilhas Excel e posterior adaptação a gráficos personalizados. Assim, os resultados são apresentados em tabelas e por diferentes sistemas gráficos, gráficos convencionais e radiais. Tendo como referência o ponto central dos gráficos radiais, a evolução dextrogira está relacionada à fase líquida dos sistemas simulados, enquanto a evolução levogira, à fase tridimita. A critério de evolução das fases, formação da fase líquida, consumo do feldspato e dissoluções do quartzo (tridimita), ambas convergem sempre no sentido horário de rotação do plano, acompanhando a evolução ascendente da energia térmica do sistema simulado. Os gráficos radiais são apresentados nos apêndices A e B; apêndice A – evolução das fases e apêndice B – forma de apresentação do software FactSage para a composição química da fase líquida formada no equilíbrio.

O termo “feldspato” foi utilizado de forma genérica em gráficos e tabelas, durante a apresentação dos resultados, sendo esta a forma selecionada e detalhada nos relatórios de equilíbrio. Porém, a composição química e a área de estabilidade das fases calculadas são descritas durante a apresentação dos resultados.

A forma cristalina de SiO_2 é quantificada em oito diferentes formas de apresentação, $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s}2)$, $\text{SiO}_2(\text{s}3)$, $\text{SiO}_2(\text{s}4)$, $\text{SiO}_2(\text{s}5)$, $\text{SiO}_2(\text{s}6)$, $\text{SiO}_2(\text{s}7)$ e $\text{SiO}_2(\text{s}8)$, que correspondem respectivamente a descrição de *quartz (l)*, *quartz (h)*, *tridymite (l)*, *tridymite (h)*, *crystalite (l)*, *crystalite (h)*, *coesite* e *stishovite*. As fases cristalinas da sílica, indicadas nos relatórios das simulações desta pesquisa por $\text{SiO}_2(\text{s})$, $\text{SiO}_2(\text{s}2)$ e $\text{SiO}_2(\text{s}4)$, representam respectivamente o quartzo- α , o quartzo- β e a tridimita- β . A fase $\text{SiO}_2(\text{s})$ foi indicada no intervalo térmico de 0-573 °C, acima deste intervalo até 870 °C a fase indicada foi $\text{SiO}_2(\text{s}2)$ e em temperaturas superiores a 870 °C, a fase $\text{SiO}_2(\text{s}4)$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados dados qualitativos e quantitativos das simulações de equilíbrio das matérias-primas *in natura*, porcelana tradicional e porcelana com vidro, e possíveis correlações com dados da literatura; subsequente aos dados de equilíbrio são apresentados dados da viscosidade de diferentes formulações de cerâmicas triaxiais.

5.1 Matérias-primas

5.1.1 Caulim *in natura*

Os dados gerados na função *Equilib*, com a entrada dos óxidos representativos da composição química da matéria-prima caulim (Anexo A), e os dados experimentais por difratometria de raios-X são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do caulim.

<i>Fases</i>	<i>FactSage: Equilíbrio termodinâmico</i>	<i>Percentual de formação no equilíbrio</i>	<i>DRX</i> [⊗]	<i>Fórmula Química</i>
Principal	Diquita	86,8	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Secundárias	Muscovita	9,6	Ilita	$(\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
	Quartzo	1	---	SiO_2
	Hematita	< 1	---	Fe_2O_3
	Ortossilicato ácido	1,7	---	H_4SiO_4

[⊗]Fonte: Adaptado de Bragança (2002, p.105).

Os cálculos no equilíbrio indicaram a fase da diquita como a fase termodinamicamente estável no sistema da matéria-prima caulim. A fase principal diquita foi indicada num percentual de 86,8%. Além da fase principal diquita, os dados do relatório de equilíbrio indicaram a ocorrência de fases secundárias. A fase secundária da muscovita foi indicada num percentual de 9,6% e percentuais $\leq 1\%$ foram indicados para o quartzo e a hematita. Houve a indicação de ortossilicato ácido (H_4SiO_4) entre as fases secundárias, num percentual de 1,7%; a formação desta fase possivelmente ocorreu devido a hidratação do sistema. Os percentuais relatados tem como referência cálculos na temperatura ambiente (25 °C).

Dados da análise mineralógica de Magagnin *et al.* (2014, p.535), contendo porcentagens similares aos óxidos da composição química do caulim utilizados como dados de entrada na simulação desta pesquisa, indicaram 87% da fase principal contida nesta matéria-prima, dado que demonstra uma boa aproximação entre o valor percentual da previsão (simulação) e o valor percentual verdadeiro da análise. Apesar da congruência nos percentuais relatados, as fases polimórficas são divergentes; fase caulinita identificada na análise de difratometria de raios-X e fase diquita prevista como estável na simulação de equilíbrio. A divergência polimórfica relatada pode estar relacionada a metaestabilidade da caulinita. Conforme sugerem estudos, a predominância desta fase em ambientes naturais estaria relacionada a mais baixa taxa da energia de ativação (E_a) para nucleação e crescimento destes cristais; fatores cinéticos também são apontados para o fato da diquita não ser sintetizada sob condições de laboratório, enquanto a caulinita é prontamente sintetizada a partir de diferentes componentes iniciais (KISELEVA *et al.* 2011, p.800-801).

A análise mineralógica indicou ilita como fase secundária presente no caulim, enquanto no equilíbrio a fase secundária da muscovita foi indicada como termodinamicamente estável no sistema de óxidos representativo do caulim.

Uma vez que, a difratometria por raios-X das amostras natural, glicolada e calcinada (Figura 31) confirmou a presença predominante da fase secundária ilita, subentende-se que a predominância desta fase esteja relacionada a fatores de atividade dos íons, determinados pelas condições geológicas sob às quais foi formada e que a indicação da fase secundária da muscovita, nos cálculos de equilíbrio, não corresponde necessariamente a composição real encontrada na matéria-prima caulim.

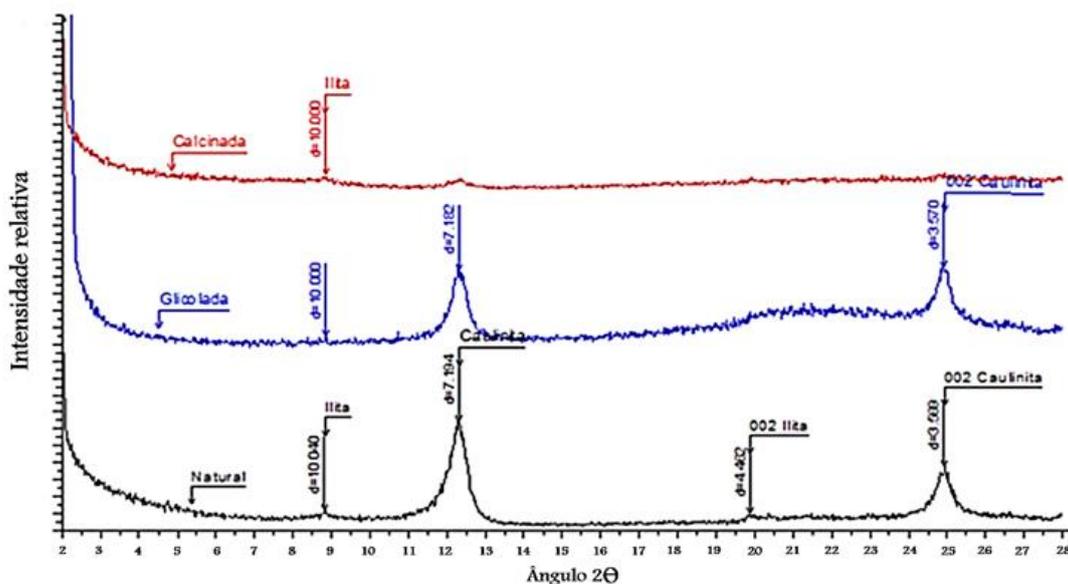


Figura 31: Difratometria do caulim, amostra natural, glicolada e calcinada.

Diante das variações que podem ocorrer na estrutura e composição química dos minerais, determinadas sob condições geológicas às quais foram formados e/ou modificados, entende-se que fatores termodinâmicos não são necessariamente determinantes quanto a classificação das fases presentes na matéria-prima em estudo, pois fatores cinéticos podem ter forte influência sobre a formação e a predominância de uma fase. Desta forma, a simples entrada dos óxidos representativos, composição química da matéria-prima caulim, é insuficiente para se prever com exatidão as fases minerais reais, sendo necessário um conhecimento prévio para a avaliação das fases calculadas com o recurso da ferramenta do software FactSage.

5.1.2 Feldspato in natura

Os dados gerados na função *Equilib*, com a entrada dos óxidos representativos da composição química da matéria-prima feldspato (Anexo A), e os dados experimentais por difratometria de raios-X são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do feldspato.

Fases	Sistema hidratado		Sistema anidro		DRX [®]	Fórmula Química
	FactSage: Equilíbrio	Percentual (massa)	FactSage: Equilíbrio	Percentual (massa)		
Principais	Microclínio	51	Microclínio	55,7	Microclínio	KAlSi ₃ O ₈
	Albita	31,5	Albita	31,5	Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Secundárias	Muscovita	6,6	---	---	---	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
	Quartzo	9,3	Quartzo	9,3	Quartzo	SiO ₂
	Hematita	< 1	Hematita	< 1	---	Fe ₂ O ₃
	Coríndon	1	---	2,7	---	Al ₂ O ₃
	Aluminato de cálcio e sódio	< 1	Aluminato de cálcio e sódio	< 1	---	Na ₂ Ca ₃ Al ₁₆ O ₂₈

[®]Fonte: Adaptado de Bragança (2002, p.106).

A formação da fase microclínio foi predita num percentual de 51% no sistema hidratado e 55,7% no sistema anidro; em ambos os sistemas foi predito a formação de 31,5% da fase albita.

Os dados emitidos preveem que além das fases principais relatadas, possam coexistir no equilíbrio outras fases com a entrada dos óxidos representativos da matéria-prima feldspato. A fase muscovita do sistema hidratado foi prevista num percentual de 6,6%, enquanto a fase quartzo é detalhada num percentual de 9,3% para ambos os sistemas. Frações < 1% foram previstas nos sistemas hidratado e anidro para a hematita e um composto sólido de aluminato de cálcio e sódio (Na₂Ca₃Al₁₆O₂₈). Ambos os relatórios indicaram percentuais ≤ 2,7% para o coríndon. Os percentuais indicados na Tabela 19 referem-se aos cálculos na temperatura de 25 °C.

A análise mineralógica confirmou a presença das fases principais microclínio e albita, e picos de quartzo como fase secundária nas amostras da matéria-prima feldspato; as fases principais e o quartzo foram corretamente previstos nos cálculos de equilíbrio de ambos os sistemas, hidratado e anidro.

A análise por difratometria de raios-X da matéria-prima beneficiada, não indicou a presença de grande parte das fases secundárias previstas no sistema de óxidos representativos do feldspato; apenas picos de quartzo foram identificados como fase secundária. Entende-se que exista um limite de detecção na técnica de análise por difratometria de raios-X, para fases presentes em baixos percentuais; no entanto, acredita-

se que a previsão da muscovita no sistema hidratado, não esteja relacionada à matéria-prima beneficiada desta pesquisa, uma vez que, não houve detecção na técnica de análise. No entanto, pelo fato da muscovita ser encontrada frequentemente em pegmatitos, poderia estar associada a constituintes minerais dos feldspatos.

5.1.3 Quartzo *in natura*

Os dados gerados na função *Equilib*, com a entrada dos óxidos representativos da composição química da matéria-prima quartzo (Anexo A), e os dados experimentais por difratometria de raios-X são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Fases no equilíbrio e análise de difratometria do quartzo.

<i>Fases</i>	<i>FactSage: Equilíbrio termodinâmico</i>	<i>Percentual de formação no equilíbrio</i>	<i>DRX</i> [⊗]	<i>Fórmula Química</i>
Principal	Quartzo	99	Quartzo	SiO ₂
Secundárias	Ortoclásio	< 1	---	KAlSi ₃ O ₈
	Albita	< 1	---	NaAlSi ₃ O ₈

[⊗]Fonte: Adaptado de Bragança (2002, p.104).

Os dados no equilíbrio indicaram a fase principal quartzo num percentual de 99%. Além da fase principal, foi prevista a ocorrência de duas outras fases secundárias, ortoclásio e albita, ambas em percentuais < 1%. A análise mineralógica por difração de raios-X detectou apenas a fase principal quartzo, não sendo detectadas fases secundárias; tal fato pode estar relacionado ao limite de detecção da técnica de análise. Os percentuais relatados referem-se aos cálculos na temperatura de 25 °C.

5.1.4 Resultados: *matérias-primas in natura*

O sistema simulado para a matéria-prima caulim indicou a fase principal da diquita como a fase termodinamicamente estável; e entre as fases secundárias, a fase da muscovita. Entretanto, como relatado no item específico de apresentação dos resultados da matéria-prima caulim, independentemente da estabilidade da fase polimórfica da

diquita, indicada no relatório de equilíbrio, fatores cinéticos parecem ser determinantes para a predominância da fase da caulinita. A detecção da fase secundária illita, na análise mineralógica do caulim, mostra a relevância de fatores de atividade dos íons, determinados pelas condições geológicas sob às quais esta fase foi formada, e indica que a fase secundária da muscovita, prevista nos cálculos de equilíbrio, não corresponde necessariamente a composição real encontrada nesta matéria-prima.

As fases principais previstas no equilíbrio, matérias-primas quartzo e feldspato, foram detectadas nas análises por difratometria de raios-X. A análise mineralógica não detectou a presença de grande parte das fases secundárias, previstas para as matérias-primas desta pesquisa, tal fato pode estar relacionado ao limite de detecção da técnica de análise e/ou a não correlação com a fase real existente.

5.2 Porcelana Tradicional

5.2.1 Fases no equilíbrio

O detalhamento qualitativos e quantitativos das fases formadas no equilíbrio, com a entrada dos óxidos representativos da porcelana tradicional (Tabela 13) é apresentado nos dados da Tabela 22, Figura 32 e Apêndice A. O intervalo detalhado considera a temperatura indicada na transição sólido/líquido inicial, durante a formação da primeira fase líquida com a fusão da fase feldspato, abrangendo um intervalo térmico de queima de 1200-1420 °C.

Os dados do relatório de equilíbrio, Tabela 22 e Figura 32, indicaram a transição sólido-líquido inicial do sistema representativo da porcelana tradicional, iniciando a partir da temperatura de 930 °C; nesta temperatura as fases presentes em cenários idealizados de equilíbrio são feldspato, tridimita e mulita, nos respectivos percentuais de 26%, 42%, e 31%.

Tabela 22: Evolução das fases no equilíbrio - porcelana tradicional.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲Tridimita	Líquida	Mulita
930 °C	42	26	0	31	1180 °C	11	60	29
940 °C	38	19	11	31	1190 °C	10	61	29
950 °C	27	0	41	31	1200 °C	8	63	29
960 °C	26		43	31	1210 °C	7	64	29
970 °C	26		44	31	1220 °C	6	65	29
980 °C	25		44	31	1230 °C	5	67	28
990 °C	25		45	31	1240 °C	3	68	28
1000 °C	24		45	31	1250 °C	2	70	28
1010 °C	24		46	31	1260 °C	0	72	28
1020 °C	23		46	30	1270 °C	0	72	28
1030 °C	22		47	30	1280 °C	0	72	28
1040 °C	22		48	30	1290 °C	0	72	27
1050 °C	21		48	30	1300 °C	0	73	27
1060 °C	21		49	30	1310 °C	0	73	27
1070 °C	20		50	30	1320 °C	0	73	27
1080 °C	19		51	30	1330 °C	0	73	27
1090 °C	19		51	30	1340 °C	0	73	27
1100 °C	18		52	30	1350 °C	0	73	27
1110 °C	17		53	30	1360 °C	0	74	26
1120 °C	16		54	30	1370 °C	0	74	26
1130 °C	15		55	30	1380 °C	0	74	26
1140 °C	15		56	30	1390 °C	0	74	26
1150 °C	14		57	29	1400 °C	0	74	26
1160 °C	13		58	29	1410 °C	0	74	25
1170 °C	12		59	29	1420 °C	0	75	25

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

Na temperatura de 1070 °C, temperatura na qual o sistema da porcelana atinge 50% de formação da fase líquida, as fases calculadas em cenários idealizados de equilíbrio são tridimita e mulita, que representam respectivamente os percentuais de 20% e 30%. Conforme detalhado nas análises por difratometria de raios-X, item 3.5.3 desta pesquisa, quartzo (tridimita) e mulita são fases comuns na microestrutura de sistemas de porcelana.

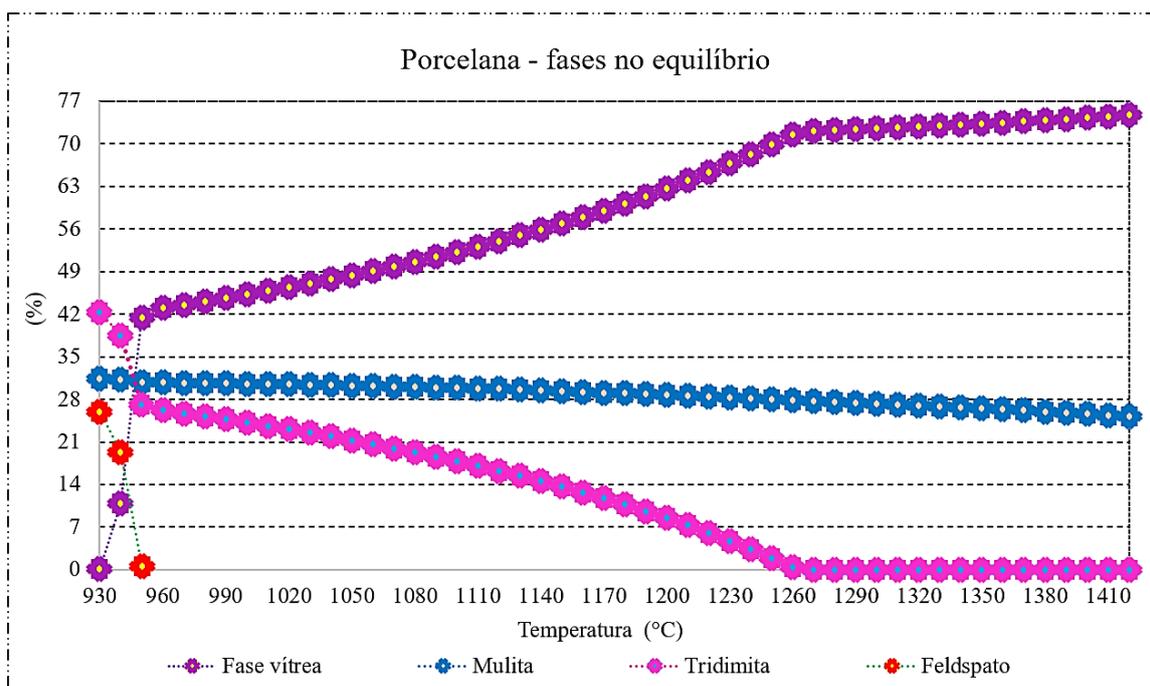


Figura 32: Evolução das fases durante as transições sólido-líquido - sistema da porcelana tradicional.

A quantificação e o consumo detalhado das fases feldspato e tridimita, durante a transição sólido-líquido inicial do intervalo térmico de 930-950 °C, são descritos no Apêndice C (C₁).

Independentemente de sua origem, praticamente toda a sílica, seja do quartzo (matéria-prima) ou da decomposição do caulim (sílica amorfa), é considerada pelo FactSage como tridimita, o que explica a elevada proporção inicial da tridimita a 930 °C, Tabela 22. A quantidade prevista, 42%, é superior à quantidade de quartzo da formulação (~ 25% de quartzo e alguma quantidade a mais das outras matérias-primas).

Uma vez que, termodinamicamente, durante a formação da primeira “fase líquida” (também chamada na literatura de “fase vítrea”) não é possível quantificar a sílica amorfa da decomposição do caulim, o percentual de SiO₂ da fase tridimita, forma de apresentação do software, representará para a relação da termodinâmica com as reações químicas do processo de queima, a contribuição da sílica livre das reações de decomposição do caulim e o SiO₂ das dissoluções do quartzo, em temperaturas mais elevadas. Bragança (2002, p.37) relata que a sílica eliminada das reações que ocorrem na matéria-prima caulim reagiriam primeiramente com a matéria-prima feldspato, portanto essa seria a primeira a ser incorporada na fase líquida, enquanto as contribuições sucessivas de SiO₂ na fase vítrea formada, com o aumento gradual da energia térmica fornecida ao sistema, teria sua origem nas dissoluções do quartzo mineral.

A quantidade prevista da fase feldspato, 26%, possui uma boa aproximação com a quantidade representativa de 25%, utilizada no desenvolvimento da formulação.

Os dados indicaram uma fusão parcial da fase feldspato (27%) no intervalo térmico de 930-940 °C, sendo majoritariamente fundida (73%) no intervalo térmico de 940-950 °C. Apenas 36% da fase tridimita foi consumida durante a formação da primeira fase líquida do sistema da porcelana, no intervalo térmico de 930-950 °C.

A fusão da fase feldspato, 930-950 °C, ocorreu a uma temperatura ligeiramente inferior à prevista no diagrama de fases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Figura 21(a)), no qual o feldspato tem seu eutético com sílica na temperatura de 985 °C e fusão completa a 1150 °C; sendo inferior ao eutético, 1050 °C, do diagrama de fases $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Figura 21(b)) e da fusão da albita pura ~1118 °C (Figura 22). Essa diferença de temperatura pode ser explicada pelo fato do software FactSage considerar um sistema de multicomponentes.

A primeira fase líquida, formada no intervalo térmico de 930-950 °C, é indicada nos cálculos do software FactSage em temperatura inferior a formação do líquido por contato dos cristais de feldspato com a sílica amorfa proveniente da decomposição da caulinita, no eutético de $9.5K_2O \cdot 10.9Al_2O_3 \cdot 79.8SiO_2$ a 985 °C (YQBAL e LEE 2000, p.3121). Para fins de comparação com as reações do processo de queima, o uso de um feldspato alcalino (fase calculada com 32% de $NaAlSi_3O_8$ e 67% de $KAlSi_3O_8$) representou 63% da constituição da fase líquida inicial, enquanto 37% da fase amorfa estaria relacionada ao SiO_2 de diferentes origens, reações de decomposição da matéria-prima caulim e dissoluções do quartzo.

Enquanto, a primeira fase líquida foi quantificada em 41%, na temperatura de 950 °C, 50% desta fase ocorreu após um intervalo térmico de 120 °C, ou seja, na temperatura de 1070 °C; na temperatura de 1180 °C a quantificação indicada foi de 60%.

Subsequente ao início da transição sólido-líquido, a partir de 930 °C, o relatório de equilíbrio detalha a composição química da fase líquida em formação. O detalhamento das espécies químicas da fase líquida é apresentado no Apêndice B, sendo omitidos os dados das espécies Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , MnO , P_2O_5 e TiO_2 por apresentarem valores ínfimos, $< 0,1$. As espécies químicas de aluminatos, $NaAlO_2$ e $KAlO_2$, previstas após a fusão da fase feldspato, indicam o equilíbrio eletrostático do íon Al^{3+} ao formar rede na matriz vítrea; no qual Al^{3+} adquire estabilidade através de ligações não direcionais com íons de sódio (Na^+) e/ou de potássio (K^+).

Considerando a programação utilizada nos cálculos desta pesquisa e sendo a alumina o reagente limitante para a formação estequiométrica da mulita, exceto a fração constituinte do feldspato que após a fusão é integrada à fase amorfa, toda a alumina do sistema foi integralmente convertida em cristais de mulita; sendo, portanto, considerada como a quantificação máxima prevista destes cristais no sistema em estudo.

Embora a apresentação dos dados da mulita tenha sido priorizada no intervalo térmico relacionado à formação e evolução da fase líquida, os dados desta fase são previstos pelo software FactSage em temperaturas ~500 °C. Apesar da expressiva diferença entre as temperaturas, a quantificação prevista da mulita a baixas temperaturas é muito próxima a quantificação indicada em temperaturas próximas a transição sólido-líquido inicial do sistema. Não há informações adicionais aos dados da quantificação prevista em temperaturas ~ 500 °C e durante a evolução térmica do sistema, que seja possível correlacionar as fases intermediárias da metacaulinita e do espinélio, precedentes a formação dos cristais de mulita. A forma de apresentação do software também não permite uma correlação entre a quantificação prevista nos cálculos e a fração de coparticipação do feldspato na formação da mulita secundária, conforme sugerem estudos da literatura. A quantificação máxima prevista da mulita foi de 31%, Tabela 22, no intervalo térmico de formação da primeira fase líquida, 930-950 °C; entre 29-31% em temperaturas acima da transição sólido-líquido inicial e entre 25-29% no intervalo térmico de 1200-1420 °C.

5.2.2 Quantificação das fases no equilíbrio e após a queima

Os estudos relatados a seguir indicam a quantificação das fases presentes após o processo de queima na temperatura de 1200 °C, Tabela 23. Os dados termodinâmicos, calculados na temperatura de 1200 °C, que se referem uma formulação de porcelana desenvolvida com 50% de caulim, 25% de feldspato e 25% de quartzo, indicam a quantificação das fases mulita, vítrea e tridimita, nos respectivos percentuais de 29%, 63% e 8%.

Norton (1987) relata a quantificação aproximada de 26% de mulita, 58% de fase vítrea e 16% de quartzo para uma formulação desenvolvida com 50% de argila, 21,5% de feldspato e 28,5% de quartzo.

Tabela 23: Quantificação das fases após a queima a 1200 °C.

<i>Fases (%)</i>	<i>Norton [1987]</i>	<i>Martín- Márquez [2009]</i>	<i>Marinoni [2013]</i>	<i>Média</i>	<i>FactSage</i>
<i>Matérias-primas</i>					
Caulim/Argila	50.0	50*	50.0	-	50
Feldspato	21.5	40*	-	-	25
Na-Feldspato	-	-	22.0	-	-
Quartzo	28.5	10*	28.0	-	25
<i>Queima a 1200 °C</i>					
Mulita	26.0	12.2	20.0	19.4±6.9	29.0
Vidro	58.0	56.9	57.0	57.3±0.6	63.0
Feldspato	-	3.2	2.0	2.6±0.8	-
Quartzo	16.0	27.7	21.0	21.6±5.9	(tridimita) 8.0

*Quartzo total de 20.5% considerando a quantidade de 5.3% no caulim e 5.2% do feldspato.

O trabalho de Martín-Márquez *et. al* (2009, p.232) indica uma quantificação de 12,2% de mulita, 56,9% de fase vítrea, 27,7% de quartzo e 3,2% de feldspato, para o desenvolvimento de uma formulação contendo 50% caulim, 40% de feldspato e 10% quartzo.

Já o trabalho experimental de Marinoni *et. al* (2013, p.102), formulação desenvolvida com 50% de caulim, 28% de quartzo e 22% Na-feldspato, indicou a formação de 20% de mulita, 57% de fase vítrea, 21% de quartzo e 2% de feldspato.

Mesmo sendo considerado as diferenças do processo de queima, de propriedades da massa e da composição das formulações desenvolvidas, observa-se valores bem diferentes das fases formadas nos três estudos experimentais referidos. No entanto, o detalhamento de cálculo do software FactSage, simulação termodinâmica química do sistema triaxial, conseguiu estimar com razoável aproximação a quantidade de fase líquida, em relação a quantificação experimental observada nos estudos referenciados. A estimativa feita no trabalho de Norton (1987) apresenta valores razoavelmente próximos aos encontrados com o uso da ferramenta de cálculo do software FactSage, diferindo principalmente quanto ao teor de quartzo. O trabalho de Martín-Márquez *et. al* (2009)

apresenta valores de quartzo e de mulita bem diferentes dos demais. O trabalho de Marinoni *et. al* (2013), infelizmente não apresenta valores para a queima em 1210 °C ou 1220 °C quando todo o feldspato estaria fundido, podendo ainda ocorrer um aumento da dissolução de quartzo, de modo que os valores das quantidades das fases pudessem estar mais próximos aos dados simulados.

Os estudos relatados para fins de comparação, entre as fases calculadas e as fases presentes após o processo de queima, indicam que o teor de quartzo calculado, indicado no relatório de equilíbrio por tridimita, é o que mais se afasta dos dados reais. A dissolução dos grãos de quartzo depende da composição da fase vítrea e do tamanho inicial das partículas do quartzo (BRAGANÇA *et. al* 2006, p.3764); de modo que a cinética do processo difusivo possui forte influência sobre a reação de dissolução dos grãos de quartzo.

Utilizando-se de uma formulação desenvolvida com 50% caulim, 25% de quartzo e 25% Na-feldspato, Marinoni *et al.* (2017, p.10898) quantificaram 22,2% de mulita e 29,8% de mulita com quartzo grosseiro e fino, respectivamente. Os autores utilizaram queima em 1150 °C por 240 min e mostraram uma tendência no aumento da quantidade de mulita com o incremento do tempo de queima de 60 a 240 min.

A cristalização de uma fase, como a mulita, é um fenômeno que depende da cinética do processo e das condições de equilíbrio. Do mesmo modo, a dissolução de uma fase, igualmente depende desses fatores. O trabalho de Marinoni *et al.* (2017) demonstra que o aumento da dissolução do quartzo, esperado quando se utiliza um quartzo mais fino, promove o aumento da quantidade de mulita, de acordo com as condições experimentais. O trabalho de Marinoni *et al.* (2017) aponta para o aumento do teor de mulita e a diminuição do teor de quartzo com aumento de temperatura até a temperatura máxima estudada, enquanto os dados termodinâmicos indicam a diminuição da quantidade de quartzo e mulita, com o aumento contínuo da fase vítrea e a tendência de formar 100% de fase líquida em temperaturas mais elevadas. Indicando, em um resfriamento rápido a partir da fusão completa, a obtenção de um vidro.

O estudo experimental de De Noni *et al.* (2010), desenvolvido com 50% de caulim, 40% de albita e 10% de quartzo, indicou a presença de 25% de mulita, 65% de vidro e 10% de quartzo após processo de queima a 1260 °C. O sistema representativo de óxidos da formulação indicada foi previsto com 26,17% de mulita e 73,6% de vidro, na simulação do FactSage, a 1260 °C; não houve indicação de percentuais remanescentes de quartzo e Feldspato-Na (albita). A proximidade entre a quantidade prevista e a

experimental da mulita, possivelmente esteja relacionada ao elevado percentual de caulim da formulação, uma vez que, a alumina do caulim contribui estequiometricamente para a formação da mulita. A formação do vidro prevista no FactSage foi maior que a experimental na temperatura de queima, pois os cálculos no equilíbrio indicaram a dissolução total da fração inicial do quartzo. A dissolução intensa prevista para o quartzo (tridimita no FactSage) se distanciou da quantificação indicada na prática experimental, onde quartzo remanescente foi indicado entre as fases da matriz. Concordando com os dados experimentais, os cálculos termodinâmicos indicaram a fusão completa da fase Feldspato-Na. Considerando a diferença gerada com a dissolução total do quartzo inicial no líquido simulado, a quantificação prevista e a experimental do vidro, na temperatura de queima a 1260 °C, seriam próximas; assim, como a quantificação prevista e a experimental da mulita.

As informações inferidas, durante a apresentação das fases calculadas e as discussões destas com os dados experimentais da literatura, indicaram que os dados simulados no software FactSage conseguem prever com razoável aproximação a temperatura de formação da fase líquida do sistema da porcelana e as quantidades da mesma ao longo da queima. A fase líquida do sistema da porcelana aumenta continuamente a partir de 940 °C, tendendo a fusão completa do material em temperaturas mais elevadas.

Segundo a termodinâmica, o feldspato desaparece em 950 °C. Esta temperatura é próxima ao eutético $9.5\text{K}_2\text{O}\cdot 10.9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 79.8\text{SiO}_2$ (%), 985 °C, do contato dos cristais de feldspato com a sílica amorfa proveniente da decomposição da caulinita (YQBAL e LEE 2000, p.3121). Porém, dados práticos indicam relictos de feldspato na matriz amorfa, indicando que a dissolução desta fase feldspato é menos intensa que a prevista na simulação.

A tridimita dos dados simulados se dissolve continuamente com o aumento da temperatura, assim como ocorre com o quartzo na prática. Contudo, na simulação a dissolução é mais intensa, ou seja, a quantidade prevista em cada temperatura é menor que a quantidade observada na prática, já que a dissolução do quartzo depende de fatores difusivos.

Apesar da mulita na simulação ser dissolvida continuamente na fase vítrea, com o aumento de temperatura, dependendo das condições experimentais os valores simulados e reais podem ser próximos. Na prática, entretanto, a mulita primeiramente aumenta de quantidade para só em temperaturas muito elevadas diminuir. Provavelmente, a

crystalização da mulita secundária, que ocorre no seio da fase vítrea e dependente da composição química e da difusão de íons, explique essa diferença.

5.2.3 Alterações nos teores de Na_2O - K_2O

Os efeitos de resposta dos cálculos da função *Equilib*, simulações dos sistemas IFO1-IFO5 realizadas a partir das alterações nos teores dos óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O}^{(a)}$ e $\text{K}_2\text{O}^{(b)}$) da porcelana tradicional, são apresentados neste item.

O detalhamento qualitativos e quantitativos das fases formadas no equilíbrio, com a entrada dos óxidos representativos da porcelana triaxial (Tabela 13) e variações nos teores de $\text{Na}_2\text{O}^{(a)}$ e $\text{K}_2\text{O}^{(b)}$ (Tabela 14), é apresentado nos dados da Tabela 24 (IFO1), Tabela 25 (IFO2), Tabela 26 (IFO3), Tabela 27 (IFO4), Tabela 28 (IFO5) e Apêndice A. O intervalo detalhado tem início com a temperatura indicada na transição sólido/líquido inicial, durante a formação da primeira fase líquida com a fusão da fase feldspato, abrangendo um intervalo térmico de queima de 1200-1420 °C.

A quantificação e o consumo detalhado das fases feldspato e tridimita, durante a transição sólido-líquido inicial, são descritos no Apêndice C (C₂-C₆).

Uma vez que, a parte fracionária dos dados do detalhamento de cálculo é apresentada entre $\sim 10^{-6}$ - 10^{-8} , houve a necessidade de ajustes parciais em temperaturas intermediárias da relação de consumo das fases feldspato e tridimita, durante a formação da primeira fase líquida nos sistemas IFO3 e IFO4, para a aproximação de valores inteiros.

Tabela 24: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO1.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲ Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲ Tridimita	Líquida	Mulita
					1230 °C	21	48	30
1040 °C	42	26	0	31	1240 °C	20	49	30
1050 °C	40	22	6	31	1250 °C	19	50	29
1060 °C	30	0	38	31	1260 °C	18	51	29
1070 °C	30		38	31	1270 °C	17	52	29
1080 °C	30		39	31	1280 °C	16	53	29
1090 °C	29		39	31	1290 °C	15	55	29
1100 °C	29		40	30	1300 °C	14	56	29
1110 °C	28		40	30	1310 °C	13	57	29
1120 °C	28		41	30	1320 °C	12	59	29
1130 °C	27		41	30	1330 °C	10	60	29
1140 °C	27		42	30	1340 °C	9	62	28
1150 °C	26		43	30	1350 °C	7	63	28
1160 °C	26		43	30	1360 °C	6	65	28
1170 °C	25		44	30	1370 °C	4	67	28
1180 °C	25		44	30	1380 °C	2	70	28
1190 °C	24		45	30	1390 °C	0	72	27
1200 °C	23		46	30	1400 °C	0	72	27
1210 °C	22		47	30	1410 °C	0	72	27
1220 °C	22		47	30	1420 °C	0	72	27

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲ Tridimita: Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

Tabela 25: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO2.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲ Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲ Tridimita	Líquida	Mulita
					1190 °C	9	62	29
960 °C	44	24	0	32	1200 °C	8	63	29
970 °C	39	17	12	32	1210 °C	6	65	29
980 °C	25	0	43	31	1220 °C	5	66	29
990 °C	25		44	31	1230 °C	4	68	29
1000 °C	24		45	31	1240 °C	2	69	28
1010 °C	24		45	31	1250 °C	1	71	28
1020 °C	23		46	31	1260 °C	0	72	28
1030 °C	23		47	31	1270 °C	0	72	28
1040 °C	22		47	31	1280 °C	0	72	28
1050 °C	21		48	31	1290 °C	0	72	28
1060 °C	21		49	30	1300 °C	0	72	28
1070 °C	20		50	30	1310 °C	0	72	28
1080 °C	19		50	30	1320 °C	0	73	27
1090 °C	18		51	30	1330 °C	0	73	27
1100 °C	18		52	30	1340 °C	0	73	27
1110 °C	17		53	30	1350 °C	0	73	27
1120 °C	16		54	30	1360 °C	0	73	27
1130 °C	15		55	30	1370 °C	0	73	27
1140 °C	14		56	30	1380 °C	0	73	26
1150 °C	13		57	30	1390 °C	0	74	26
1160 °C	12		58	29	1400 °C	0	74	26
1170 °C	11		59	29	1410 °C	0	74	26
1180 °C	10		61	29	1420 °C	0	74	26

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲ Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

Tabela 26: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO3.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲ Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲ Tridimita	Líquida	Mulita
930 °C	41	28	0	31	1180 °C	12	60	29
940 °C	38	24	7	31	1190 °C	11	61	29
950 °C	33	15	21	30	1200 °C	9	62	28
960 °C	30	11	28	30	1210 °C	8	63	28
970 °C	29	8	32	30	1220 °C	7	64	28
980 °C	27	5	37	30	1230 °C	6	66	28
990 °C	25	2	42	30	1240 °C	5	67	28
1000 °C	24	0	45	30	1250 °C	3	69	28
1010 °C	24		46	30	1260 °C	2	70	28
1020 °C	23		47	30	1270 °C	0	72	27
1030 °C	23		48	30	1280 °C	0	73	27
1040 °C	22		48	30	1290 °C	0	73	27
1050 °C	21		49	30	1300 °C	0	73	27
1060 °C	21		50	30	1310 °C	0	73	27
1070 °C	20		50	30	1320 °C	0	73	27
1080 °C	20		51	30	1330 °C	0	73	27
1090 °C	19		52	30	1340 °C	0	74	26
1100 °C	18		52	29	1350 °C	0	74	26
1110 °C	17		53	29	1360 °C	0	74	26
1120 °C	17		54	29	1370 °C	0	74	26
1130 °C	16		55	29	1380 °C	0	74	26
1140 °C	15		56	29	1390 °C	0	75	25
1150 °C	14		57	29	1400 °C	0	75	25
1160 °C	13		58	29	1410 °C	0	75	25
1170 °C	12		59	29	1420 °C	0	75	25

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲ Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

Nota: Ajustes parciais em tridimita/feldspato, em temperaturas intermediárias da relação de consumo da fase fundente, para aproximação de valores inteiros.

Tabela 27: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO4.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲ Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲ Tridimita	Líquida	Mulita
950 °C	39	31	0	30	1190 °C	12	60	28
960 °C	37	28	5	30	1200 °C	11	61	28
970 °C	36	25	9	30	1210 °C	10	62	28
980 °C	34	23	13	30	1220 °C	9	64	28
990 °C	33	20	17	30	1230 °C	8	65	28
1000 °C	32	17	21	30	1240 °C	6	66	28
1010 °C	30	14	26	30	1250 °C	5	67	27
1020 °C	27	8	35	29	1260 °C	4	69	27
1030 °C	24	2	44	29	1270 °C	2	70	27
1040 °C	22	0	48	29	1280 °C	1	72	27
1050 °C	22		49	29	1290 °C	0	73	27
1060 °C	21		50	29	1300 °C	0	73	27
1070 °C	21		50	29	1310 °C	0	73	26
1080 °C	20		51	29	1320 °C	0	74	26
1090 °C	19		52	29	1330 °C	0	74	26
1100 °C	19		52	29	1340 °C	0	74	26
1110 °C	18		53	29	1350 °C	0	74	26
1120 °C	17		54	29	1360 °C	0	74	26
1130 °C	17		55	29	1370 °C	0	75	25
1140 °C	16		56	29	1380 °C	0	75	25
1150 °C	15		56	28	1390 °C	0	75	25
1160 °C	14		57	28	1400 °C	0	75	25
1170 °C	13		58	28	1410 °C	0	76	24
1180 °C	13		59	28	1420 °C	0	76	24

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲ Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

Nota: Ajustes parciais em tridimita/feldspato, em temperaturas intermediárias da relação de consumo da fase fundente, para aproximação de valores inteiros.

Tabela 28: Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO5.

Fases formadas (%)								
Temperatura	▲Tridimita	Feldspato	Líquida	Mulita	Temperatura	▲Tridimita	Líquida	Mulita
930 °C	42	26	0	31	1180 °C	11	60	29
940 °C	38	19	11	31	1190 °C	10	61	29
950 °C	27	0	41	31	1200 °C	8	63	29
960 °C	26		43	31	1210 °C	7	64	29
970 °C	26		44	31	1220 °C	6	65	29
980 °C	25		44	31	1230 °C	5	67	28
990 °C	25		45	31	1240 °C	3	68	28
1000 °C	24		45	31	1250 °C	2	70	28
1010 °C	24		46	31	1260 °C	0	72	28
1020 °C	23		46	30	1270 °C	0	72	28
1030 °C	22		47	30	1280 °C	0	72	28
1040 °C	22		48	30	1290 °C	0	72	27
1050 °C	21		48	30	1300 °C	0	73	27
1060 °C	21		49	30	1310 °C	0	73	27
1070 °C	20		50	30	1320 °C	0	73	27
1080 °C	19		51	30	1330 °C	0	73	27
1090 °C	19		51	30	1340 °C	0	73	27
1100 °C	18		52	30	1350 °C	0	73	27
1110 °C	17		53	30	1360 °C	0	74	26
1120 °C	16		54	30	1370 °C	0	74	26
1130 °C	15		55	30	1380 °C	0	74	26
1140 °C	15		56	30	1390 °C	0	74	26
1150 °C	14		57	29	1400 °C	0	74	26
1160 °C	13		58	29	1410 °C	0	74	25
1170 °C	12		59	29	1420 °C	0	75	25

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

A natureza da fase feldspato, sódico ou potássico não parece afetar significativamente a formação da fase cristalina da mulita no equilíbrio. A diminuta diferença, observada na menor quantificação dos sistemas IFO3 e IFO4, possivelmente esteja relacionada aos maiores percentuais indicados das fases feldspato destes sistemas, o que naturalmente reduz a disponibilidade do reagente limitante (Al_2O_3) na formação da mulita.

Alterações nos teores de Na₂O e K₂O afetaram o percentual das fases feldspato dos sistemas IFO1-IFO5, gerando oscilações em relação ao percentual de 25% utilizado no desenvolvimento da formulação base. As formulações IFO1, IFO2, IFO3, IFO4 e IFO5, apresentaram respectivamente os percentuais de 26%, 24%, 28%, 31% e 26%; sendo, a composição química destas fases apresentada nos dados da Tabela 29 e a localização em fração mássica no diagrama da Figura 33.

Tabela 29: Composição química das fases feldspato - IFO1-IFO5.

<i>Sistema</i>	<i>%</i>	<i>Composição Química</i>
IFO1	99	NaAlSi ₃ O ₈
	< 1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
IFO2	99	KAlSi ₃ O ₈
	< 1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
IFO3	58	NaAlSi ₃ O ₈
	41	KAlSi ₃ O ₈
	< 1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
IFO4	80	NaAlSi ₃ O ₈
	19	KAlSi ₃ O ₈
	< 1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
IFO5	67	KAlSi ₃ O ₈
	32	NaAlSi ₃ O ₈
	< 1	CaAl ₂ Si ₂ O ₈

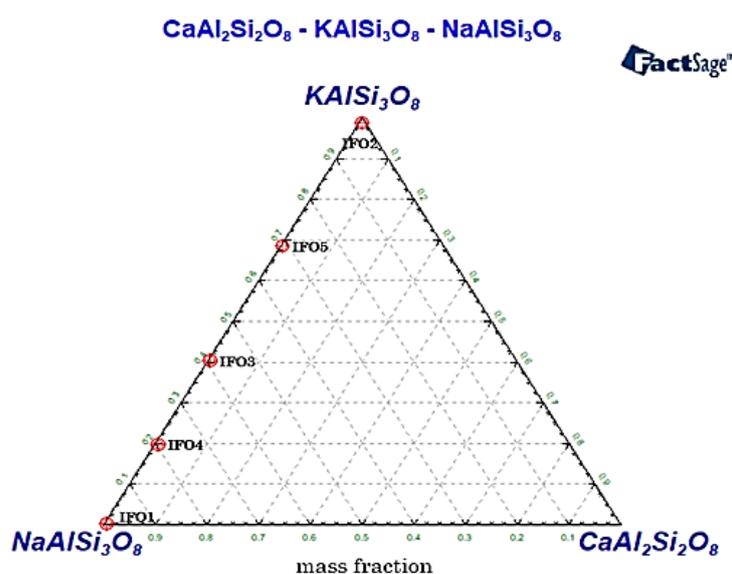


Figura 33: Localização das fases feldspato no diagrama ternário NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈- CaAl₂Si₂O₈.

Dados previstos nas simulações dos sistemas IFO1-IFO5, no intervalo térmico de fusão das fases feldspato, são apresentados na Figura 34 e na Tabela 30.

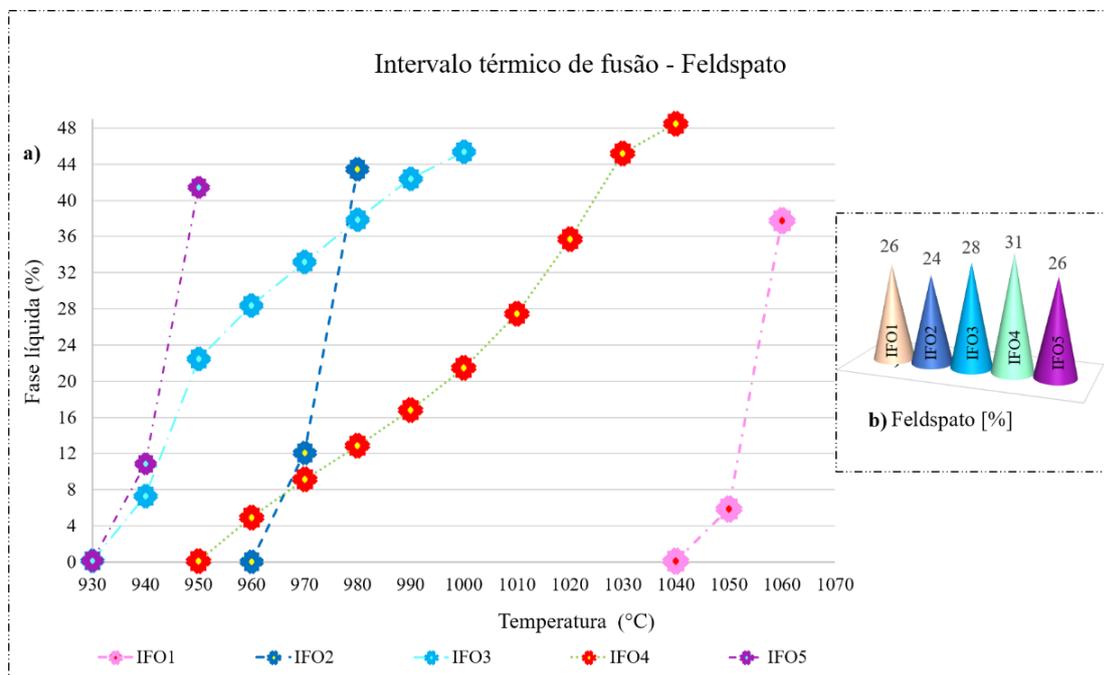


Figura 34: a) Intervalo térmico de fusão do feldspato - sistemas IFO1-IFO5; b) Percentual inicial das fases feldspato.

Tabela 30: Intervalo térmico de fusão do feldspato - sistemas IFO1-IFO5, quantificação da fração fundida e percentual das matérias-primas na fase líquida inicial.

Formulação	Fusão feldspato		*Quantificação da fase líquida (%)	**Fase líquida inicial	
	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)		Feldspato (%)	Quartzo (tridimita) (%)
IFO1	1040	1060	38	68	32
IFO2	960	980	43	56	44
IFO3	930	1000	45	62	38
IFO4	950	1040	48	65	35
IFO5	930	950	41	63	37

Nota: *Quantificação da fase líquida após a fusão completa do feldspato e **percentuais das matérias-primas na fase líquida inicial normalizada para base 100.

Os dados previstos em condições de equilíbrio, Figura 34 e Tabela 30, indicaram diferentes efeitos sobre a formação da fase líquida inicial dos sistemas IFO1-IFO5. As simulações indicaram que feldspatos potássico (IFO2) e potássico-sódico (IFO3-IFO4-IFO5) são mais fundentes em relação ao feldspato puramente sódico (IFO1). Menores temperaturas foram indicadas para o início da formação da primeira fase líquida dos

sistemas contendo feldspatos potássico e potássico-sódico (≥ 930 °C), em relação ao sistema puramente sódico (1040 °C). Diferenças nos intervalos térmicos de fusão também foram previstas quanto ao uso dos diferentes tipos de feldspatos; intervalos térmicos mais extensos foram indicados para os sistemas potássico-sódico (IFO3-IFO4), diferindo consideravelmente dos menores intervalos indicados para a fusão da fase feldspato dos demais sistemas. Na prática, a vitrificação de um corpo cerâmico depende fortemente da viscosidade; e menores valores de viscosidade são esperados para maiores quantidades de sódio.

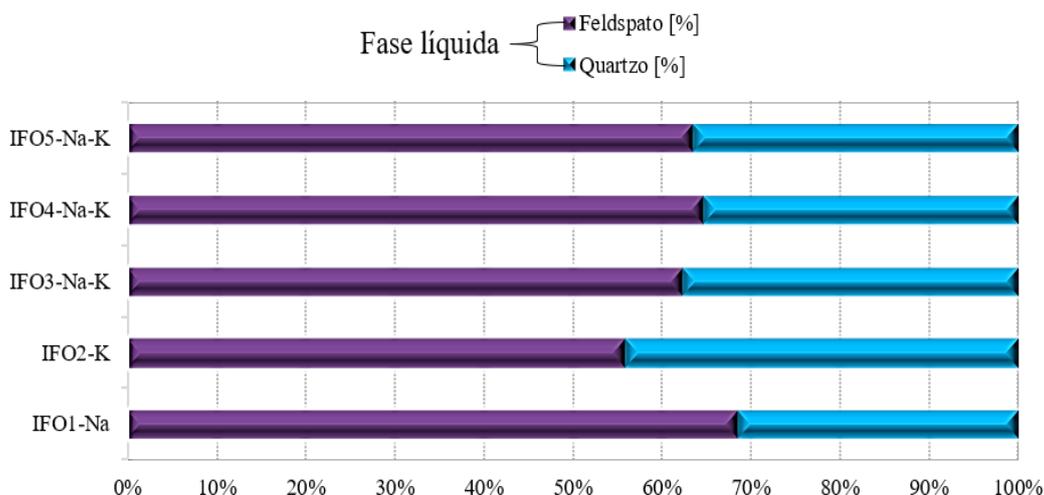


Figura 35: Percentual das matérias-primas na fase líquida inicial.

Nota: quantificação da fase líquida normalizada para base 100.

A quantificação da fase líquida inicial foi prevista na ordem crescente de IFO1 < IFO5 < IFO2 < IFO3 < IFO4; sendo, a menor quantificação prevista para o sistema sódico (IFO1-Na), Tabela 30. As maiores quantificações de massa fundida, previstas na transição sólido-líquido inicial dos sistemas IFO3 e IFO4, possivelmente estejam relacionadas aos maiores percentuais das fases feldspato indicados no equilíbrio destes sistemas, respectivamente 28% e 31%, relativamente superior aos demais sistemas.

Maiores dissoluções do quartzo (tridimita) foram previstas no sistema do feldspato potássico (IFO2 – 44% na fase líquida inicial) e as menores para o sistema do feldspato sódico (IFO1 – 32% na fase líquida inicial), Figura 35. Embora, as fases feldspato dos sistemas IFO1-Na e IFO2-K, não sejam representativas das matérias-primas usualmente comercializadas e utilizadas na indústria da cerâmica triaxial, por representarem respectivamente limites de extrema pureza de Na₂O e K₂O, os dados destes sistemas corroboram com clareza quanto as maiores dissoluções do quartzo (tridimita) previstas

no sistema potássico (IFO2-K) e as menores previstas no sistema sódico (IFO1-Na); o qual apresentou a menor quantificação de fase vítrea no equilíbrio. No entanto, como apenas uma estimativa aproximada pode ser realizada para sistemas de multicomponentes contendo K_2O (FactSage: *Database Documentation*), novos estudos aliados a prática experimental devem ser realizados, para melhor avaliar os dados simulados e a possibilidade de uso das informações da função *Equilib* na predição de efeitos (relação Na_2O/K_2O) da fase fundente sobre a formação da fase líquida inicial.

5.3 Porcelana com vidro

5.3.1 Fases no equilíbrio

O detalhamento qualitativos e quantitativos das fases formadas no equilíbrio, com a entrada dos óxidos representativos da porcelana com vidro (Tabela 15), é apresentado nos dados da Tabela 31 e no Apêndice A. O intervalo detalhado tem início com a temperatura indicada durante a formação da primeira fase líquida do sistema, abrangendo um intervalo térmico de queima de 1200-1420 °C.

Apesar da omissão da fase feldspato (“*Feldspar*”), durante a seleção dos parâmetros restritivos em “*solution phases*”, foram indicadas no equilíbrio do sistema da porcelana com vidro as fases albita e sanidina, calculadas na temperatura de 1000 °C, com os respectivos percentuais de 26% e 6%; não sendo, portanto, estas fases correlacionadas as matérias-primas da porcelana com vidro.

A formação da primeira fase líquida da porcelana com vidro foi indicada ocorrendo a partir da temperatura de 1000 °C. Nesta temperatura, as fases correlacionadas a esta porcelana são: quartzo (tridimita), mulita e anortita. Na temperatura de 1000 °C, a fase mulita foi indicada num percentual de 16%, a anortita num percentual de 12% e a tridimita num percentual de 37%. Além destas fases, a fase da cordierita foi prevista na temperatura de 1000 °C, num percentual de 3%, mantendo-se constante no intervalo de 1000-1250 °C e sendo dissolvida na fração da massa fundida acima de 1260 °C.

Tabela 31: Evolução das fases no equilíbrio - porcelana com 25% de resíduo de vidro sodo-cálcico.

Fases formadas (%)													
Temperatura	▲Tridimita	Albita	Sanidina	Líquida	Mulita	Anortita	Cordierita	Temperatura	▲Tridimita	Líquida	Mulita	Anortita	Cordierita
								1210 °C	8	65	14	10	3
1000 °C	37	26	6	0	16	12	3	1220 °C	7	66	14	10	3
1010 °C	26	9	0	34	16	12	3	1230 °C	7	67	13	10	3
1020 °C	22	0	0	48	16	11	3	1240 °C	6	69	13	9	3
1030 °C	21	0	0	49	15	11	3	1250 °C	5	70	13	9	3
1040 °C	21	0	0	49	15	11	3	1260 °C	4	72	13	8	2
1050 °C	20	0	0	50	15	11	3	1270 °C	6	77	13	3	0
1060 °C	19	0	0	51	15	11	3	1280 °C	4	83	13	0	0
1070 °C	19	0	0	51	15	11	3	1290 °C	2	85	13	0	0
1080 °C	18	0	0	52	15	11	3	1300 °C	0	87	12	0	0
1090 °C	18	0	0	53	15	11	3	1310 °C	0	88	12	0	0
1100 °C	17	0	0	54	15	11	3	1320 °C	0	88	12	0	0
1110 °C	16	0	0	54	15	11	3	1330 °C	0	89	11	0	0
1120 °C	16	0	0	55	15	11	3	1340 °C	0	89	11	0	0
1130 °C	15	0	0	56	15	11	3	1350 °C	0	89	11	0	0
1140 °C	14	0	0	57	15	11	3	1360 °C	0	90	10	0	0
1150 °C	13	0	0	58	14	11	3	1370 °C	0	90	10	0	0
1160 °C	13	0	0	59	14	11	3	1380 °C	0	90	10	0	0
1170 °C	12	0	0	60	14	11	3	1390 °C	0	91	9	0	0
1180 °C	11	0	0	61	14	10	3	1400 °C	0	91	9	0	0
1190 °C	10	0	0	62	14	10	3	1410 °C	0	92	8	0	0
1200 °C	9	0	0	63	14	10	3	1420 °C	0	92	8	0	0

Área em realce: formação da primeira fase líquida do sistema. ▲Quartzo mineral + sílica da decomposição do caulim para a relação da termodinâmica com as reações físico-químicas do processo de queima.

A formação de 50% de fase líquida foi indicada ocorrendo na temperatura de 1050 °C, nesta temperatura as fases tridimita, mulita, anortita e cordierita, foram previstas respectivamente na quantificação de 20%, 15%, 11% e 3%. Na temperatura de 1200 °C, os dados do equilíbrio indicaram a formação de 63% de fase líquida, 9% de quartzo (tridimita), 14% de mulita, 10% de anortita e 3% de cordierita.

Subsequente ao início da transição sólido-líquido, a partir de 1000 °C, o relatório de equilíbrio detalha a composição química da fase líquida em formação. O detalhamento das espécies químicas da fase líquida é apresentado no Apêndice B, sendo omitidos os dados das espécies químicas que apresentaram valores $\leq 0,5$. As espécies químicas NaAlO_2 e KAlO_2 , que sugerem o equilíbrio eletrostático do íon Al^{3+} como formador de rede na matriz vítrea, foram indicadas como constituintes da composição química da fase líquida após a fusão das fases albita e sanidina, previstas no equilíbrio deste sistema.

As espécies químicas Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , MnO , P_2O_5 e TiO_2 , também foram detalhadas no relatório de equilíbrio do sistema da porcelana com vidro; exceto as espécies MgO e Fe_2O_3 , que acima de 1260 °C apresentaram valores $\leq 0,5$, as demais espécies foram previstas com valores ínfimos, $< 0,1$.

5.3.2 Quantificação das fases no equilíbrio e após a queima

Na temperatura de 1200 °C, os dados preditos no equilíbrio indicaram a formação de 63% de fase líquida, 9% de quartzo (tridimita), 14% de mulita, 10% de anortita e 3% de cordierita; sendo, o quartzo, a mulita e a anortita, as principais fases relacionadas à porcelana com vidro.

A quantificação estimada da mulita (14%), na temperatura de 1200 °C, foi expressivamente menor em relação ao sistema representativo da porcelana tradicional (29%), Figura 36. A substituição integral do fundente (25% - feldspato) por resíduo de vidro resultou em uma redução de 52% na formação desta fase; reduções da quantidade de mulita, com a substituição parcial ou total do agente fundente (feldspato) por resíduo de vidro, são comumente relatadas na literatura conforme estudos apresentados na sequência.

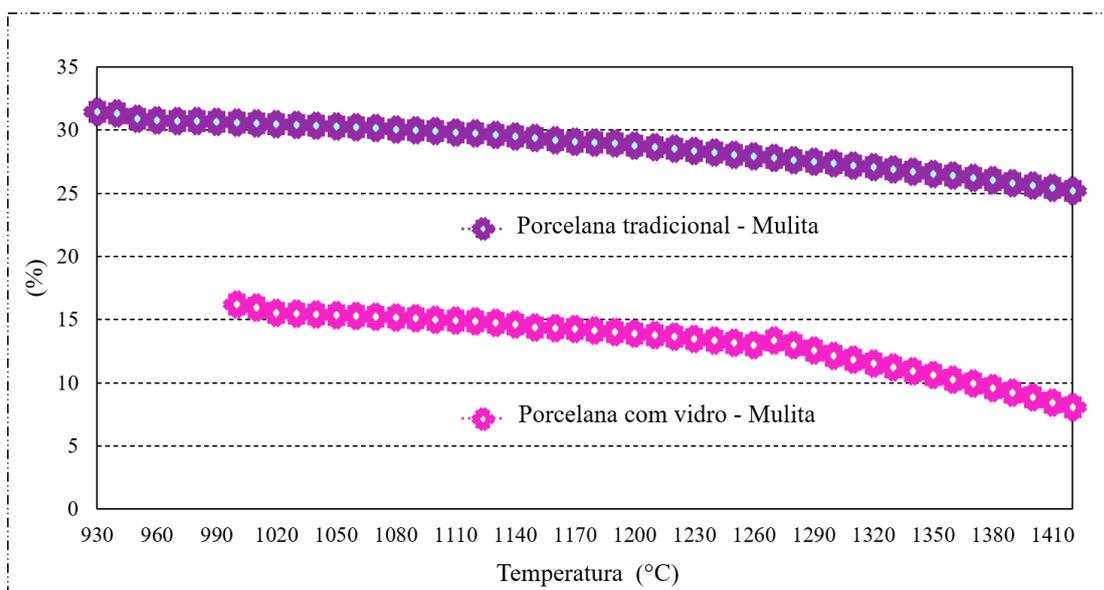


Figura 36: Mulita no equilíbrio – Porcelana tradicional e Porcelana com vidro.

As análises experimentais de Bragança (2002, p.188) confirmaram menores quantidades de mulita na formulação da porcelana com resíduo de vidro: apenas mulita primária foi detectada, uma vez que, a substituição total do feldspato por resíduo de vidro (25%) inibiu a formação da mulita secundária. No estudo de Marinoni *et al.* (2013, p.102), a mulita chegou a 20% na amostra padrão de uma formulação de louça sanitária queimada a 1200 °C e 10% quando o resíduo de vidro substituiu integralmente a matéria-prima fundente (22% - feldspato), ou seja, o autor mostrou uma redução de 50% na formação dessa fase. Reduções na formação de mulita também foram observadas no estudo experimental de Matteucci *et al.* (2002, p.878): adições entre 5-10% de resíduo de vidro (vidros de embalagem e vidros planos) da série-R resultaram em quantificações de 12-15% na queima a 1200 °C, em relação a formulação de grês porcelânico padrão, quantificada em 20%. Apesar das diferenças nas formulações e percentuais de resíduo de vidro utilizado, a estimativa prevista da mulita (14%) na simulação a 1200 °C, foi relativamente próxima aos dados experimentais referenciados na Tabela 32: 10% em Marinoni *et al.* (2013) e entre 12-15% em Matteucci *et al.* (2002).

Uma vez que a substituição do feldspato por resíduo de vidro reduz a disponibilidade da alumina, reagente limitante na formação dos cristais de mulita, naturalmente se espera a redução desses cristais, conforme relatado acima, sendo, portanto, coerente a previsão de redução estequiométrica, indicada nas simulações do sistema representativo da porcelana com vidro.

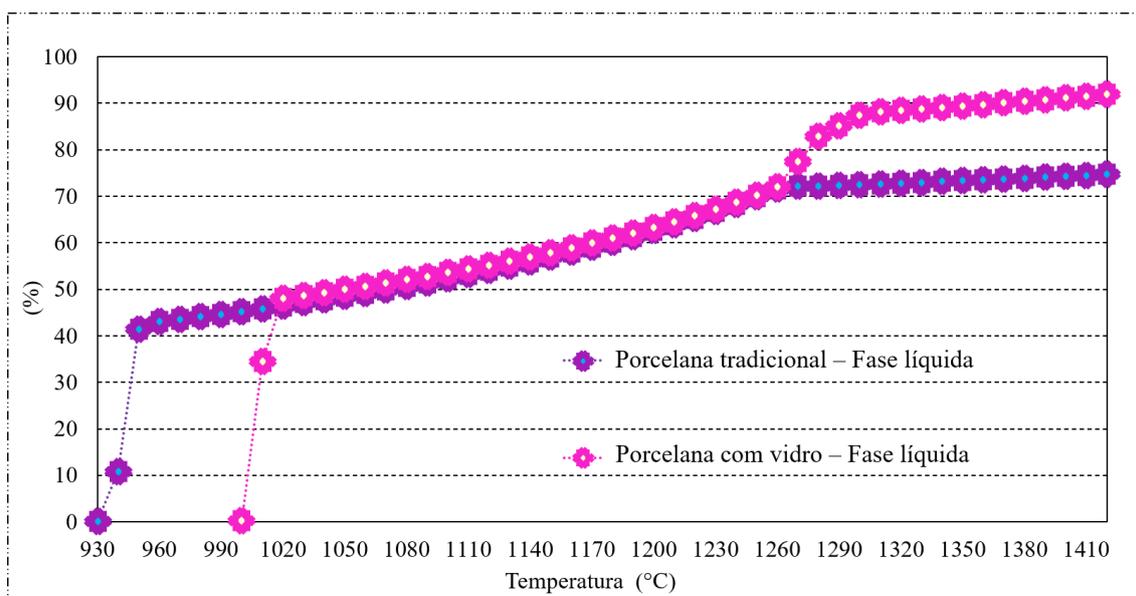


Figura 37: Fase líquida no equilíbrio – Porcelana tradicional e Porcelana com 25% de resíduo de vidro.

A previsão de uma maior quantidade de fase líquida, Figura 37, no sistema da porcelana com vidro, é coerente com os dados experimentais de Bragança (2002): o estudo mostra uma quantidade significativa de fase vítrea formada acima de 1260 °C, como consequência maior dissolução das fases cristalinas, para uma porcelana com a substituição total do fundente feldspato por resíduo de vidro (25%). Amostras da série-R de Matteucci *et al.* (2002), mostram quantificações entre 61-65% de fase vítrea na queima a 1200 °C, para adições de 5-10% de resíduo de vidro. Nesta mesma temperatura, o estudo de Marinoni *et al.* (2013) quantificou 67% de fase amorfa com a substituição total do fundente por pó de vidro (22%). As quantificações experimentais supracitadas, que mostraram maiores formações de fase líquida em relação as amostras padrão dos referidos estudos, são relativamente próximas a estimativa prevista da fase vítrea (63%) na simulação a 1200 °C.

A fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), prevista na simulação do sistema com resíduo de vidro, é a principal diferença entre as fases formadas da porcelana tradicional e da porcelana com vidro. A formação de anortita é atribuída a presença de cálcio na composição do resíduo de vidro, a partir da reação entre CaO e metacaulinita ($\text{CaO} + \text{metacaulinita} \rightarrow \text{anortita}$) (KNAPP (1965) apud MARINONI *et al.* (2013, p.105)).

Tabela 32: Quantificação das fases após a queima a 1200 °C - Formulações com resíduo de vidro.

Fases (%)	<i>Marinoni</i>	<i>Matteucci</i>	<i>Matteucci</i>	<i>Matteucci</i>	<i>Matteucci</i>	Média	FactSage
	<i>et al.</i>	<i>et al.</i>	<i>et al.</i>	<i>et al.</i>	<i>et al.</i>		
	[2013]	[2002]	[2002]	[2002]	[2002]		
	<i>G100</i>	<i>RC5</i>	<i>RC10</i>	<i>RF5</i>	<i>RF10</i>		
<i>Matérias-primas</i>							
Caulim/Argila	50	40	40	40	40	-	50
Feldspato	-	40 ^(a)	35 ^(b)	40 ^(c)	35 ^(d)	-	-
Resíduo de vidro	22	5 ^(e)	10 ^(e)	5 ^(f)	10 ^(f)	-	25
Quartzo	28	15	15	15	15	-	25
<i>Queima a 1200 °C</i>							
Mulita	10.0	14.7	12.5	15.5	13.0	13.1±2.1	14.0
Vidro	67.0	64.0	65.0	61.0	64.0	64.2±2.2	63.0
Quartzo	20.0	18.5	18.0	20	20.5	19.4±1.1	(tridimita) 9.0
Cristobalita	3.0	-	-	-	-	-	-
Anortita	5.0*	0.5	1.8	1.5	1.6	2.1±1.7	10
Cordierita	-	-	-	-	-	-	3

^(a)30% albitita + 10% aplito; ^(b)25% albitita + 10% aplito; ^(c)30% albitita + 10% aplito; ^(d)25% albitita + 10% aplito; ^(e)*Container* (vidros de embalagem/vasilhame); ^(f)*Float* (vidros planos).

Nota – Marinoni *et al.* [2013]: Análise quantitativa por Rietveld e * fase anortita desenvolvida durante aquecimento não-isotérmico.

Bragança (2002, p.188) detectou a presença da anortita em amostras de porcelana, contendo a substituição total do fundente (25% - feldspato) por resíduo de vidro, no intervalo térmico de 1200-1280 °C. O estudo de Marinoni *et al.* (2013, p.104), louça sanitária desenvolvida com a substituição integral do agente fundente (22% - feldspato) por resíduo de vidro, detectou o início da formação da anortita (plagioclásio) na temperatura de 1000 °C, tendo um máximo (~ 9%) na temperatura de 1100 °C e posterior redução; sendo gradativamente dissolvida na matriz vítrea com o aumento da energia térmica. Matteucci *et al.* (2002, p.878) quantificaram diferentes percentuais de anortita (plagioclásio), no estudo de formulações de grês porcelânico contendo de 5-10% de resíduo de vidro, quantificações máximas (10%) foram obtidas na temperatura de 1100°C e reduções gradativas também foram observadas à medida que a temperatura de queima aumentou.

A quantificação prevista da anortita (10%) na simulação do FactSage a 1200 °C foi superior aos percentuais mostrados na prática experimental nesta mesma temperatura. Dados da literatura mostram 5% de anortita no estudo de Marinoni *et al.* (2013) e ≤ 2%

no estudo de Matteucci *et al.* (2002). No entanto, os dados previstos na simulação a 1200°C são muito próximos às quantificações máximas da anortita obtidas nos estudos experimentais a 1100°C. A dissolução gradativa da anortita, observada na prática experimental com o aumento da temperatura, mostra a relevância de fatores cinéticos no processo de queima e a consequente relação com a formação das fases finais da microestrutura.

A previsão da fase cordierita, indicada nos cálculos do software FactSage pela presença de óxido de magnésio ($\text{MgO} < 1\%$) na formulação, não é usualmente observada em sistemas de porcelana que utilizam resíduo de vidro em substituição ao fundente feldspato e não foi observada nos dados experimentais referenciados, Tabela 32. A limitação dos equipamentos de análise (como difratometria), para a detecção de fases em baixas quantidades, pode ser um fator de interferência; outra possibilidade, que desfavorece as condições necessárias à cristalização da cordierita, é o baixo teor de óxido de magnésio das formulações experimentais referenciadas ($\text{MgO} \leq 2\%$) e a menor temperatura de queima (1200°C). Segundo Silva *et al.* (2019, p.06) concentrações de MgO inferiores a 3% (relativo à composição total da formulação) dificultam a formação da cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$); considerando o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, os autores consideram que a formação de cordierita poderia ocorrer apenas em temperaturas próximas a 1400°C.

Apesar das diferenças nas formulações, nas matérias-primas e na quantidade de resíduos de vidro, os dados de Marinoni *et al.* (2013) e Matteucci *et al.* (2002) indicaram relativa proximidade quanto aos percentuais das fases vítrea e mulita, previstos na simulação a 1200°C.

Semelhante ao ocorrido na simulação do sistema da porcelana tradicional, a previsão da fase quartzo (tridimita) na simulação da porcelana com vidro também mostrou considerável diferença dos dados experimentais. A tridimita, conforme os dados simulados, se dissolve continuamente com o aumento da temperatura, assim como ocorre com o quartzo na prática. Contudo, na simulação a dissolução é mais intensa, ou seja, a quantidade prevista em cada temperatura é consideravelmente menor que a quantidade observada na prática – fato explicado pela dependência de fatores cinéticos relacionados às dissoluções das partículas do quartzo.

Coerentemente com os dados da prática experimental, um maior teor de fase vítrea foi previsto na simulação da porcelana com vidro, como pode ser visto na Figura 37, quando o resíduo de vidro substituiu integralmente a matéria-prima fundente.

5.4 Viscosidade

Neste item, serão apresentados e discutidos os dados da viscosidade teórica de sistemas cerâmicos triaxiais. Serão analisadas alterações nos teores de Na_2O - K_2O , a substituição integral da matéria-prima fundente (feldspato) por resíduo de vidro e casos específicos para diversas formulações. A composição química dos sistemas de porcelana desta pesquisa (Porcelana Tradicional, variações da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ e Porcelana com vidro) foram estimadas conforme metodologia descrita no item Materiais e Métodos. Os itens 5.4.3 a 5.4.6 foram realizados com dados extraídos de trabalhos publicados por diversos autores, a fim de avaliar os resultados do FactSage para diversos produtos de cerâmicas tradicionais.

5.4.1 Comparação dos dados simulados de viscosidade entre porcelana tradicional e porcelana com vidro

Com o objetivo de comparar os resultados estimados por ambos os bancos de dados disponíveis no software FactSage, *Glasses* e *Melts*, são apresentadas na Figura 38 e na Figura 39 as viscosidades calculadas dos sistemas da porcelana tradicional e da porcelana com vidro, bem como os dados da viscosidade efetiva (η Eff) de ambos os sistemas.

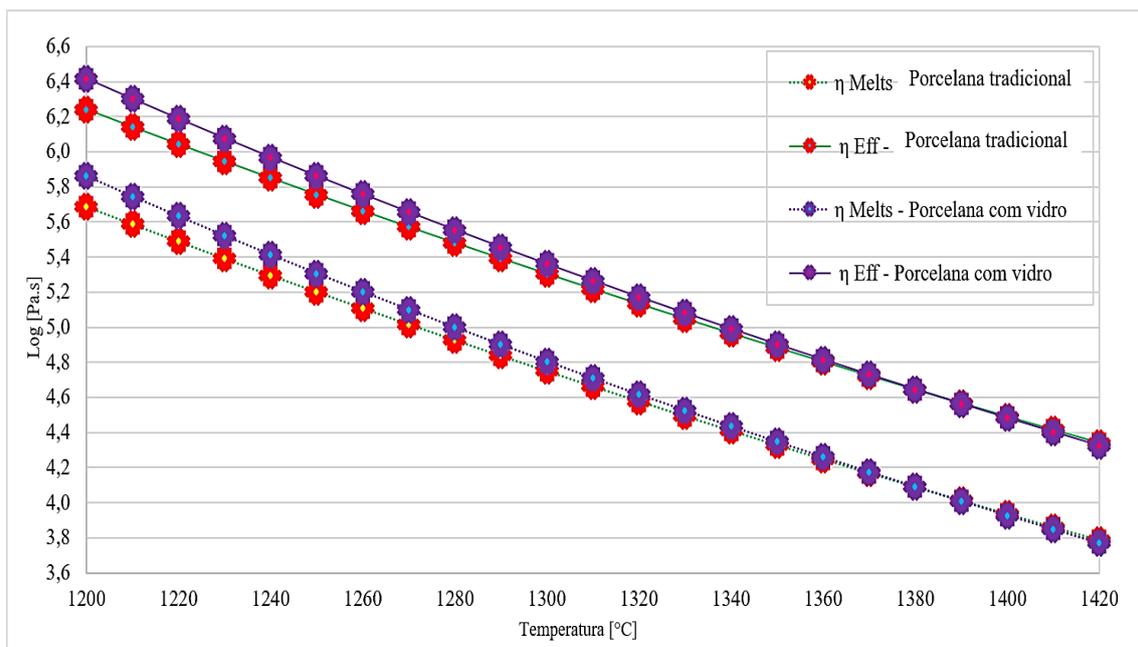


Figura 38: Viscosidade da fase líquida e viscosidade efetiva (η_{Eff}) da Porcelana tradicional e da porcelana com vidro - FactSage (*Melts*).

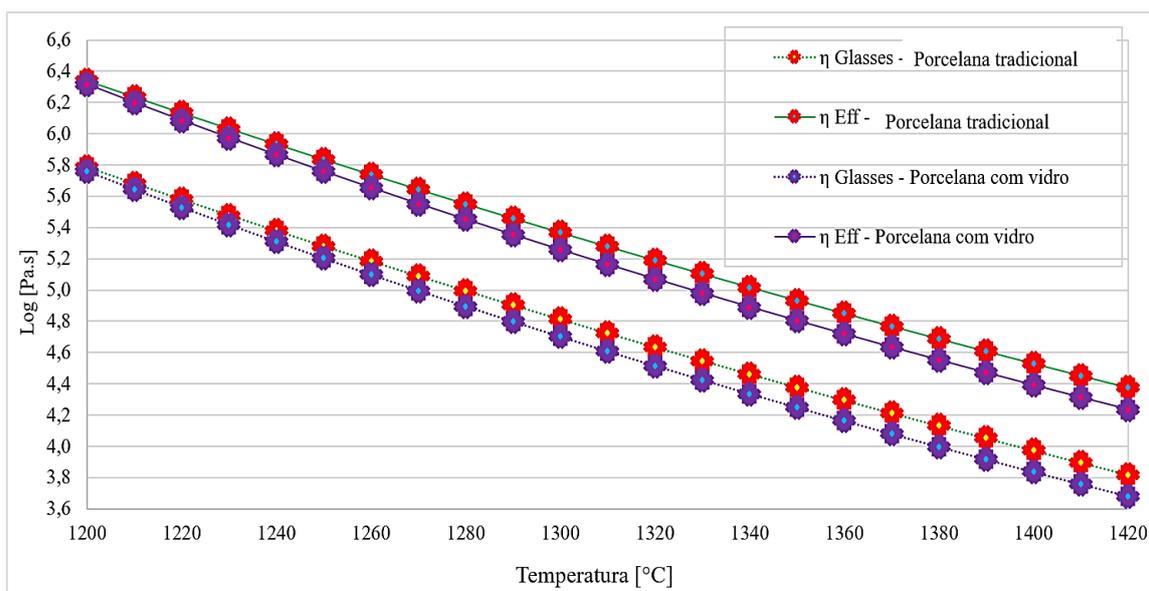


Figura 39: Viscosidade da fase líquida e viscosidade efetiva (η_{Eff}) da porcelana tradicional e da porcelana com vidro - FactSage (*Glasses*).

O intervalo térmico de otimização das características desejáveis de baixa absorção de água (AA) e variação de tamanho admissível do produto final (retração linear - RL), curva de gresificação da Figura 40 (porcelana tradicional – 1320-1380 °C e porcelana com vidro – 1240-1260 °C), foi utilizado como referência na análise da viscosidade; sendo a temperatura mais propícia à sinterização (porcelana tradicional – 1340 °C e porcelana com vidro – 1240 °C) indicada pela resistência mecânica máxima das peças (módulo de ruptura

= MOR superior a 35 MPa) nos estudos experimentais das formulações utilizadas nesta pesquisa.

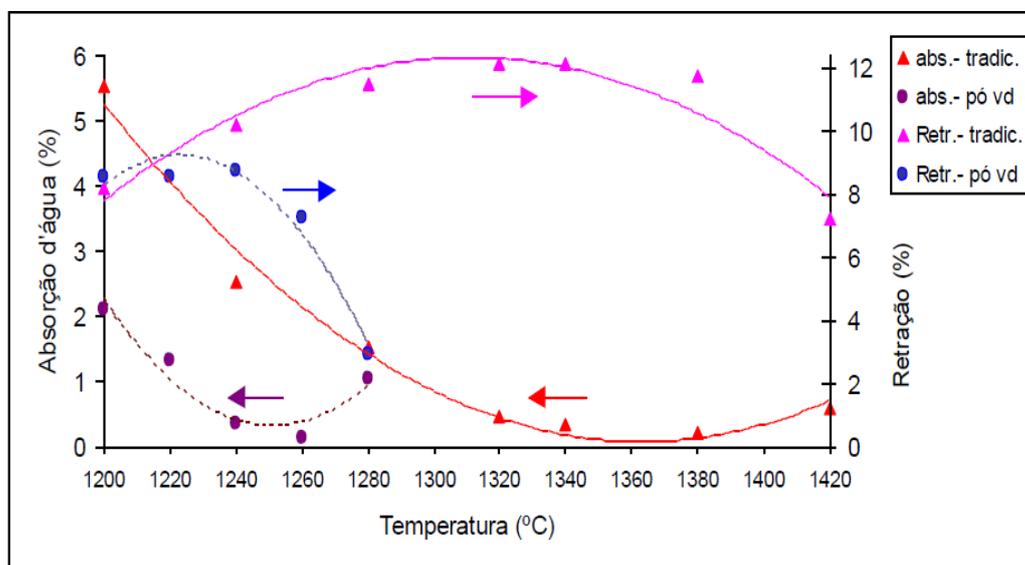


Figura 40: Curva de gresificação, absorção de água (abs) e retração linear (Retr.) da porcelana tradicional (tradic.) e da porcelana com vidro (pó vd).

Fonte: Bragança (2002, p.177).

A viscosidade da fase vítrea da porcelana tradicional foi prevista a 1340 °C, por ambos os bancos de dados – *Melts* = 4,41 log₁₀ (η Pa.s) e *Glasses* = 4,46 log₁₀ (η Pa.s) – com valores bem próximos. Com referência aos padrões da tecnologia do vidro, as viscosidades calculadas com o *Melts* e o *Glasses*, no intervalo de referência da porcelana tradicional (1320-1380 °C), encontram-se próximas do ponto de fluxo de um vidro (~ 4 log₁₀ (η Pa.s)). A viscosidade efetiva da Porcelana tradicional (1340 °C = ~ 5 log₁₀ (η Pa.s)) foi levemente superior a viscosidade da fração fundida (fase vítrea).

A viscosidade da fase vítrea da porcelana com vidro, prevista a 1240 °C no cálculo do *Melts* – 5,41 log₁₀ (η Pa.s) é próxima a viscosidade indicada pelo *Glasses* – 5,31 log₁₀ (η Pa.s), na mesma temperatura. Com referência aos padrões da tecnologia do vidro, as viscosidades de ambos os bancos de dados (*Melts/Glasses*), no intervalo de referência da porcelana com vidro (1240-1260 °C), são previstas acima de um grau em magnitude do ponto de fluxo (~ 5 log₁₀ (η Pa.s)). A viscosidade efetiva (1240 °C = ~ 6 log₁₀ (η Pa.s)) foi levemente superior a viscosidade da fase vítrea.

Apesar da proximidade dos valores da viscosidade de ambos os bancos de dados (*Melts/Glasses*), nas temperaturas da porcelana tradicional (1340 °C) e da porcelana com vidro (1240 °C), a evolução térmica da viscosidade destes sistemas fixados indicou

pequenas diferenças quanto ao uso dos respectivos bancos de dados. Em temperaturas < 1300 °C, os dados do *Melts* (Figura 38) indicaram menores valores de viscosidade para o sistema da porcelana tradicional e maiores valores no sistema da porcelana com vidro. Com o aumento da temperatura, os valores de ambos os sistemas tornam-se muito próximos e parcialmente sobrepostos em temperaturas > 1300 °C.

A Tabela 33 apresenta a composição química das fases vítreas das duas porcelanas analisadas neste item. Quando comparadas, observa-se que a quantidade de óxidos modificadores é significativamente maior na composição da porcelana com vidro, de maneira que se esperaria uma viscosidade em função da temperatura menor para essa composição.

Tabela 33: Composição química das fases vítreas das porcelanas.

<i>Óxido representativo</i>	<i>Porcelana Tradicional</i>	<i>Porcelana com vidro</i>
	%	%
SiO ₂	71,85	72,64
Al ₂ O ₃	20,68	16,71
Fe ₂ O ₃	0,55	0,65
Na ₂ O	1,60	5,08
K ₂ O	5,06	1,55
CaO	≤ 0,1	2,32
MgO	≤ 0,1	0,83
MnO	≤ 0,1	≤ 0,1
TiO ₂	≤ 0,1	≤ 0,1

Os dados gerados a partir do *Glasses* (Figura 39) indicaram maiores valores de viscosidade para o sistema representativo da porcelana tradicional, em relação aos valores previstos no sistema da porcelana com vidro. Tendo a maior quantidade total de modificadores, quantidades diferenciadas de CaO, Na₂O e MgO, o sistema da porcelana com vidro foi coerentemente previsto com menores valores de viscosidade nos cálculos do banco de dados *Glasses*.

5.4.2 Porcelana com alterações nos teores de Na_2O - K_2O

Dados dos sistemas IFO1-IFO5, que representam alterações nos teores de Na_2O e K_2O (Tabela 17) da porcelana tradicional, são apresentados na Figura 41 e na Figura 42.

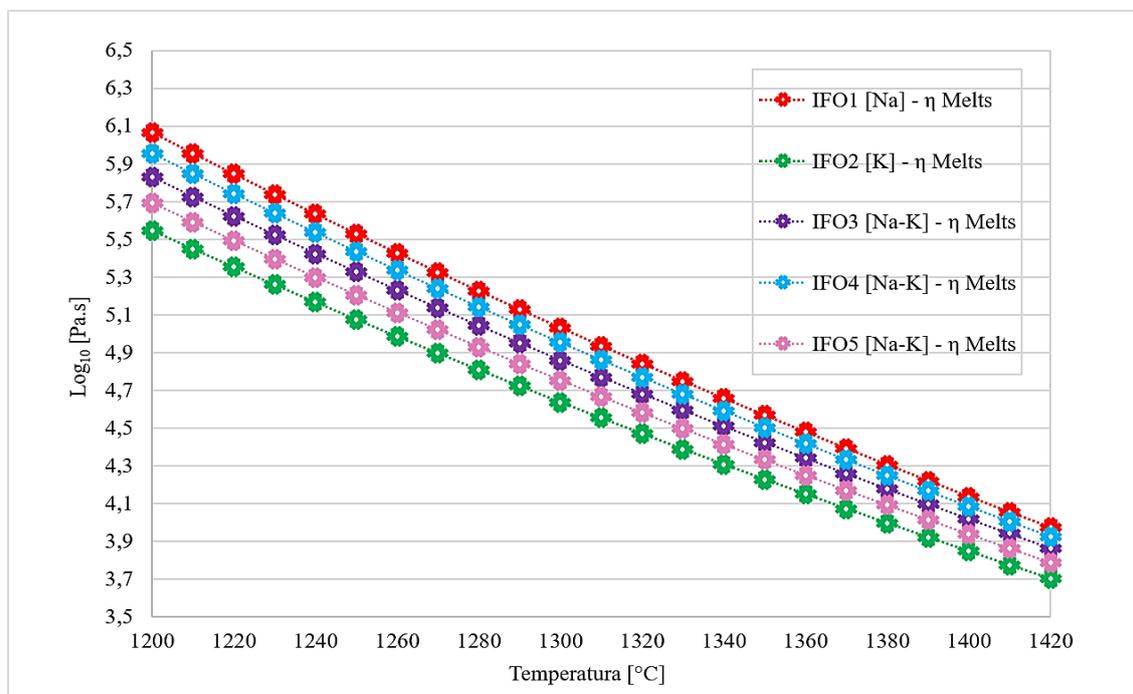


Figura 41: Viscosidade sistemas IFO1-IFO5 – *Melts*.

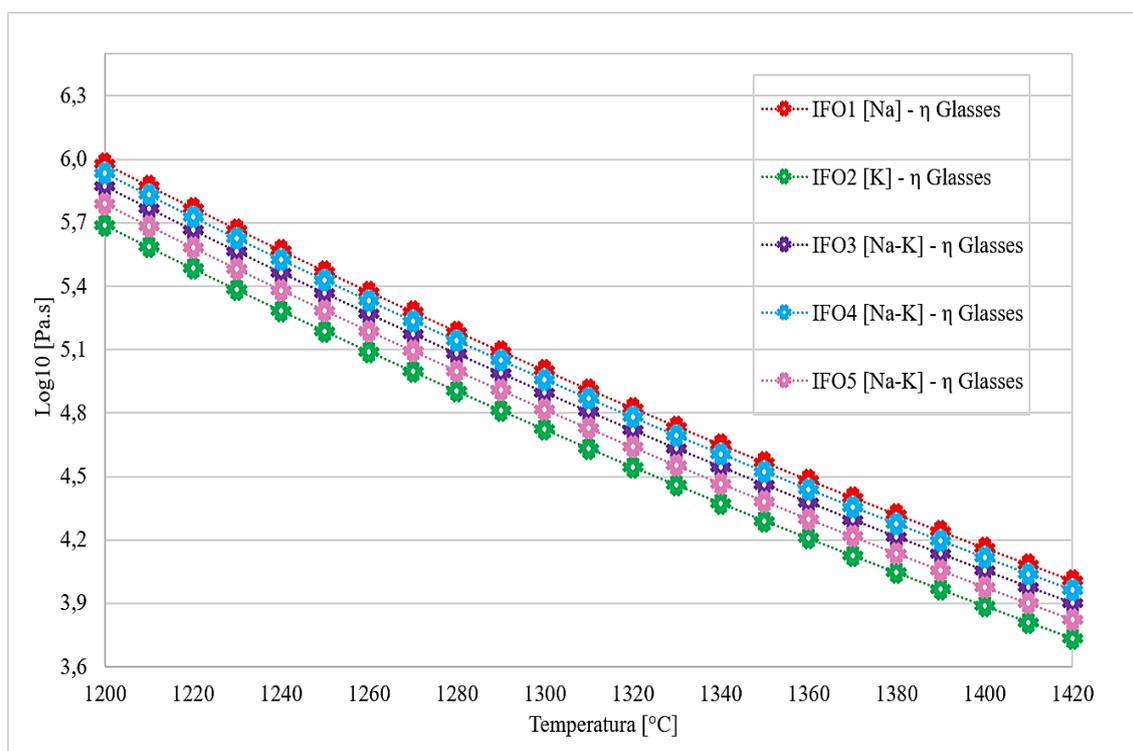


Figura 42: Viscosidade sistemas IFO1-IFO5 – *Glasses*.

Na temperatura de 1340 °C, os valores de viscosidade previstos com o uso do banco de dados *Melts* nos sistemas IFO1-IFO5 foram, respectivamente, 4,66 log₁₀ (Pa.s), 4,31 log₁₀ (Pa.s), 4,51 log₁₀ (Pa.s), 4,59 log₁₀ (Pa.s) e 4,41 log₁₀ (Pa.s). Na mesma temperatura (1340 °C), os sistemas IFO1-IFO5 foram previstos com o banco de dados *Glasses* respectivamente nos valores de 4,65 log₁₀ (Pa.s), 4,37 log₁₀ (Pa.s), 4,55 log₁₀ (Pa.s), 4,61 log₁₀ (Pa.s) e 4,47 log₁₀ (Pa.s).

Com referência aos padrões da tecnologia do vidro as viscosidades dos sistemas IFO1-IFO5, previstas com o uso dos bancos de dados *Melts* e *Glasses*, no intervalo de térmico de referência (1320-1380 °C), são relativamente próximas do ponto de fluxo (~ 4 log₁₀ (η Pa.s)).

Apesar da proximidade entre os valores calculados na temperatura de 1340 °C, ambos os bancos de dados preveem menores valores de viscosidade para o sistema representativo da massa fundida potássica (IFO2-K) em relação aos valores do sistema representativo da massa fundida sódica (IFO1-Na). Para os demais sistemas, IFO3-IFO5, a viscosidade prevista foi intermediária, porém seguindo a tendência indicada nos sistemas puros (IFO1-Na, IFO2-K), ou seja, maiores valores foram previstos para o sistema contendo maior ter de sódio (IFO4) e menores valores para o sistema contendo maior ter de potássio (IFO5); o sistema IFO3, contendo igual proporção em peso de sódio e potássio, foi indicado com valores intermediários aos previstos nos sistemas IFO4 e IFO5. Apesar do padrão supracitado, se referir aos valores obtidos na temperatura de 1340 °C, os dados de plotagem do intervalo térmico de 1200-1420 °C (Figura 41 e Figura 42) e dados do Anexo C em temperaturas < 1200 °C (Tabelas C₆-C₁₀), indicam que este padrão seja mais abrangente, para menores e/ou maiores temperaturas de queima.

Os valores do *Melts*, dispersão dos dados da Figura 41, parecem ser mais sensíveis a baixas temperaturas quanto as diferenças nos teores de sódio e potássio dos sistemas IFO1-IFO5; com o aumento da temperatura, a diferença na viscosidade torna-se menos expressiva e mais próxima aos valores obtidos com o *Glasses*, Figura 42.

O modelo de Wu foi utilizado no cálculo da viscosidade dos sistemas IFO1-IFO5; os dados calculados no intervalo térmico de 1000-1400°C são apresentados na Figura 43.

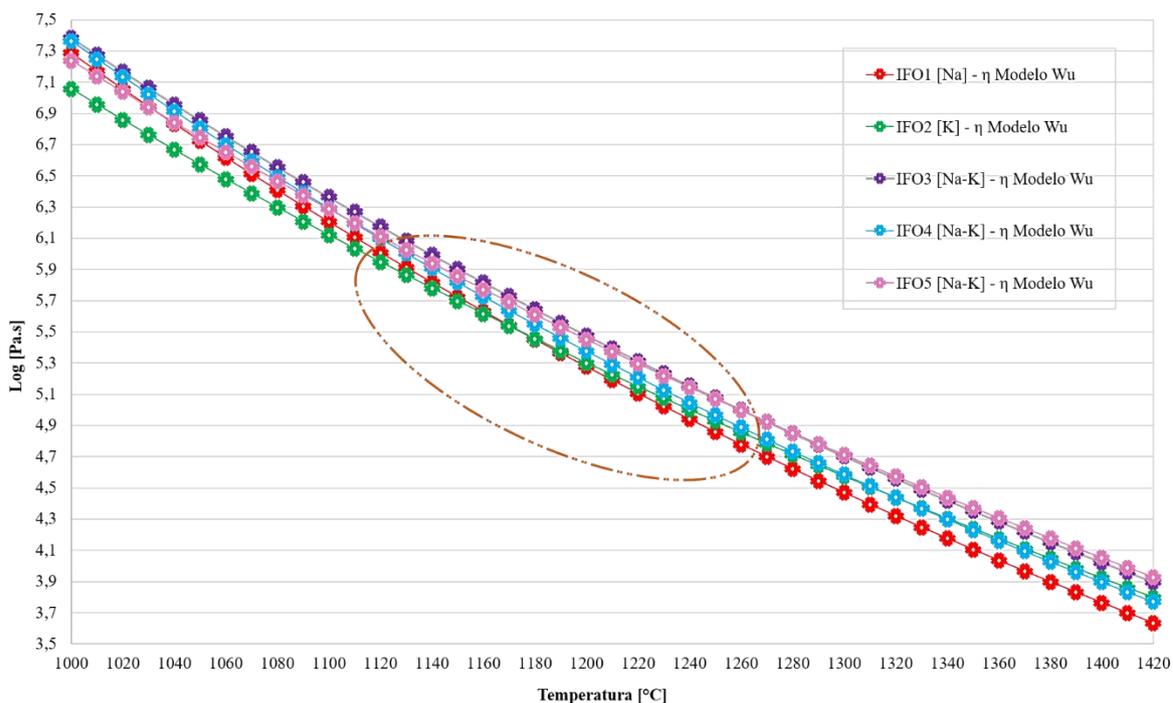


Figura 43: Viscosidade modelo Wu – sistemas IFO1-IFO5.

Os valores do modelo de Wu, indicados na temperatura de 1340 °C para os sistemas IFO1-IFO5, foram respectivamente de 4,18 \log_{10} (Pa.s), 4,30 \log_{10} (Pa.s), 4,42 \log_{10} (Pa.s), 4,30 \log_{10} (Pa.s) e 4,44 \log_{10} (Pa.s).

Na temperatura de 1340 °C, o modelo de Wu indicou menor valor para viscosidade do sistema IFO1-Na em relação ao sistema IFO2-K. Os sistemas IFO3-IFO5 foram indicados com valores próximos, não havendo um padrão de correlação quanto à proporção de $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. Curiosamente, o modelo indicou uma inversão de comportamento na viscosidade dos sistemas puramente sódico e puramente potássico, dependente da temperatura. Enquanto, em baixas temperaturas (< 1170 °C) o sistema IFO2-K foi previsto com menores valores de viscosidade, em temperaturas > 1170 °C o sistema IFO1-Na foi indicado com os menores valores de viscosidade. Conforme área em evidência da Figura 43, os valores de viscosidade dos sistemas IFO1-Na e IFO2-K tendem a proximidade até a temperatura de 1170 °C, onde ocorre a sobreposição parcial e acima desta temperatura, a inversão de comportamento da viscosidade.

Apesar da peculiaridade deste modelo, observada nos sistemas puramente sódico e puramente potássico, os valores previstos no intervalo térmico de 1320-1380 °C (sistemas IFO1-IFO5) são relativamente próximos aos calculados com o modelo do FactSage e igualmente próximos em magnitude do ponto de fluxo ($\sim 4 \log_{10}$ (η Pa.s)).

A viscosidade prevista pelo modelo FactSage (*Melts/Glasses*) foi apresentada na ordem decrescente de: IFO1>IFO4>IFO3>IFO5>IFO2. Considerando a quantidade de matéria (mol), a quantificação de íons ($\text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$ | $\text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{O}^{2-}$), relacionada às alterações realizadas nos teores dos óxidos fundentes dos sistemas segue a relação decrescente de: IFO1>IFO4>IFO3>IFO5>IFO2. Compreendendo que, uma maior quantidade de íons O^{2-} livre resulta na maior probabilidade de rupturas da rede (aumento de oxigênios não ponteantes), esperar-se-ia valores de viscosidade na ordem decrescente de: IFO2>IFO5>IFO3>IFO4>IFO1. No entanto, devido ao caráter anfótero da alumina, e a capacidade de cátions monovalentes (Na^+ , K^+) estabilizarem Al^{3+} em coordenação tetraédrica no derretimento de aluminossilicatos, a concentração destes íons pode contribuir para o aumento da viscosidade e a ordem dos valores esperados da viscosidade invertida. Uma melhor compressão da influência da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, sobre a viscosidade dos sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, poderia ser evidenciada com a coleta e/ou realização de dados experimentais comparados aos dados calculados do modelo FactSage.

5.4.3 Grês porcelânico

A composição química (Anexo C) representativa das fases vítreas, utilizada nos cálculos da viscosidade da Figura 44, refere-se aos estudos de Conte *et al.* (2018) para diferentes formulações de grês porcelânico. O modelo de Giordano, selecionado no estudo de referência pela notável semelhança entre a composição química da fase líquida do grês porcelânico e a composição química de fundidos graníticos anidros (magmas), indicou a tendência de menores valores para a viscosidade de fundidos sódicos (Na, NaB) em relação aos fundidos potássicos (K, KB).

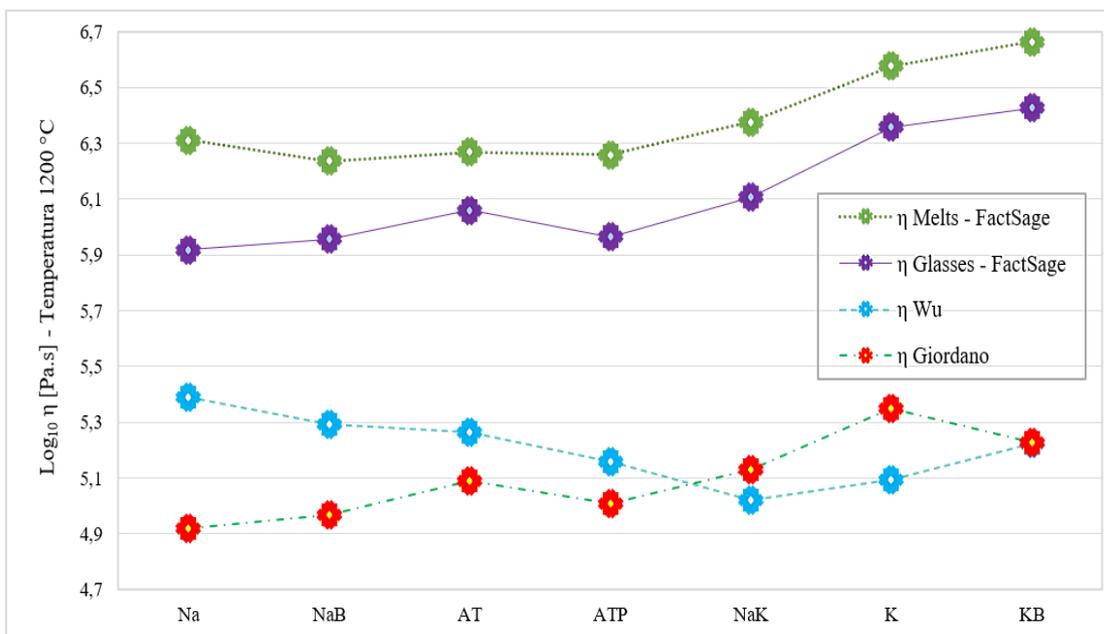


Figura 44: Viscosidade de sistemas sódicos (Na, NaB), predominantemente sódicos (AT, ATP), misto (NaK) e potássicos (K e KB) de grês porcelânico.

Nota: Nomenclatura, composição química da fase vítrea e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

Apesar da viscosidade calculada no FactSage (*Melts* = $\leq 7 \log_{10}$ (η Pa.s) e *Glasses* = $\sim 6 \log_{10}$ (η Pa.s)) ser indicada com no mínimo uma ordem de grandeza acima da prevista com o modelo de Giordano ($\sim 5 \log_{10}$ (η Pa.s)), os dados do FactSage acompanharam a tendência prevista pelo modelo de Giordano, ou seja, menores valores foram indicados para massas fundidas sódicas (Na, NaB) e valores mais elevados para massas fundidas potássicas (K, KB). Valores intermediários foram indicados nos sistemas predominantemente sódicos (AT, ATP) e misto (NaK), que representam composições com diferentes teores de sódio (Na) e potássio (K).

O modelo de Wu apresentou proximidade em termos de magnitude ($\sim 5 \log_{10}$ (η Pa.s)), com os valores obtidos pelo modelo de Giordano ($\sim 5 \log_{10}$ (η Pa.s)), no entanto, este modelo indicou maiores valores de viscosidade para massas fundidas sódicas (Na, NaB). Apesar da sobreposição parcial dos dados do sistema KB – massa fundida potássica ($5,23 \log_{10}$ (η Pa.s) – Giordano e $5,22 \log_{10}$ (η Pa.s) – Wu), o modelo de Wu prediz na temperatura de 1200°C um valor de viscosidade menor que o previsto pelo modelo de Giordano no sistema potássico (K).

A tendência indicada pelo modelo de Giordano na temperatura de 1200°C , menores valores de viscosidade para massas fundidas sódicas (Na, NaB) em relação aos maiores valores das massas fundidas potássicas (K, KB), também é observada no

intervalo térmico de 1100-1200 °C, dados da Figura 45(a), apesar do decréscimo da propriedade com o aumento da temperatura.

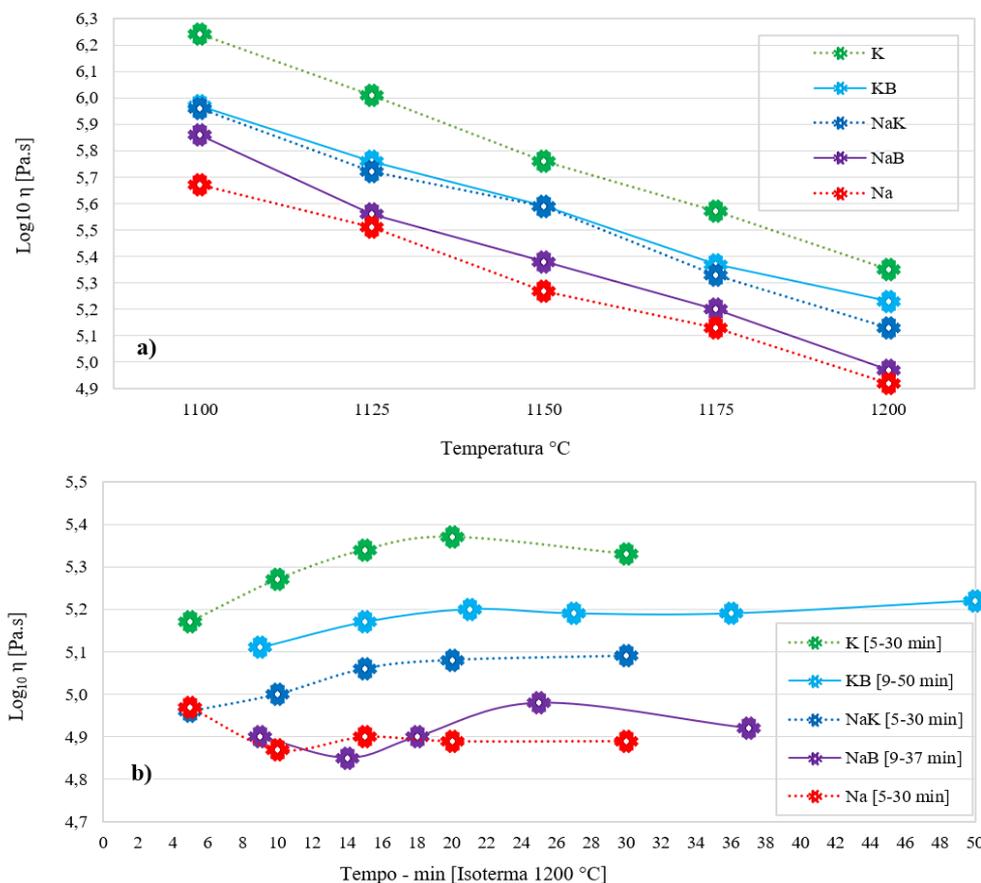


Figura 45: Viscosidade sistemas sódicos (Na, NaB), potássicos (K e KB) e misto (NaK) de grês porcelânico; a) Intervalo térmico de 1100-1200 °C e b) Permanência na isoterma de 1200 °C.

Nota: Dados extraídos de Conte *et al.* (2020).

Os dados da Figura 45(b) indicam o comportamento da viscosidade de massas fundidas sódicas e potássicas em diferentes intervalos de tempo, durante a permanência na isoterma de 1200 °C. Pequenas flutuações parecem ocorrer na viscosidade das massas fundidas durante a permanência no patamar de queima a 1200 °C. Apesar da composição química da fase líquida exibir alterações limitadas após a fusão da matéria-prima feldspato, dependentes da estabilidade das fases cristalinas (quartzo e mulita), o estudo de Conte *et al.* (2020) indicou uma tendência bem distinta entre fundidos sódicos (Na, NaB) e potássicos (K, KB).

5.4.4 Porcelana técnica

A composição química da fase vítrea (Anexo C), utilizada nos cálculos da viscosidade da Figura 46, representa estudos da porcelana técnica. Os sistemas estudados por Amigó *et al.* (2004) referem-se a formulações de isoladores elétricos; sistemas S1 a S4 - porcelana de alumina e sistemas S5 a S7 - porcelana de sílica.

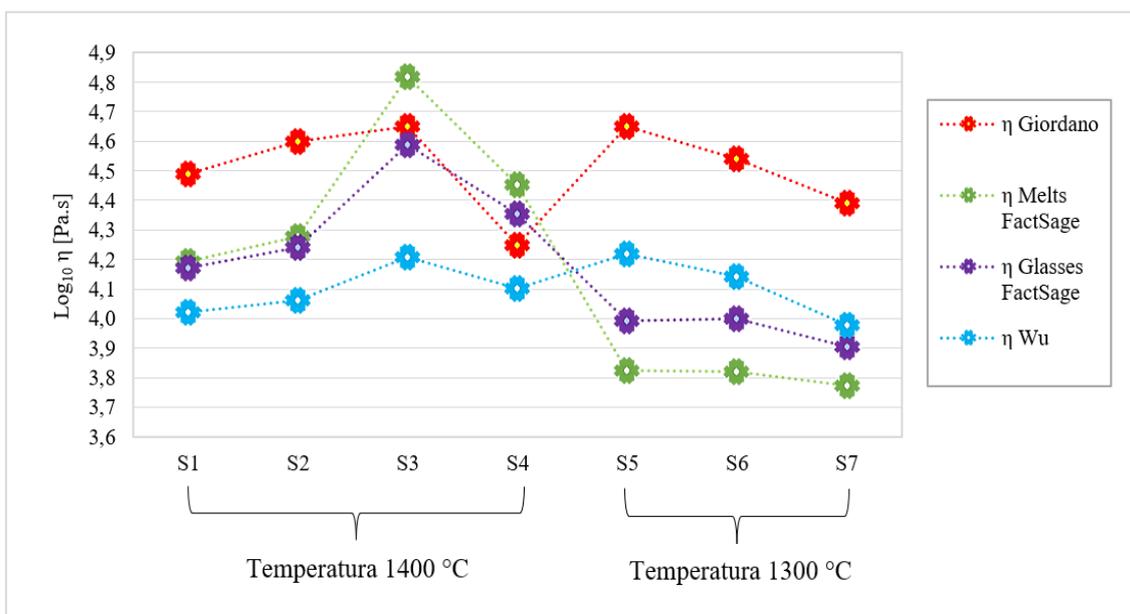


Figura 46: Viscosidade sistemas de porcelana técnica; porcelana de alumina (S1-S4) e porcelana de sílica (S5-S7).

Nota: Nomenclatura, composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

A viscosidade indicada pelo modelo FactSage – *Melts/Glasses*, nos sistemas S1 e S2 da porcelana técnica, é superior à prevista com o modelo de Wu e inferior a calculada com o modelo de Giordano. O sistema S3 foi indicado pelo modelo FactSage com o valor *Melts* superior e o valor *Glasses* muito próximo ao valor indicado pelo modelo de Giordano, porém ambos superiores ao valor calculado pelo modelo de Wu. O modelo FactSage previu valores (*Melts* e *Glasses*) próximos no sistema S4, porém levemente superiores aos previstos com os modelos de Giordano e Wu. Os sistemas S5 a S7 foram previstos pelo software FactSage (*Melts/Glasses*) com viscosidades mais baixas em relação aos demais modelos. Em termos de magnitude, os valores calculados com o modelo do FactSage – *Melts/Glasses* ($\leq 5 \log_{10} \eta$ Pa.s) são relativamente próximos aos valores indicados com os modelos de Giordano ($\leq 5 \log_{10} \eta$ Pa.s) e Wu ($\sim 4 \log_{10} \eta$ Pa.s).

Com referência aos padrões da tecnologia do vidro, majoritariamente o modelo do FactSage (*Melts/Glasses*) apresentou valores próximos ao ponto de fluxo ($\sim 4 \log_{10} \eta$ Pa.s) nos sistemas representativos da porcelana técnica S1, S2, S4, S5, S6 e S7, e acima do ponto de fluxo ($\sim 5 \log_{10} \eta$ Pa.s) no sistema representativo da porcelana técnica S3.

5.4.5 Cerâmica sanitária

A composição química da fração fundida (Anexo C), utilizada nos cálculos da viscosidade dos dados da Figura 47, representa estudos da cerâmica sanitária. Os sistemas pesquisados por Bernasconi *et al.* (2011) representam uma formulação fixa de louça sanitária, sob diferentes tempos de permanência nas isotermas de 1240 °C e 1280 °C.

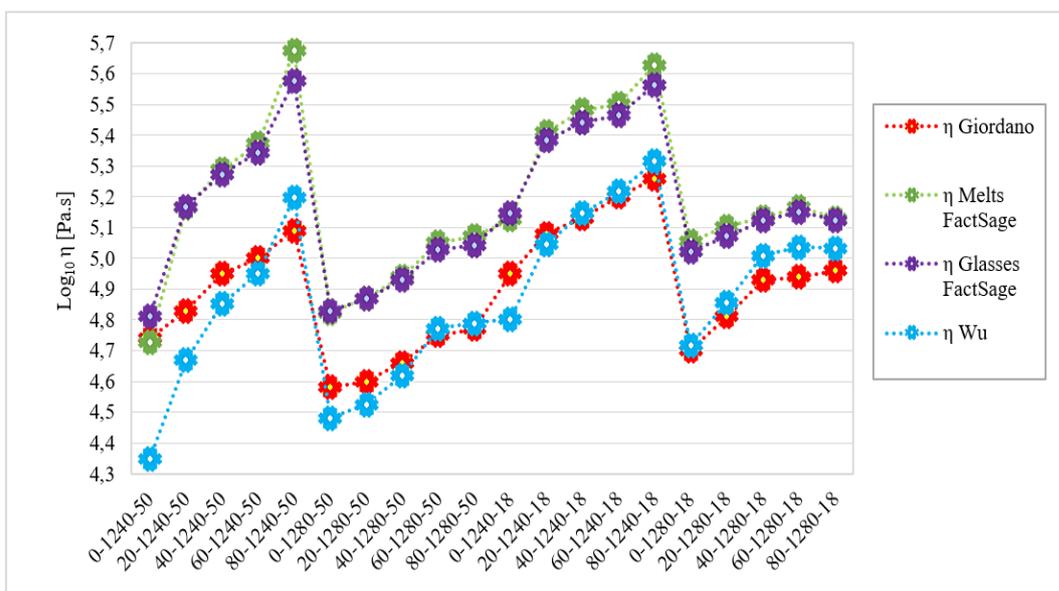


Figura 47: Viscosidade sistemas de cerâmica sanitária.

Nota: Nomenclatura, composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

Exceto a viscosidade do sistema representativo 0-1240-50 (proximidade na magnitude indicada pelos modelos FactSage e Giordano, $\sim 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$), majoritariamente, os valores da cerâmica sanitária previstos com o modelo FactSage – *Melts/Glasses* ($5 \leq \eta \leq 6 \log_{10} (\text{Pa.s})$) são mais elevados em termos de magnitude que os valores previstos com os modelos de Giordano ($\sim 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$) e Wu ($\leq 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$).

Com referência aos padrões da tecnologia do vidro, os valores da viscosidade prevista com o modelo FactSage na cerâmica sanitária são no mínimo uma ordem de

grandeza acima do ponto de fluxo ($\geq 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$) e predominantemente abaixo do ponto de amolecimento ($\leq 6 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$).

5.4.6 Grês porcelânico com resíduo de vidro

A composição química da fração fundida (Anexo C), utilizada nos cálculos da viscosidade dos dados da Figura 48 a Figura 57, representa estudos de grês porcelânico e grês porcelânico com o uso de resíduo de vidro (5-10%). O estudo de Matteucci *et al.* (2002) refere-se a sistemas de grês porcelânico padrão (V0 e R0) e sistemas representativos de grês porcelânico com resíduo de vidro sodo-cálcico; sistemas VC5, VC10, RC5 e RC10: resíduo *Container* (embalagens/vasilhames) e sistemas VF5, VF10, RF5 e RF10: resíduo *Float* (vidros planos).

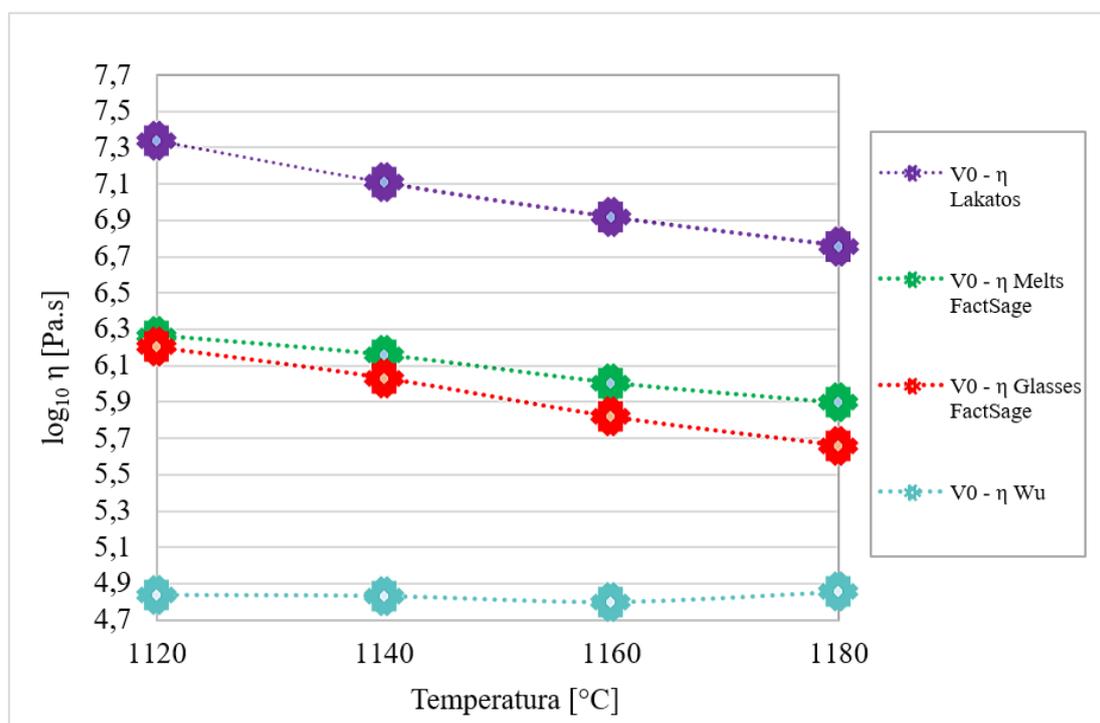


Figura 48: Viscosidade sistema V0 (padrão) – grês porcelânico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

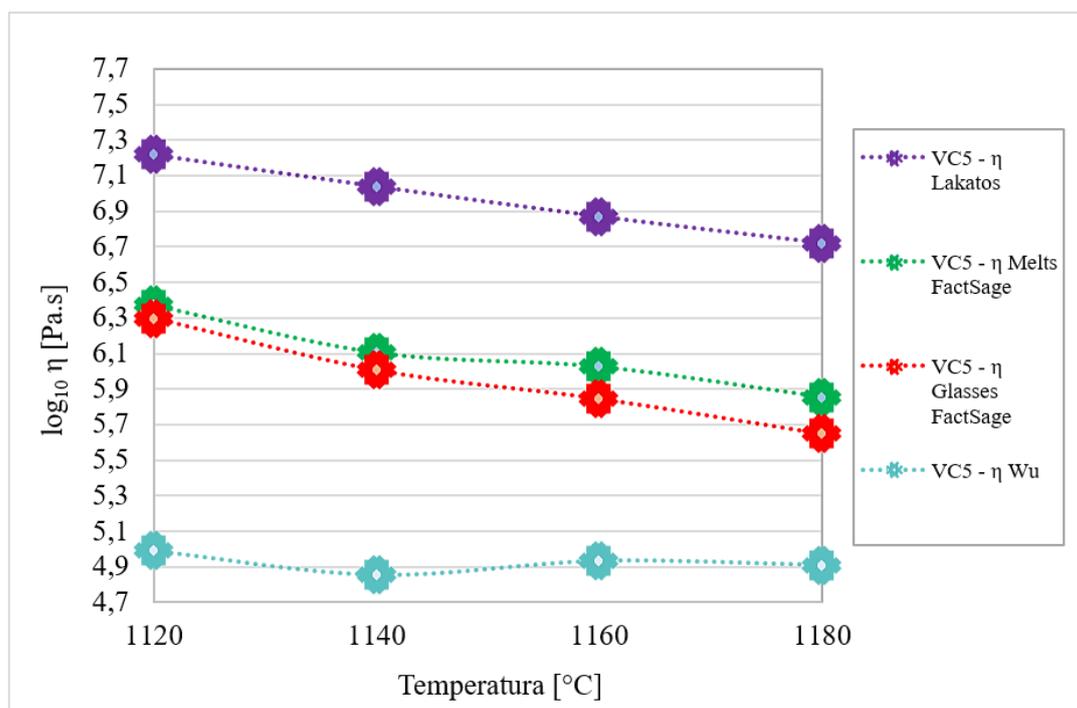


Figura 49: Viscosidade sistema VC5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

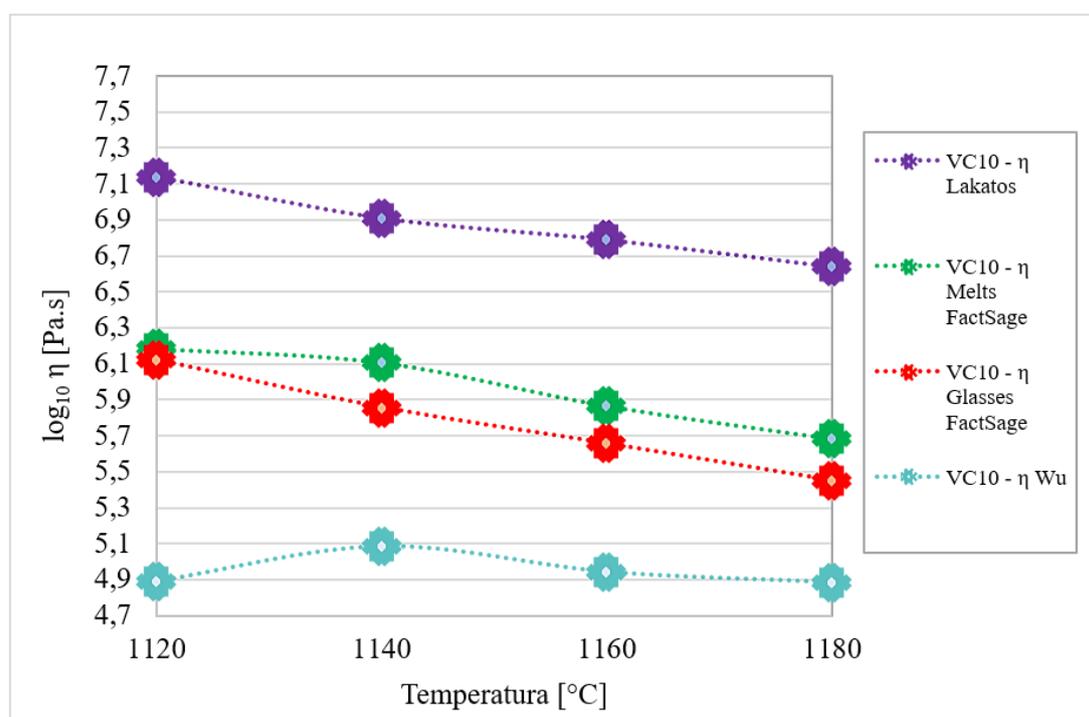


Figura 50: Viscosidade sistema VC10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

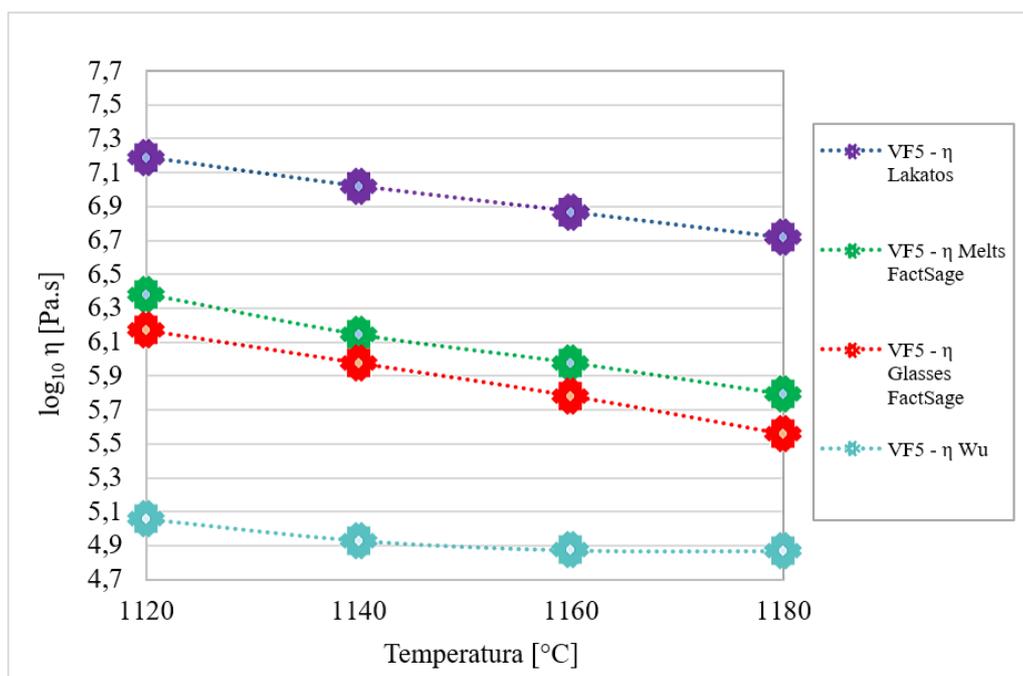


Figura 51: Viscosidade sistema VF5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

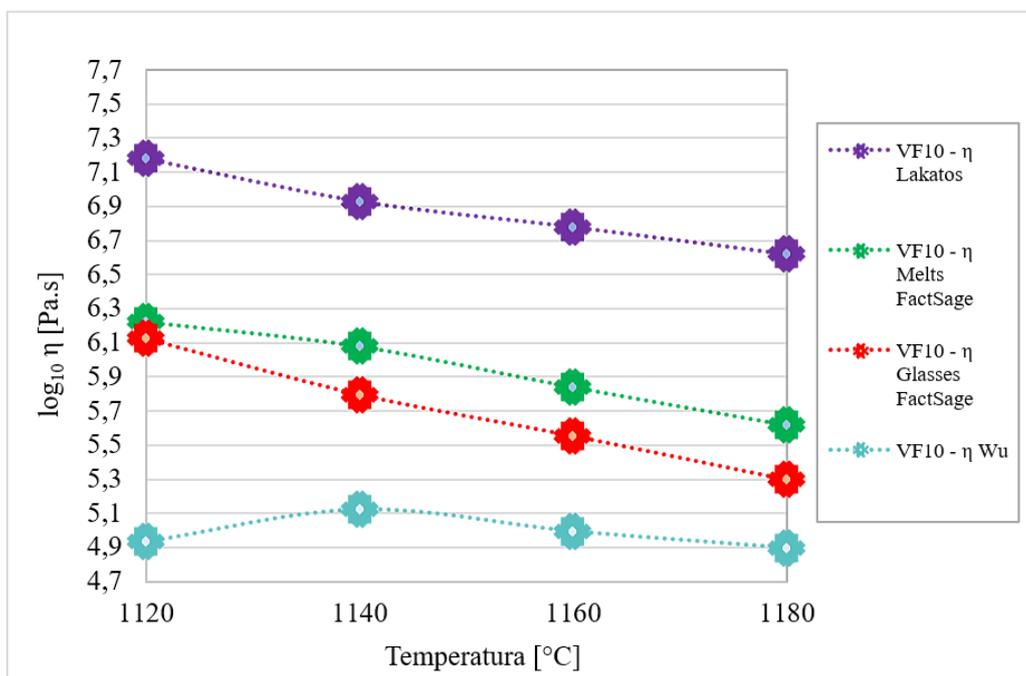


Figura 52: Viscosidade sistema VF10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

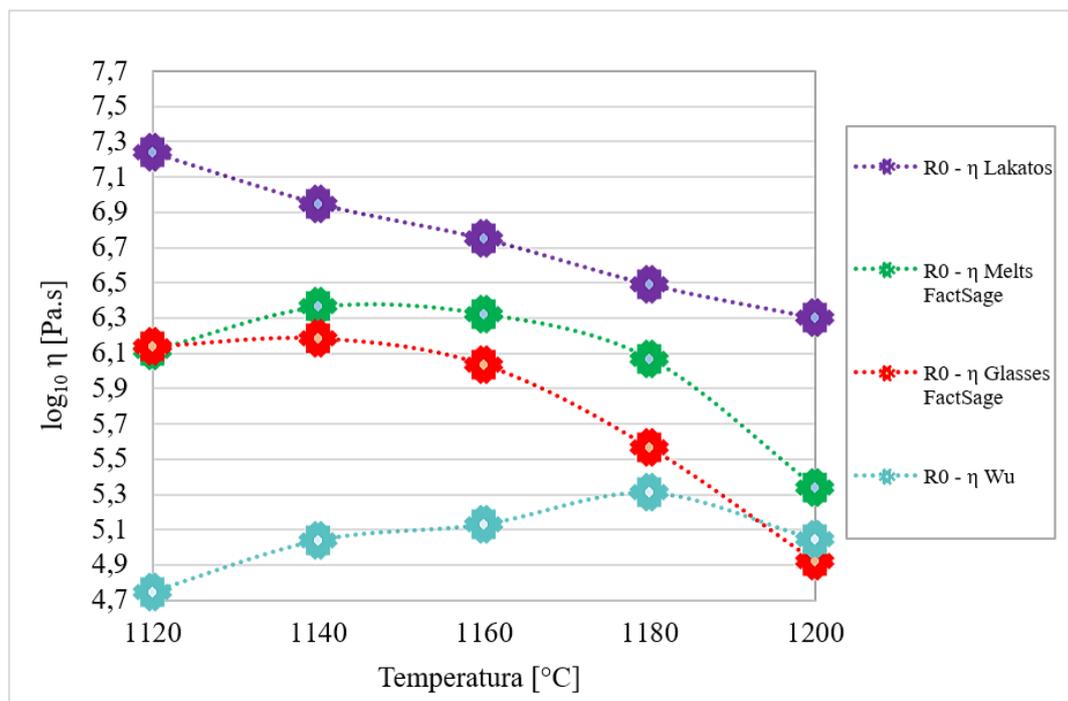


Figura 53: Viscosidade sistema R0 (padrão) – grês porcelânico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

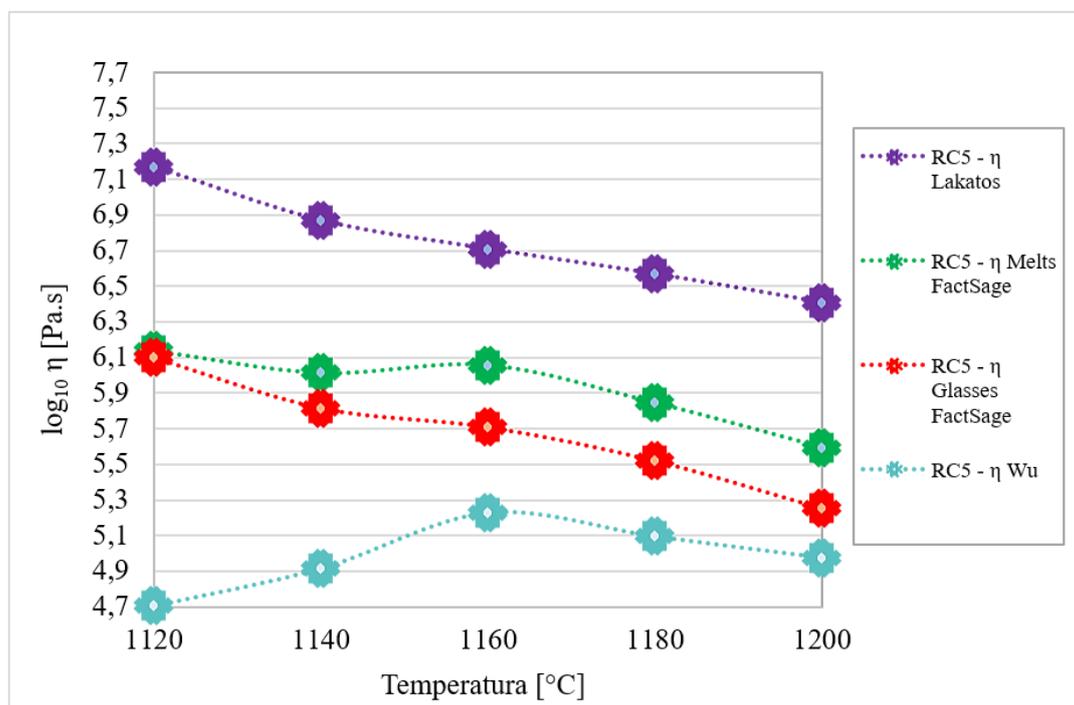


Figura 54: Viscosidade sistema RC5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

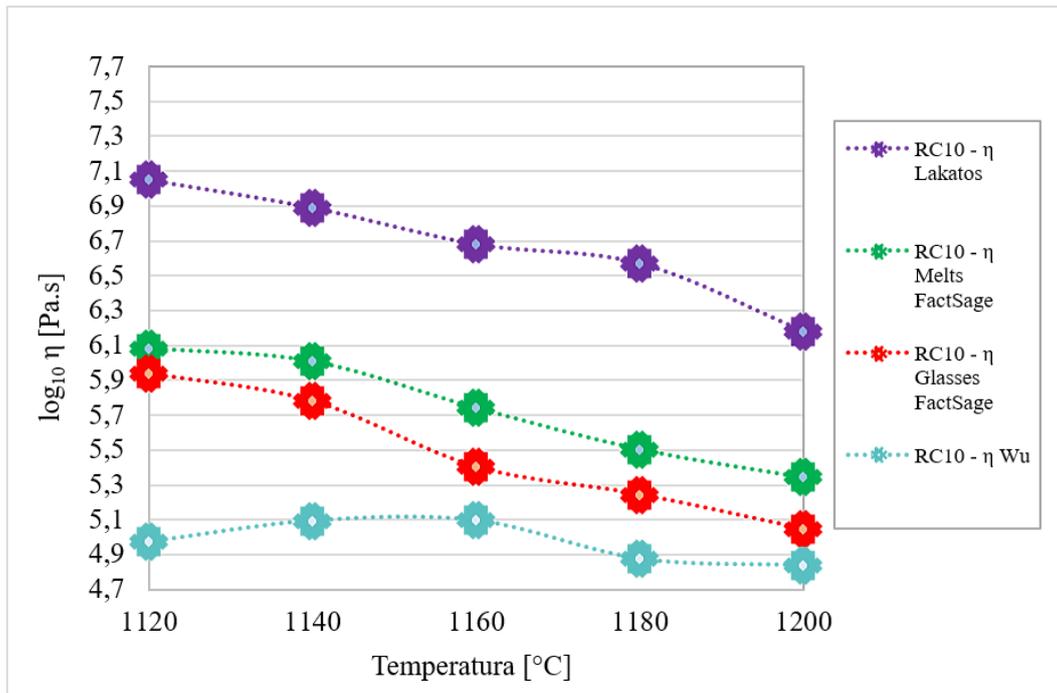


Figura 55: Viscosidade sistema RC10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

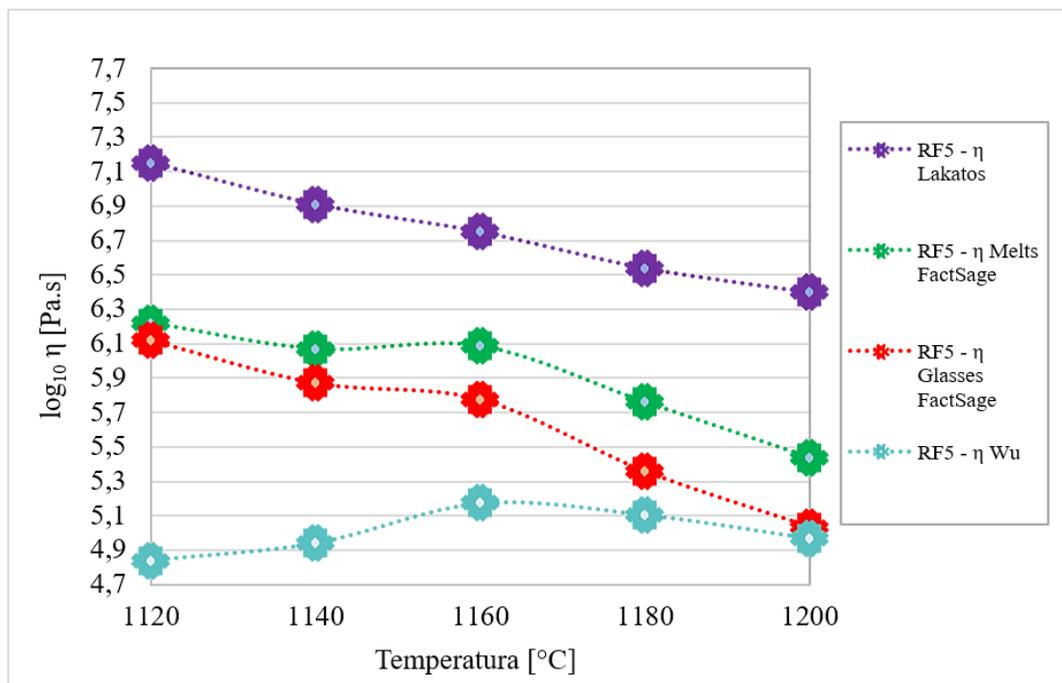


Figura 56: Viscosidade sistema RF5 – grês porcelânico com 5% de resíduo sodocálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

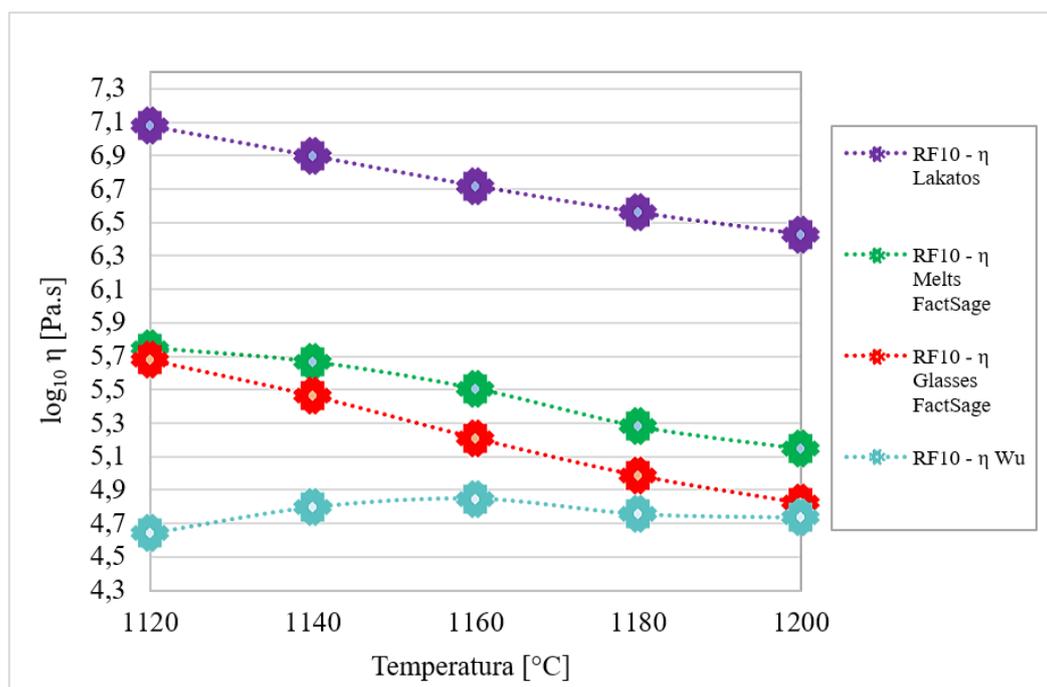


Figura 57: Viscosidade sistema RF10 – grês porcelânico com 10% de resíduo sodo-cálcico.

Nota: Nomenclatura, dados da composição química da fase líquida e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

Exceto o valor indicado no sistema R0 a 1200 °C (*Glasses* = 4,92 \log_{10} (η Pa.s)), majoritariamente os valores de viscosidade previstos com o modelo FactSage – *Melts/Glasses* ($\leq 6 \log_{10}$ (η Pa.s)), nos sistemas representativos da fração fundida de grês porcelânico (V0, R0) e grês porcelânico com resíduo de vidro sodo-cálcico (VC5, VC10, VF5, VF10, RC5, RC10, RF5 e RF10), são intermediários aos valores mais elevados indicados pelo modelo de Lakatos ($\leq 7 \log_{10}$ (η Pa.s)) e dos menores valores previstos pelo modelo de Wu ($\sim 5 \log_{10}$ (η Pa.s)). Embora, grande parte dos valores do *Glasses* sejam ligeiramente menores que os indicados pelo *Melts*, com referência a tecnologia do vidro ambos são no mínimo uma ordem de magnitude acima do ponto de fluxo ($\geq 5 \log_{10}$ (η Pa.s)).

5.4.7 Síntese dos resultados de viscosidade

O modelo do FactSage foi utilizado no cálculo da viscosidade de diferentes sistemas cerâmicos, porcelana tradicional, porcelana com vidro sodo-cálcico, porcelana técnica, cerâmica sanitária, grês porcelânico e grês porcelânico com resíduo de vidro sodo-cálcico (embalagens/vasilhames e vidros planos), Tabela 34.

Tabela 34: Viscosidade de sistemas cerâmicos calculadas por diferentes modelos.

Artefato cerâmico	Sistema	Temperatura [°C]	Modelo				
			FactSage- Melts Log ₁₀ [Pa.s]	FactSage- Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	*Giordano Log ₁₀ [Pa.s]	∞Lakatos Log ₁₀ [Pa.s]
Porcelana tradicional	P-Trad.	1320	4,58	4,64	4,57	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1330	4,49	4,55	4,50	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1340	4,41	4,46	4,44	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1350	4,33	4,38	4,37	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1360	4,25	4,30	4,30	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1370	4,17	4,21	4,24	-	-
Porcelana tradicional	P-Trad.	1380	4,09	4,13	4,18	-	-
Porcelana com vidro	P-C.Vid.	1240	5,41	5,31	4,97	-	-
Porcelana com vidro	P-C.Vid.	1250	5,31	5,20	4,89	-	-
Porcelana com vidro	P-C.Vid.	1260	5,20	5,10	4,81	-	-
Grês porcelânico	Na	1200	6,31	5,92	5,39	4,92	-
Grês porcelânico	NaB	1200	6,24	5,96	5,30	4,97	-
Grês porcelânico	AT	1200	6,27	6,06	5,27	5,09	-
Grês porcelânico	ATP	1200	6,26	5,96	5,16	5,01	-
Grês porcelânico	NaK	1200	6,38	6,11	5,02	5,13	-
Grês porcelânico	K	1200	6,58	6,36	5,09	5,35	-
Grês porcelânico	KB	1200	6,66	6,43	5,22	5,23	-
Grês porcelânico	V0	1120	6,26	6,20	4,84	-	7,34
Grês porcelânico	V0	1140	6,16	6,03	4,83	-	7,11
Grês porcelânico	V0	1160	6,01	5,82	4,80	-	6,92
Grês porcelânico	V0	1180	5,90	5,66	4,86	-	6,76
Grês porcelânico com vidro	VC5	1120	6,37	6,30	4,99	-	7,22
Grês porcelânico com vidro	VC5	1140	6,10	6,01	4,85	-	7,04
Grês porcelânico com vidro	VC5	1160	6,03	5,85	4,93	-	6,87
Grês porcelânico com vidro	VC5	1180	5,85	5,65	4,91	-	6,72
Grês porcelânico com vidro	VC10	1120	6,18	6,12	4,89	-	7,14
Grês porcelânico com vidro	VC10	1140	6,11	5,86	5,08	-	6,91
Grês porcelânico com vidro	VC10	1160	5,86	5,66	4,94	-	6,79
Grês porcelânico com vidro	VC10	1180	5,68	5,45	4,88	-	6,64
Grês porcelânico com vidro	VF5	1120	6,38	6,17	5,06	-	7,19
Grês porcelânico com vidro	VF5	1140	6,14	5,98	4,93	-	7,02
Grês porcelânico com vidro	VF5	1160	5,98	5,78	4,87	-	6,87
Grês porcelânico com vidro	VF5	1180	5,79	5,56	4,87	-	6,72
Grês porcelânico com vidro	VF10	1120	6,22	6,13	4,93	-	7,18
Grês porcelânico com vidro	VF10	1140	6,08	5,80	5,12	-	6,93

(continua)

Artefato cerâmico	Sistema	Temperatura [°C]	Modelo				
			FactSage- Melts Log ₁₀ [Pa.s]	FactSage- Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	**Giordano Log ₁₀ [Pa.s]	☞Lakatos Log ₁₀ [Pa.s]
Grês porcelânico com vidro	VF10	1160	5,84	5,56	4,99	-	6,78
Grês porcelânico com vidro	VF10	1180	5,62	5,30	4,90	-	6,62
Grês porcelânico	R0	1120	6,12	6,14	4,75	-	7,24
Grês porcelânico	R0	1140	6,37	6,19	5,04	-	6,95
Grês porcelânico	R0	1160	6,33	6,04	5,13	-	6,75
Grês porcelânico	R0	1180	6,07	5,57	5,31	-	6,49
Grês porcelânico	R0	1200	5,34	4,92	5,04	-	6,30
Grês porcelânico com vidro	RC5	1120	6,14	6,10	4,71	-	7,17
Grês porcelânico com vidro	RC5	1140	6,01	5,82	4,92	-	6,87
Grês porcelânico com vidro	RC5	1160	6,06	5,71	5,23	-	6,71
Grês porcelânico com vidro	RC5	1180	5,85	5,52	5,10	-	6,57
Grês porcelânico com vidro	RC5	1200	5,60	5,25	4,98	-	6,41
Grês porcelânico com vidro	RC10	1120	6,08	5,94	4,97	-	7,05
Grês porcelânico com vidro	RC10	1140	6,01	5,78	5,09	-	6,89
Grês porcelânico com vidro	RC10	1160	5,74	5,40	5,09	-	6,68
Grês porcelânico com vidro	RC10	1180	5,50	5,24	4,88	-	6,57
Grês porcelânico com vidro	RC10	1200	5,34	5,05	4,84	-	6,18
Grês porcelânico com vidro	RF5	1120	6,22	6,12	4,84	-	7,15
Grês porcelânico com vidro	RF5	1140	6,07	5,87	4,94	-	6,91
Grês porcelânico com vidro	RF5	1160	6,09	5,78	5,17	-	6,75
Grês porcelânico com vidro	RF5	1180	5,76	5,36	5,11	-	6,54
Grês porcelânico com vidro	RF5	1200	5,44	5,03	4,97	-	6,40
Grês porcelânico com vidro	RF10	1120	5,75	5,68	4,64	-	7,08
Grês porcelânico com vidro	RF10	1140	5,67	5,47	4,80	-	6,90
Grês porcelânico com vidro	RF10	1160	5,51	5,21	4,85	-	6,72
Grês porcelânico com vidro	RF10	1180	5,28	4,99	4,76	-	6,56
Grês porcelânico com vidro	RF10	1200	5,15	4,82	4,74	-	6,43
Porcelana técnica	S1	1400	4,19	4,17	4,02	4,49	-
Porcelana técnica	S2	1400	4,28	4,24	4,06	4,60	-
Porcelana técnica	S3	1400	4,82	4,59	4,21	4,65	-
Porcelana técnica	S4	1400	4,45	4,35	4,10	4,25	-
Porcelana técnica	S5	1300	3,82	3,99	4,22	4,65	-
Porcelana técnica	S6	1300	3,82	4,00	4,14	4,54	-
Porcelana técnica	S7	1300	3,77	3,91	3,98	4,39	-

(continua)

Artefato cerâmico	Sistema	Temperatura [°C]	Modelo				
			FactSage - Melts Log ₁₀ [Pa.s]	FactSage - Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	**Giordano Log ₁₀ [Pa.s]	☞Lakatos Log ₁₀ [Pa.s]
Cerâmica sanitária	0-1240-50	1240	4,73	4,81	4,35	4,74	-
Cerâmica sanitária	20-1240-50	1240	5,17	5,17	4,67	4,83	-
Cerâmica sanitária	40-1240-50	1240	5,29	5,27	4,85	4,95	-
Cerâmica sanitária	60-1240-50	1240	5,37	5,34	4,95	5,00	-
Cerâmica sanitária	80-1240-50	1240	5,67	5,58	5,20	5,09	-
Cerâmica sanitária	0-1280-50	1280	4,82	4,83	4,48	4,58	-
Cerâmica sanitária	20-1280-50	1280	4,87	4,87	4,52	4,60	-
Cerâmica sanitária	40-1280-50	1280	4,94	4,93	4,62	4,66	-
Cerâmica sanitária	60-1280-50	1280	5,05	5,03	4,77	4,75	-
Cerâmica sanitária	80-1280-50	1280	5,07	5,04	4,79	4,77	-
Cerâmica sanitária	0-1240-18	1240	5,13	5,15	4,80	4,95	-
Cerâmica sanitária	20-1240-18	1240	5,41	5,38	5,05	5,08	-
Cerâmica sanitária	40-1240-18	1240	5,48	5,44	5,15	5,13	-
Cerâmica sanitária	60-1240-18	1240	5,50	5,46	5,22	5,20	-
Cerâmica sanitária	80-1240-18	1240	5,63	5,56	5,32	5,26	-
Cerâmica sanitária	0-1280-18	1280	5,05	5,02	4,72	4,70	-
Cerâmica sanitária	20-1280-18	1280	5,10	5,07	4,86	4,81	-
Cerâmica sanitária	40-1280-18	1280	5,13	5,12	5,01	4,93	-
Cerâmica sanitária	60-1280-18	1280	5,17	5,15	5,04	4,94	-
Cerâmica sanitária	80-1280-18	1280	5,13	5,12	5,03	4,96	-

Nota: **Valores de viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018) e ☞Valores de viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

Com referência a tecnologia do vidro, as viscosidades do modelo FactSage foram previstas alcançando valores próximos ao ponto de fluxo na porcelana tradicional (*Melts* – 1340 °C = 4,41 log₁₀ (η Pa.s) e *Glasses* – 1340 °C = 4,46 log₁₀ (η Pa.s)) e acima de um grau em magnitude do ponto de fluxo na porcelana com vidro (*Melts* – 1240 °C = 5,41 log₁₀ (η Pa.s) e *Glasses* – 1240 °C = 5,31 log₁₀ (η Pa.s)). A viscosidade efetiva da porcelana tradicional (~ 5 log₁₀ (η Pa.s) em 1340 °C) e da porcelana com vidro (~ 6 log₁₀ (η Pa.s) em 1240 °C) foi levemente superior à viscosidade representativa da fração fundida. Uma vez que, a porcelana com vidro apresenta uma maior quantidade total de modificadores, os dados previstos no intervalo térmico de 1200-1420 °C com o banco de dados *Glasses* indicaram, coerentemente, menores valores de viscosidade para essa porcelana em relação a porcelana tradicional no mesmo intervalo de temperatura.

O modelo do FactSage (*Melts/Glasses*) acompanhou a tendência indicada na literatura do grês porcelânico, massas fundidas sódicas (Na, NaB) foram previstas com valores de viscosidade menores em relação a massas fundidas potássicas (K, KB); no entanto, em termos de magnitude os valores indicados nos cálculos do software ($\geq 6 \log_{10}$ (η Pa.s) - *Melts* e $\sim 6 \log_{10}$ (η Pa.s) - *Glasses*) foram superiores aos valores obtidos com o modelo de Giordano ($\sim 5 \log_{10}$ (η Pa.s)).

A viscosidade dos sistemas de grês porcelânico, com o uso de 5-10% de resíduo de vidro sodo-cálcico (VC5, VC10, VF5, VF10, RC5, RC10, RF5 e RF10), foi prevista pelo modelo FactSage (*Melts/Glasses*) com valores abaixo do ponto de amolecimento ($< 6,6 \log_{10}$ (η Pa.s)); no entanto, os valores do software foram inferiores aos previstos com o modelo de Lakatos, $\leq 7 \log_{10}$ (η Pa.s).

Enquanto sistemas de porcelana técnica, porcelana de alumina (1400 °C) e porcelana de sílica (1300 °C), foram previstos pelo FactSage com valores de viscosidade majoritariamente próximos ao ponto de fluxo ($\sim 4 \log_{10}$ (η Pa.s)), a cerâmica sanitária, sob diferentes tempos de permanência nas isothermas de 1240 °C e 1280 °C, foi prevista com valores de viscosidade com no mínimo uma ordem de grandeza acima do ponto de fluxo, $\geq 5 \log_{10}$ (η Pa.s).

Os dados desta pesquisa mostraram que a viscosidade de sistemas triaxiais, obtida com o modelo do FactSage, se torna mais próxima a viscosidade obtida com os modelos de Giordano e Wu apenas em temperaturas mais elevadas, > 1200 °C. Apesar da proximidade em termos de magnitude, entre os dados da viscosidade do FactSage e dos modelos de Giordano e Wu, nos sistemas da porcelana técnica e da cerâmica sanitária em temperaturas > 1200 °C, o modelo de Wu previu uma tendência contrária a indicada na literatura do grês porcelânico, ou seja, massas fundidas sódicas foram previstas com valores mais elevados em relação a massas fundidas potássicas.

Uma vez que, os valores previstos pelo FactSage, em temperaturas mais elevadas, foram bem próximos aos valores obtidos pelo modelo de Giordano, acredita-se que este modelo possa ser utilizado, para se prever a viscosidade da fração fundida de cerâmicas triaxiais e de cerâmicas triaxiais com a substituição parcial da formulação por resíduo de vidro sodo-cálcico, em temperaturas > 1200 °C. Sendo, o banco de dados *Glasses* indicado por este prever, no mesmo intervalo térmico de análise (1200-1420 °C), menores valores para a viscosidade da porcelana com resíduo de vidro (sistema contendo a maior quantidade total de modificadores), em relação a porcelana tradicional.

6 CONCLUSÕES

O software FactSage pode ser uma ferramenta interessante para elucidar a formação das fases nas cerâmicas triaxiais, bem como para avaliar o comportamento de queima desses materiais, pois viabiliza simultaneamente o cálculo de múltiplos componentes. No entanto, o uso do software exige alguns cuidados, tanto na seleção das variáveis de entrada quanto na avaliação das fases calculadas.

A fusão do feldspato sódico-potássico (930-950 °C), principal constituinte e responsável pela formação da primeira fase líquida na porcelana tradicional, ocorreu em temperaturas ligeiramente inferiores à prevista no diagrama de fases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, no qual o feldspato tem seu eutético com a sílica na temperatura de 985 °C e fusão completa em 1150°C. As temperaturas são igualmente inferiores ao eutético do diagrama de fases $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (1050°C) e da fusão da albita pura ~1118 °C. Essas diferenças de temperatura são explicadas pelo fato do software FactSage considerar um sistema de multicomponentes.

Os resultados das alterações nos teores dos óxidos fundentes (Na_2O-K_2O) da porcelana tradicional (sistemas representativos IFO1-IFO5) são preliminares e necessitam de aprofundamento; faz-se necessário novas simulações aliadas à prática experimental, para avaliar a possibilidade de uso das informações da função *Equilib* na predição de efeitos (relação Na_2O/K_2O) da fase fundente sobre a formação da fase líquida inicial.

Praticamente toda a sílica, seja do quartzo (matéria-prima) ou da decomposição do caulim (sílica amorfa), é considerada pelo FactSage como tridimita, já que o software considera a fase termodinamicamente estável em temperatura elevada. Esse fato explica a elevada quantidade de fase cristalina da sílica calculada no sistema da porcelana tradicional (42% - Tabela 22), superior à da formulação estudada (~ 25% de matéria-prima quartzo). Portanto, a termodinâmica não permite diferenciar a quantidade de sílica amorfa do caulim, durante a formação da primeira fase líquida da porcelana.

Quando comparados aos trabalhos experimentais de porcelanas tradicionais, ao utilizar temperaturas de queima mais elevadas, tempos mais longos e menor tamanho de partícula das matérias-primas (principalmente quartzo), os dados simulados e práticos tornaram-se mais próximos. Isso prova que a microestrutura depende rigorosamente de processos difusivos que determinam a cinética do processo. No entanto, existem algumas

diferenças nos sistemas. O FactSage considera toda a sílica e a alumina da decomposição térmica do caulim como tridimita e mulita (a 930 °C). Em resultados práticos, esses compostos formam primeiro uma fase sólida (estrutura tipo espinélio) e, posteriormente, contribuem para a formação da fase vítrea e da mulita secundária, que cristaliza na fase líquida, em temperaturas elevadas.

Os dados experimentais da porcelana com resíduo de vidro indicaram relativa proximidade quanto aos percentuais previstos pelo FactSage da fase vítrea e da mulita, na temperatura de 1200 °C. A quantificação prevista da anortita se distanciou da quantificação experimental na queima a 1200 °C. No entanto, o teor previsto de anortita a 1200 °C foi exatamente a quantificação máxima obtida experimentalmente nos sistemas referenciados, que ocorreu na prática na temperatura de 1100 °C. Com o aumento da temperatura, a anortita é gradualmente dissolvida na fase vítrea. Já a predição da cordierita não foi observada nos dados experimentais referenciados, possivelmente pelo baixo teor de MgO das formulações e pela menor temperatura de queima, desfavorecendo as condições necessárias à sua cristalização.

A previsão quantitativa da fase quartzo (tridimita) na simulação da porcelana com vidro foi semelhante aos resultados da porcelana tradicional, ou seja, ela foi diferente da quantificação obtida nos dados experimentais da queima a 1200°C. A tridimita dos dados simulados se dissolve continuamente com o aumento da temperatura, assim como ocorre na prática. Contudo, na simulação, a dissolução é mais intensa: a quantidade prevista em cada temperatura é consideravelmente menor do que a quantidade observada na prática. Esse fato é explicado pela dependência de fatores cinéticos relacionados às dissoluções das partículas do quartzo.

Coerentemente com dados da prática experimental, uma maior quantidade de fase vítrea pode ser prevista na simulação da porcelana com vidro, mostrando que o software pode auxiliar o projeto da queima, ao prever o efeito do fundente alternativo em substituição ao feldspato da formulação.

Mesmo com as limitações apontadas no estudo termodinâmico (especialmente a relação de interferência dos fatores cinéticos do processo), a ferramenta de cálculo pode prever a formação das principais fases (cristalinas e vítrea) relacionadas à queima da porcelana tradicional e da porcelana com o uso de fundente alternativo (pó de vidro).

Com referência a tecnologia do vidro, as viscosidades do modelo FactSage foram previstas com valores próximos do ponto de fluxo na porcelana tradicional (*Melts* - 1340 °C = 4,41 log₁₀ (η Pa.s) e *Glasses* - 1340 °C = 4,46 log₁₀ (η Pa.s)) e acima do ponto

de fluxo na porcelana com vidro (*Melts* - $1240^{\circ}\text{C} = 5,41 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$ e *Glasses* - $1240^{\circ}\text{C} = 5,31 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$). A viscosidade efetiva tanto na porcelana tradicional ($\sim 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$ em 1340°C) quanto na porcelana com vidro ($\sim 6 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$ em 1240°C) foi levemente superior à viscosidade representativa da fração fundida. Uma vez que a porcelana com vidro apresenta uma maior quantidade total de modificadores, os dados previstos no intervalo térmico de $1200\text{-}1420^{\circ}\text{C}$ com o banco de dados *Glasses* indicaram, coerentemente, menores valores de viscosidade para essa porcelana em relação a porcelana tradicional, no mesmo intervalo de temperatura.

O modelo do FactSage (*Melts/Glasses*) acompanhou a tendência indicada na literatura do grês porcelânico, massas fundidas sódicas foram previstas com valores de viscosidade menores em relação a massas fundidas potássicas; no entanto, em termos de magnitude os valores indicados nos cálculos do software ($\geq 6 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$ – *Melts* e $\sim 6 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$ – *Glasses*) foram superiores aos valores obtidos com o modelo de Giordano ($\sim 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$).

A viscosidade do grês porcelânico, com 5-10% de resíduo de vidro sodo-cálcico, foi prevista pelo modelo FactSage (*Melts/Glasses*) com valores abaixo do ponto de amolecimento ($< 6,6 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$); no entanto, os valores do software foram inferiores aos previstos como o modelo de Lakatos, $\leq 7 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$.

Enquanto sistemas de porcelana técnica, porcelana de alumina (1400°C) e porcelana de sílica (1300°C), foram previstos pelo FactSage com valores de viscosidade majoritariamente próximos do ponto de fluxo ($\sim 4 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$), a cerâmica sanitária, sob diferentes tempos de permanência nas isothermas de 1240°C e 1280°C , foi prevista com valores de viscosidade com no mínimo uma ordem de grandeza acima do ponto de fluxo, $\geq 5 \log_{10} (\eta \text{ Pa.s})$.

Uma vez que, os valores calculados com o modelo do FactSage mostraram relativa proximidade com os valores obtidos pelo modelo de Giordano em temperaturas mais elevadas, acredita-se que este modelo possa ser utilizado, para se prever a viscosidade da fração fundida de cerâmicas triaxiais e de cerâmicas triaxiais com a substituição parcial da formulação por resíduo de vidro sodo-cálcico, em temperaturas $> 1200^{\circ}\text{C}$. Sendo, o banco de dados *Glasses* indicado por este prever, no mesmo intervalo térmico de análise ($1200\text{-}1420^{\circ}\text{C}$), menores valores para a viscosidade da porcelana com resíduo de vidro (sistema contendo a maior quantidade total de modificadores) em relação à porcelana tradicional.

As fases previstas pelo software FactSage nas matérias-primas, utilizadas como base na indústria da porcelana triaxial, nem sempre concordaram com as fases reais indicadas na análise mineralógica. Assim, considerando os bancos de dados utilizados nesta pesquisa, não foi possível prever com precisão as fases presentes à temperatura ambiente, e o FactSage não deve ser utilizado como a única ferramenta para esse fim. Porém, ao indicar as possíveis fases formadas em condições termodinâmicas ideais, como por exemplo as fases polimorfos do caulim, abrem-se novas oportunidades de estudos para explicar as diferenças encontradas entre dados experimentais e termodinâmicos. Assim, os resultados da simulação podem ser usados para aumentar o conhecimento sobre a formação de minerais e sobre as fases estáveis em determinadas faixas de temperatura; uma oportunidade não só no estudo das rochas, mas também dos materiais sintéticos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Realizar novos estudos aliados à prática experimental para melhor avaliar a possibilidade de uso das informações da função *Equilib*, na predição de efeitos sobre a formação da fase líquida inicial da relação Na₂O/K₂O da fase fundente.

Realizar análises experimentais e compará-las aos dados calculados do modelo FactSage para obter uma melhor compreensão da influência da relação Na₂O/K₂O sobre a viscosidade dos sistemas SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-Na₂O-K₂O.

REFERÊNCIAS

AMOROS, J. L. *et al.* Estructuras Cristalinas de los Silicatos y Óxidos de las Materias Primas Cerámicas. 1ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, 1994.

AMIGÓ, J. M. *et al.* X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.24, p.75-81,2004.

BALE, C. W. *et al.* FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. v.54, p.35–53, 2016.

BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*, IOP Publishing, Bristol, 2003.

BERNASCONI, A. *et al.* The role of firing temperature, firing time and quartz grain size on phase-formation, thermal dilatation and water absorption in sanitary-ware vitreous bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.31, p.1353–1360, 2011.

BRAGANÇA, S. R. Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre, 2002.

BRAGANÇA, S. R. *et al.* Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, p.3761-3768, 2006.

BRAGANÇA, S. R. *et al.* Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas. *Cerâmica*, vol.65, n.375, p.485-497, 2019.

BROWN, T. L. *et al.* *Química - A Ciência Central*. 13ª. ed., Pearson: São Paulo, 2017.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain - Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 81, nº.1, p.03-20, 1998.

CASTRO, R. H. R. Estudo da Influência de Aditivos na Transformação da Fase Gama-Alfa da Alumina. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2005.

CHAN, C. F.; ARGENT, B. B.; LEE, W. E. Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 81, nº.12, p.3177-3188, 1998.

CHENG, H. *et al.* The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – A review. *Thermochimica Acta*, vol. 545, p.01-13, 2012.

CHRISTIDIS, G. E. Industrial clays. Advances in the characterization of Industrial Minerals. *EMU Notes in Mineralogy*. vol. 9. European Mineralogical Union and Mineralogical Society of Great Britain & Ireland. London, 2011.

CONTARTESI, F. Contribuição para a melhoria no desempenho ambiental de porcelanatos: Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) e o uso de fundentes enérgicos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFSCar, São Carlos, 2019.

CONTE, S. *et al.* Phase evolution during reactive sintering by viscous flow: Disclosing the inner workings in porcelain stoneware firing. *Journal of the European Ceramic Society*. n. 40, p.1738-1752, 2020.

CONTE, S. *et al.* Predicting Viscosity and Surface Tension at High Temperature of Porcelain Stoneware Bodies: A Methodological Approach. *Materials*. vol.11, n. 2475, p.01-16, 2018.

COSENTINO, P. A. S. L. Efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbetto de boro por prensagem a quente. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

DA CRUZ, R. T. Avaliação da camada protetora de silicato dicálcico em refratários doloma-c empregados na produção de aço. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre, 2016.

DA SILVA, C. A. *et al.* Termodinâmica Metalúrgica - Balanço de Energia, Soluções e Equilíbrio Químico em Sistemas Metalúrgicos. São Paulo: Bluncher, 2018.

DEER, W. A. *et al.* Minerais Constituintes de Rochas: *Uma Introdução*. 5^{ed.} Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2014.

DE NONI JR., A. *et al.* Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part I: Microstructural characterization and developed phases after firing. *Materials Science and Engineering:A*, vol. 527, p.1730–1735, 2010.

EISENHÜTTENLEUTE, V. D. *et al.* *Slag Atlas*. Verlag Stahleisen GmbH: 2nd Edition, Düsseldorf, Germany, 1995.

FACTSAGE, Modules. Disponível em <<http://www.factsage.com/>>. Acesso em 05-05-2020.

FACTSAGE, Database Documentation. In: FToxid Fact oxide database - description of solutions (9). Disponível em: <<https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>>. Acesso em 26/10/2021.

FLUEGEL, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass Technology*, v.48, n.1, p.13–30, 2007.

FRADE, J. M. C. B. C. Conformação Automática de Formas Complexas em Vidros de Mesa. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro - Universidade de Aveiro, Portugal, 2010.

FREITAS, V. O mundo colorido das antocianinas. *Rev. Ciência Elem.*, Vol.07(02):017, p.01–06, 2019.

GARDOLINSKI, J. E. *et al.* Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, vol.26, n.1, p. 30-35, 2003.

GIORDANO, D.; DINGWELL, D. B. Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: A model. *Earth and Planetary Science Letters*, v.208, n.3–4, p.337–349, 2003.

GIORDANO, D.; RUSSELL, J. K.; DINGWELL, D. B. Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters*, v.271, p.123–134, 2008.

HRMA, P. Glass viscosity as a function of temperature and composition: A model based on Adam-Gibbs equation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.354, n.29, p.3389–3399, 2008.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, vol.83, nº12, p.3121-3127, 2000.

KING, H. M. Feldspars: *A large group of silicate minerals. The most abundant group of minerals in Earth's crust.* Disponível em: <<https://geology.com/minerals/feldspar.shtml>> Acesso em: 12/12/2019.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to Ceramics*, second ed., John Wiley & Sons Inc., 1976.

KISELEVA, I. A. *et al.* Thermodynamics of the Kaolinite_Group Minerals. *Geochemistry International*, vol. 49, n.8, Pleiades Publishing Ltd: Moscow, p.793–801, 2011.

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de ciência dos Minerais*. 23ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2012.

LAKATOS, T.; JOHANSSON, L.-G.; SIMMINGSKÖLD, B. The effect of some glass components on the viscosity of glass. *Glasteknisk Tidskrift*, v.27, n.2, p.25–28, 1972.

LE LOSQ, C. *et al.* The role of Al³⁺ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.126, p.495-517, 2014.

LENGLER; H. C. M. Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre, 2006.

LI, Y. *et al.* First-principles investigation of the concentration effect on equilibrium fractionation of K isotopes in feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.245, p.374-384, 2019.

LUZ, A. B. *et al.* Argila - caulim. In: *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. 2.ed. CETEM/MCTI: Rio de Janeiro, p. 255-294, 2008.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. Caulim: Um mineral industrial importante. *Série Tecnologia Mineral*, n. 65, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.

LUZ, A. P; PANDOLFELLI V. C. Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários. *Cerâmica*. Vol.57, nº.343, p.294-304, 2011.

MAGAGNIN, D. *et al.* Effect of kaolinite, illite and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles. *Materials Science & Engineering*, p.533-539, 2014.

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n.4, p. 595-601, 2003.

MARINONI, N. *et al.* Effects of soda-lime-silica waste glass on mullite formation kinetics and micro-structures development in vitreous ceramics. *Journal of Environmental Management*, n.124, p.100-107, 2013.

MARINONI, N. *et al.* Soda-lime-silica-glass/quartz particle size and firing time: Their combined effect on sanitary-ware ceramic reactions and macroscopic properties. *Ceramics International*, vol.43, p.10895-10904, 2017.

MARTÍN-MARQUÉZ, J. *et al.* Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.92(1), p.229-234, 2009.

MATTEUCCI, F. *et al.* Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, vol.28, p.873–880, 2002.

MATSINHE, J. V. Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: Efeito de Fundentes. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Florianópolis: UFSC, 2012.

MEDEIROS, S. G. *et al.* Preparação de compósitos alumina-mullita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. *Cerâmica*, n.62, p.266-271, 2016.

MOTTA, J. F. *et al.* – “As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos”. *Cerâmica Industrial*, 6 (2), p. 28-38, 2001.

NAVARRO, J. M. F. *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2ª ed. Edición: Madrid, 1991.

NEWELL, J. *Fundamentos da Moderna Engenharia e Ciência dos Materiais*. LTC: Rio de Janeiro, 2010.

NORTON, F.H. *Fine ceramic technology and Applications*. Mc Graw-Hill inc., 1987.

ORTS, M. J. *et al.* Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles, *Appl. Clay Sci.*, vol.8, p.231–245, 1993.

PTÁČEK, P. *et al.* The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, n. 208, p. 20-25, 2011.

ROCHA, V. C. Viscosidade efetiva de escórias e parâmetro cinético de agitação aplicados na limpeza inclusonária de aços especiais durante desgaseificação a vácuo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS, Porto Alegre, 2016.

RODGERS, G. E. *Química inorgânica descritiva de coordenação e do estado sólido*. Cengage Learning: São Paulo, 2016.

ROSCOE, R. The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British Journal of Applied Physics*, vol.3, p. 267-269, 1952.

SALEM, R. E. P. *et al.* Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. *Cerâmica*, n.60, p.108-116, 2014.

SANTOS, H. S. *et al.* Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. *Cerâmica*, n.52, p.125-137, 2006.

SEGADÃES, A. M. *Diagrama de Fases: Teoria e Aplicação em Cerâmica*. Editora Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1987.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.

SILVA, R. H. L. *et al.* Uso de diopsídio em massas cerâmicas para grés sanitários. *Cerâmica* 65, p.1-12, Jan-Mar, 2019.

WU, G. Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags. *Energie & Umwelt - Energy & Environment Band* – vol. 282, Forschungszentrum Jülich, Germany, 2015.

URBAIN, G.; BOTTINGA, Y.; RICHET, P. Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.46, n.6, p.1061–1072, Jun. 1982.

VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciências dos Materiais*. 22ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2017.

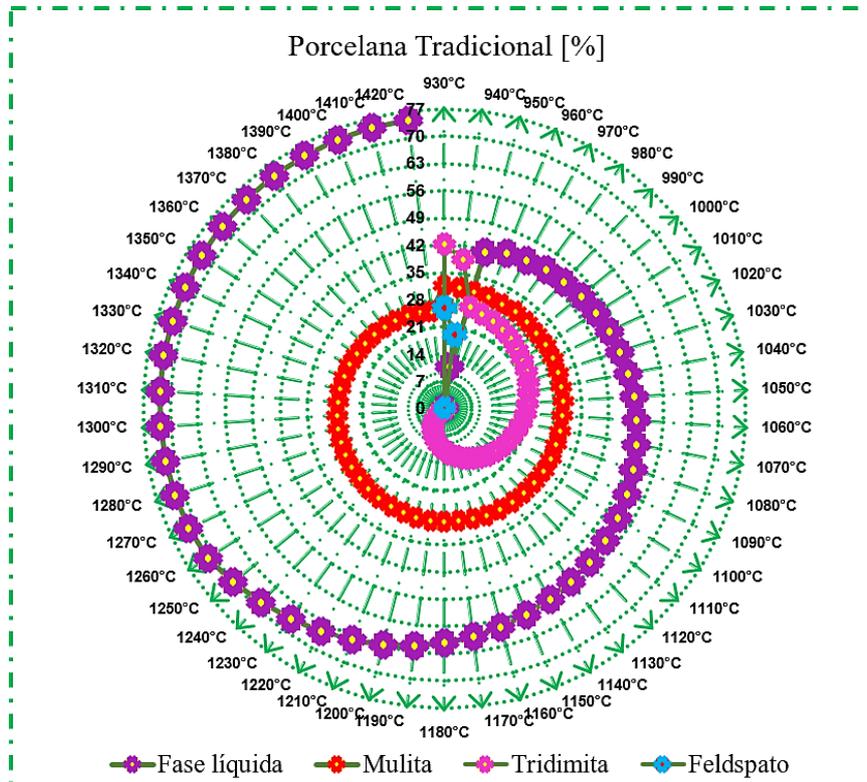
ZANELLI, C. *et al.* Sinterização de porcelanatos com fluxo viscoso: Uma revisão. *Cerâmica Industrial*, n.24 (2), p.07-12, 2019.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol.21, p.2393-2405, 2001.

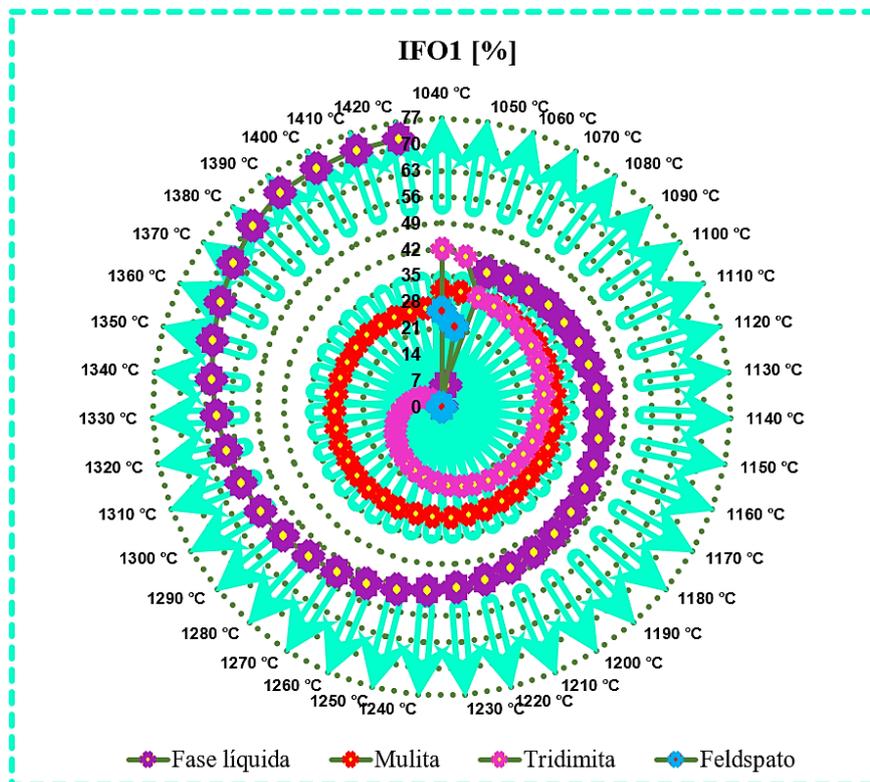
ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol.21, p.1037-1047, 2001.

ZIMMER, A.; BRAGANÇA, S.R. A review of waste glass as a raw material for whitewares. *Journal of Environmental Management*, vol.244, p.161-171, 2019.

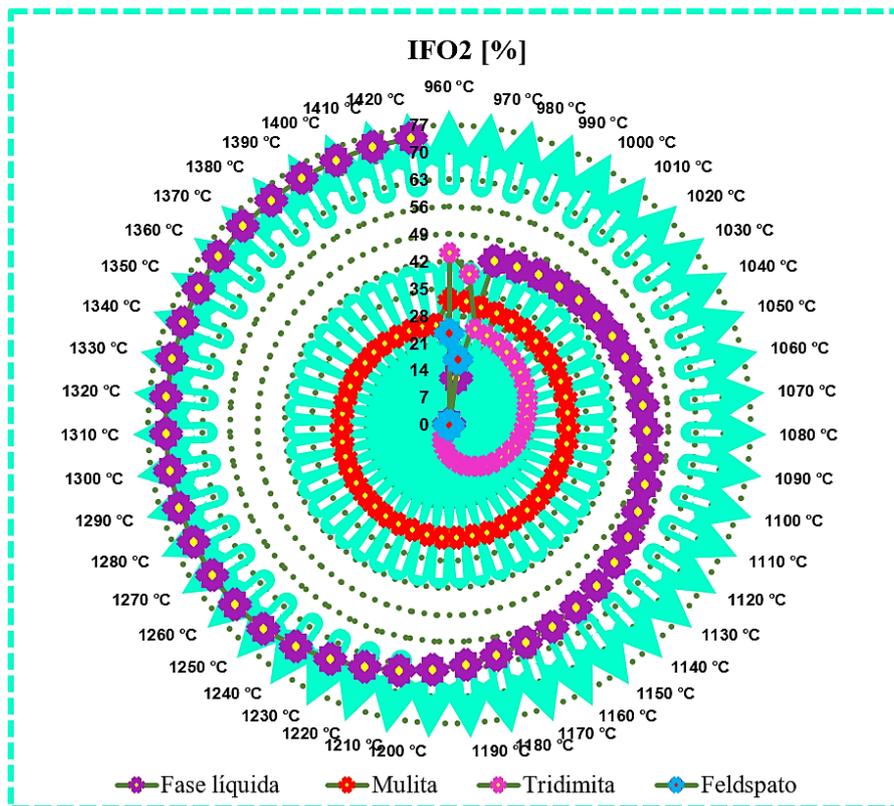
Apêndice A: Fases no equilíbrio



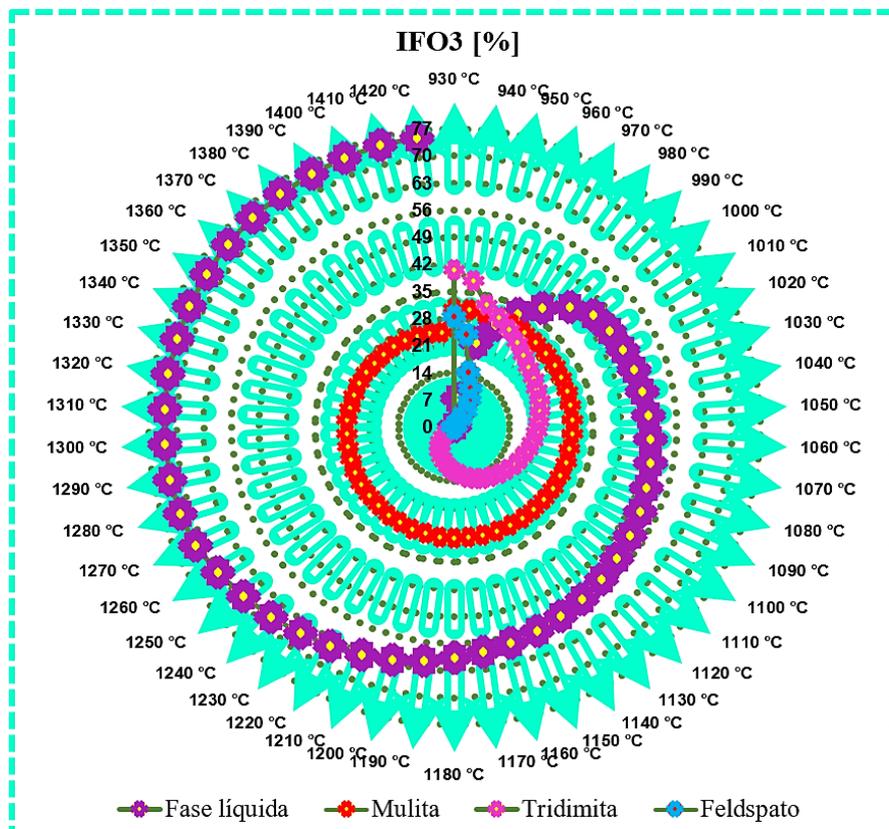
A₁:Evolução das fases no equilíbrio - sistema Porcelana Tradicional.



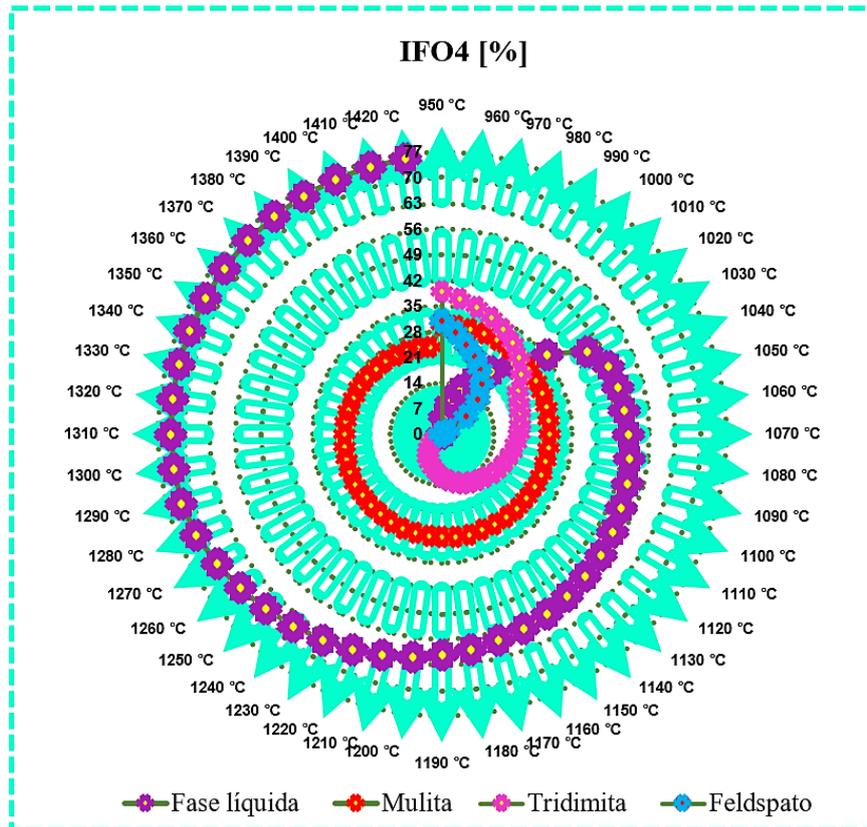
A₂:Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO1.



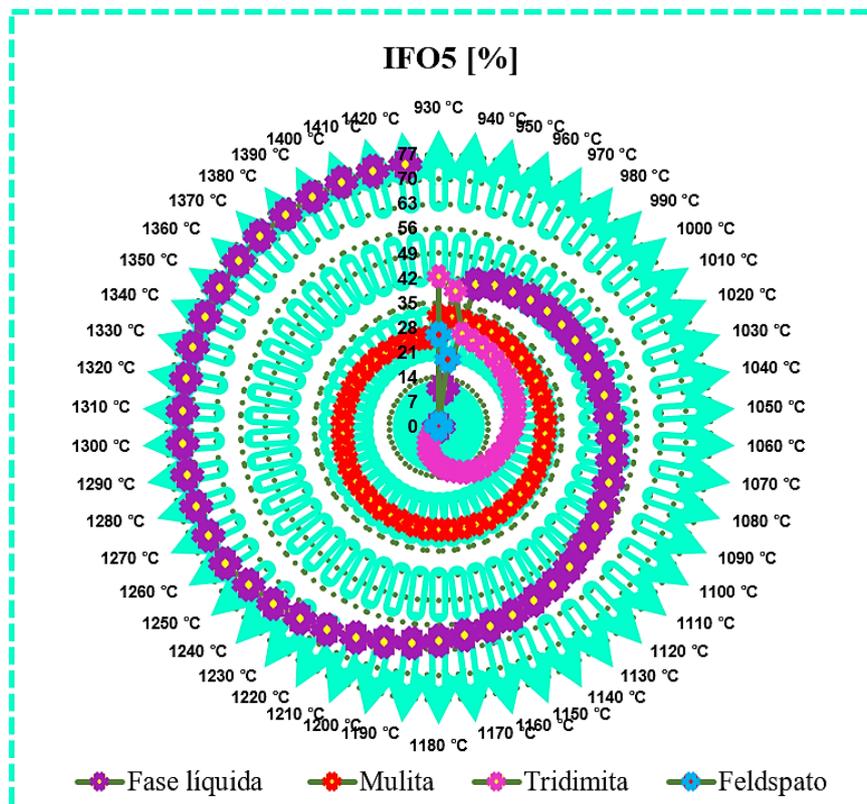
A₃:Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO2.



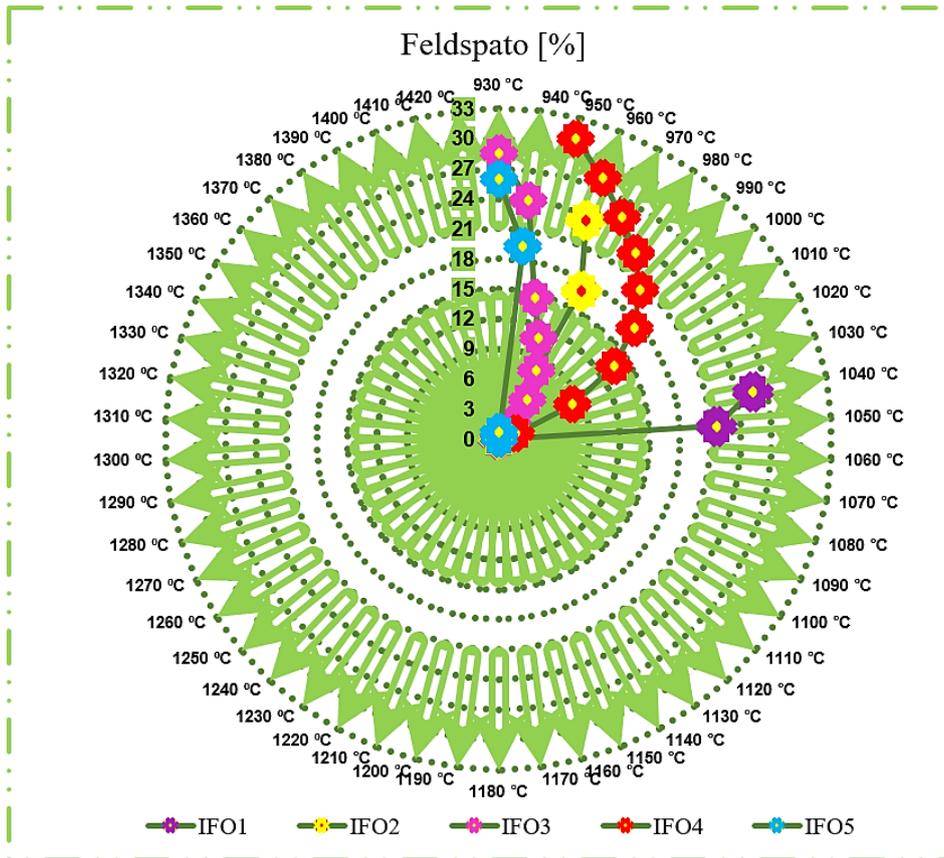
A₄:Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO3.



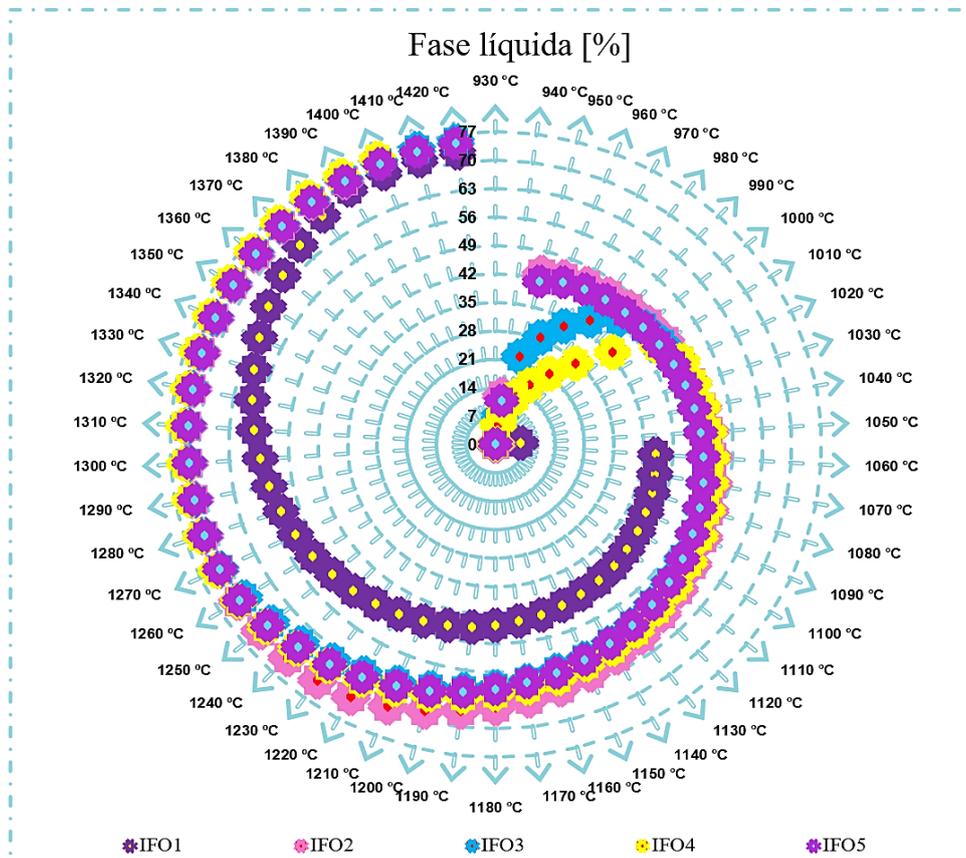
A₅:Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO4.



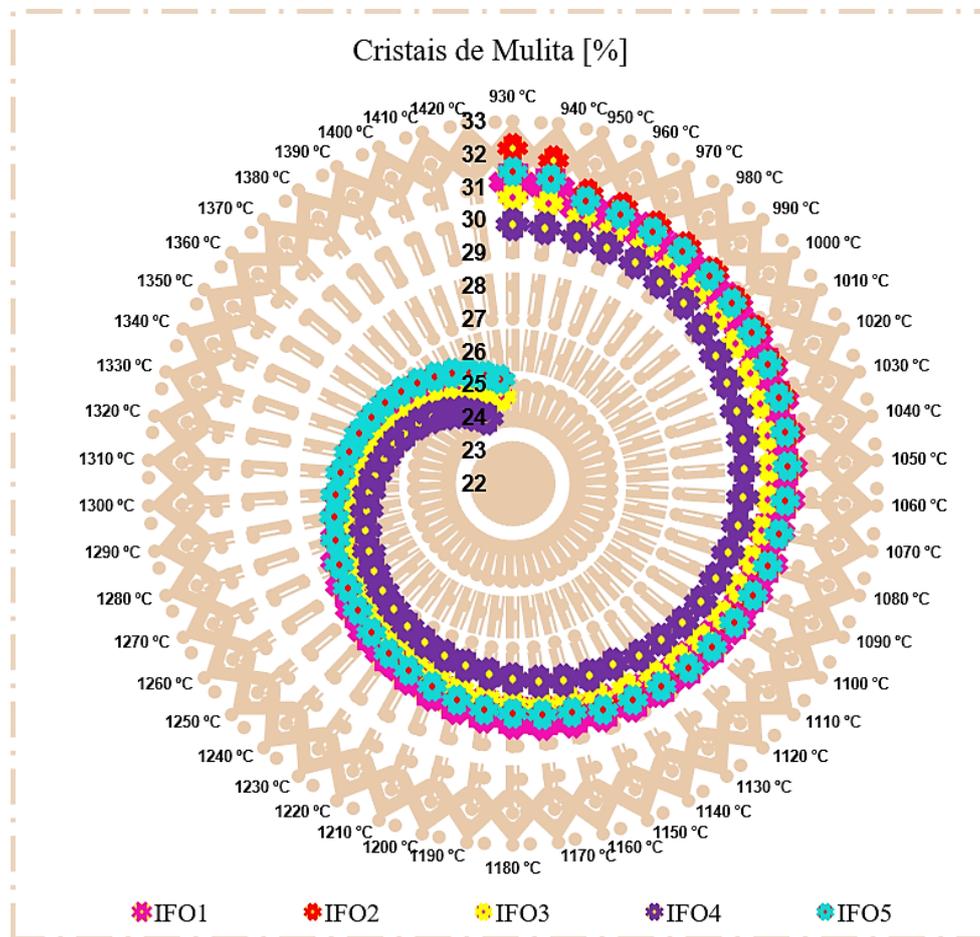
A₆:Evolução das fases no equilíbrio - sistema IFO5.



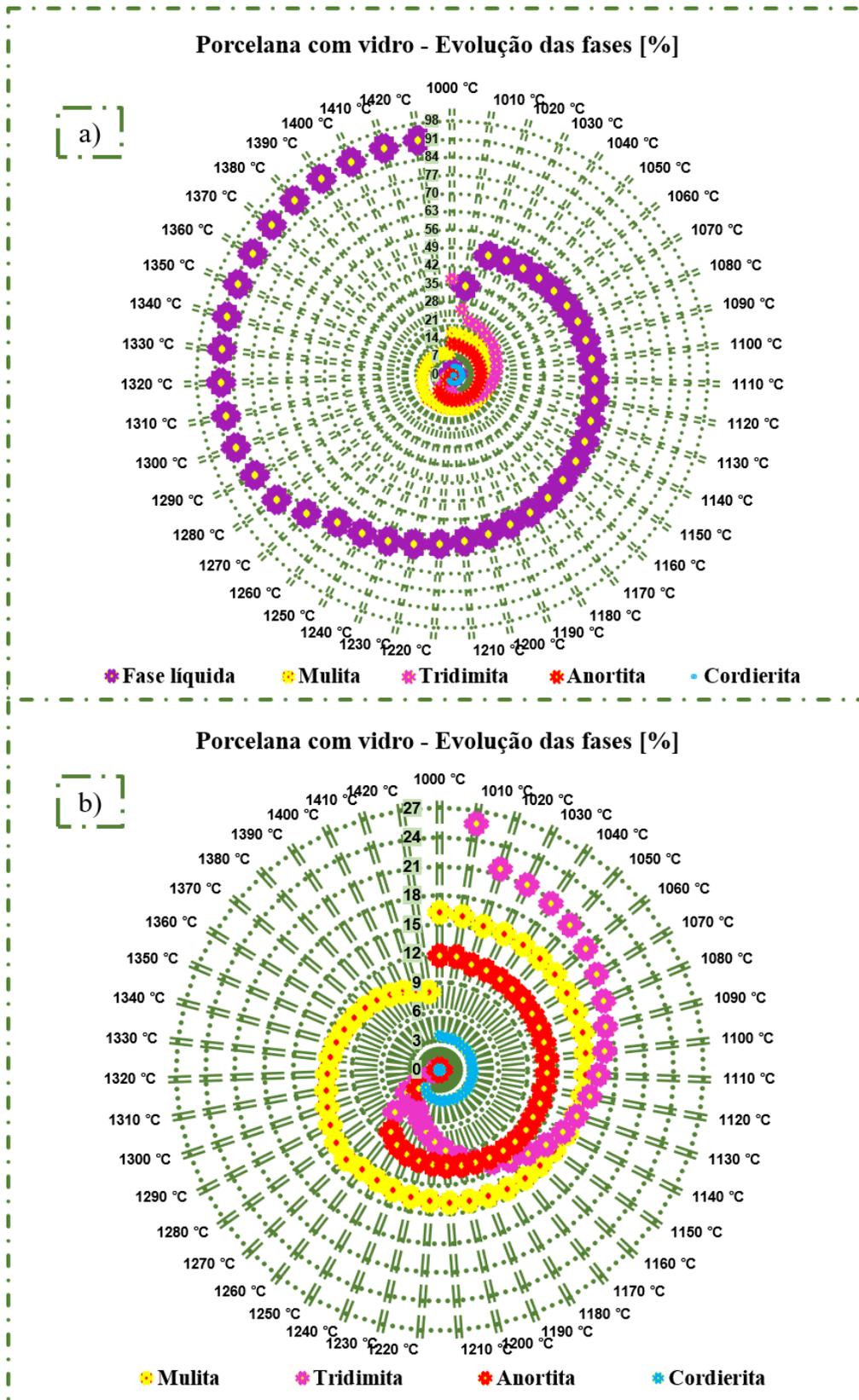
A7: Fusão do feldspato no equilíbrio - sistemas IFO1-IFO5.



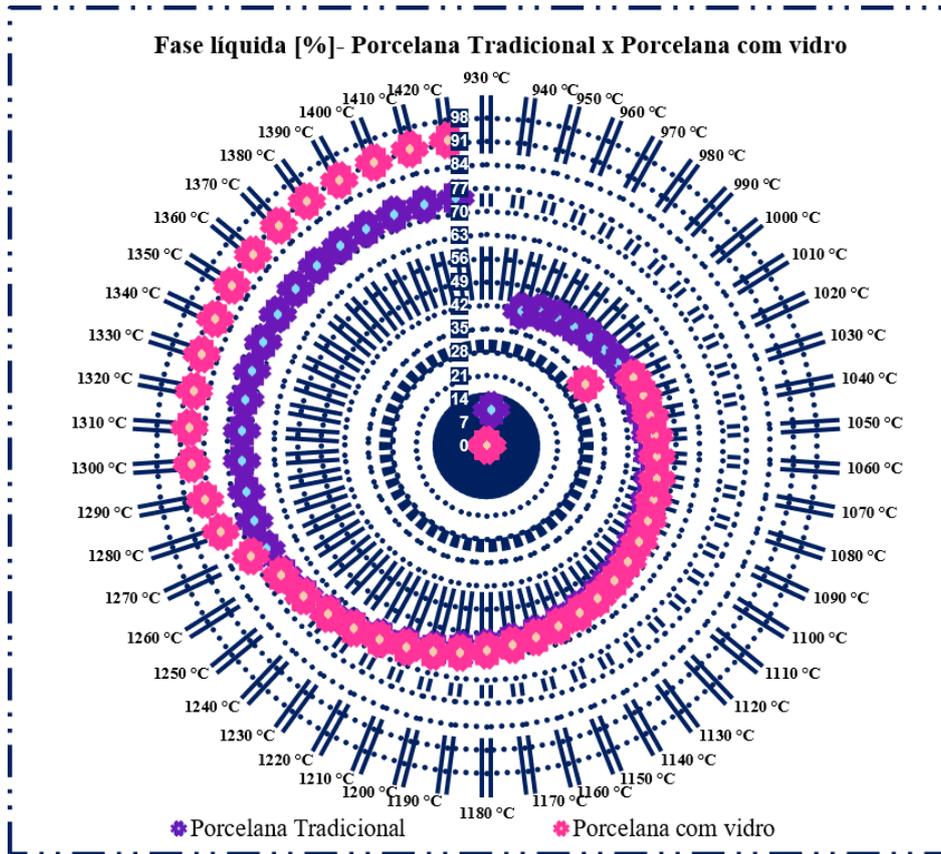
A8: Quantificação da fase líquida no equilíbrio - sistemas IFO1-IFO5.



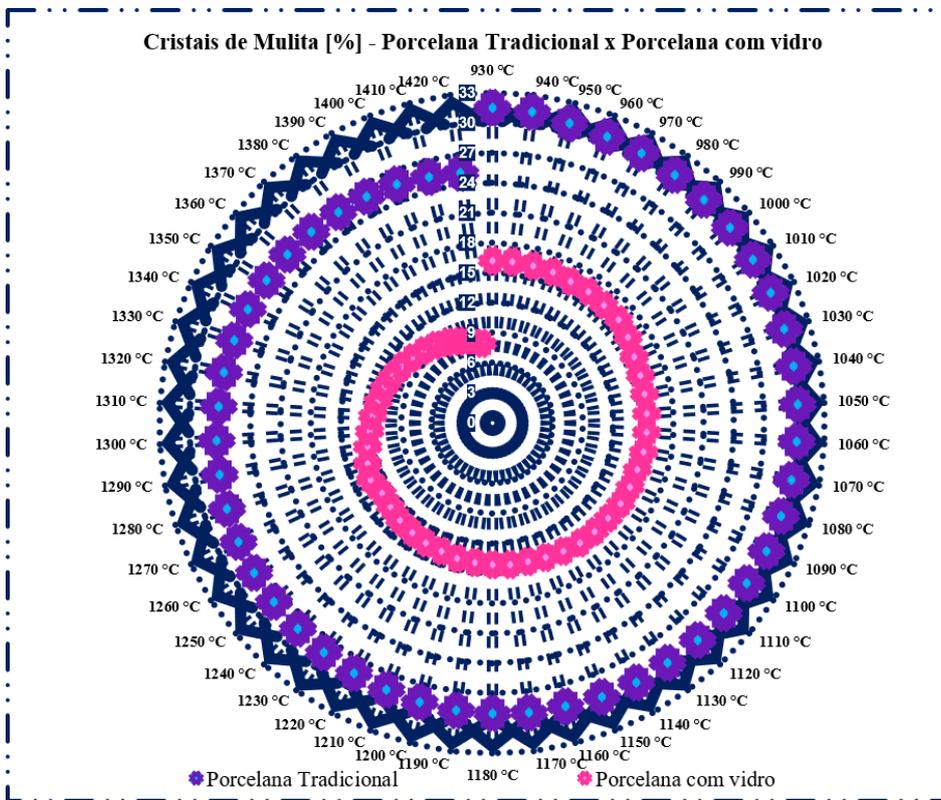
A9: Quantificação da mulita no equilíbrio - sistemas IFO1-IFO5.



A₁₀:Evolução das fases no equilíbrio - sistema Porcelana com vidro(a);
 (b) Ampliação parcial do gráfico “a”.

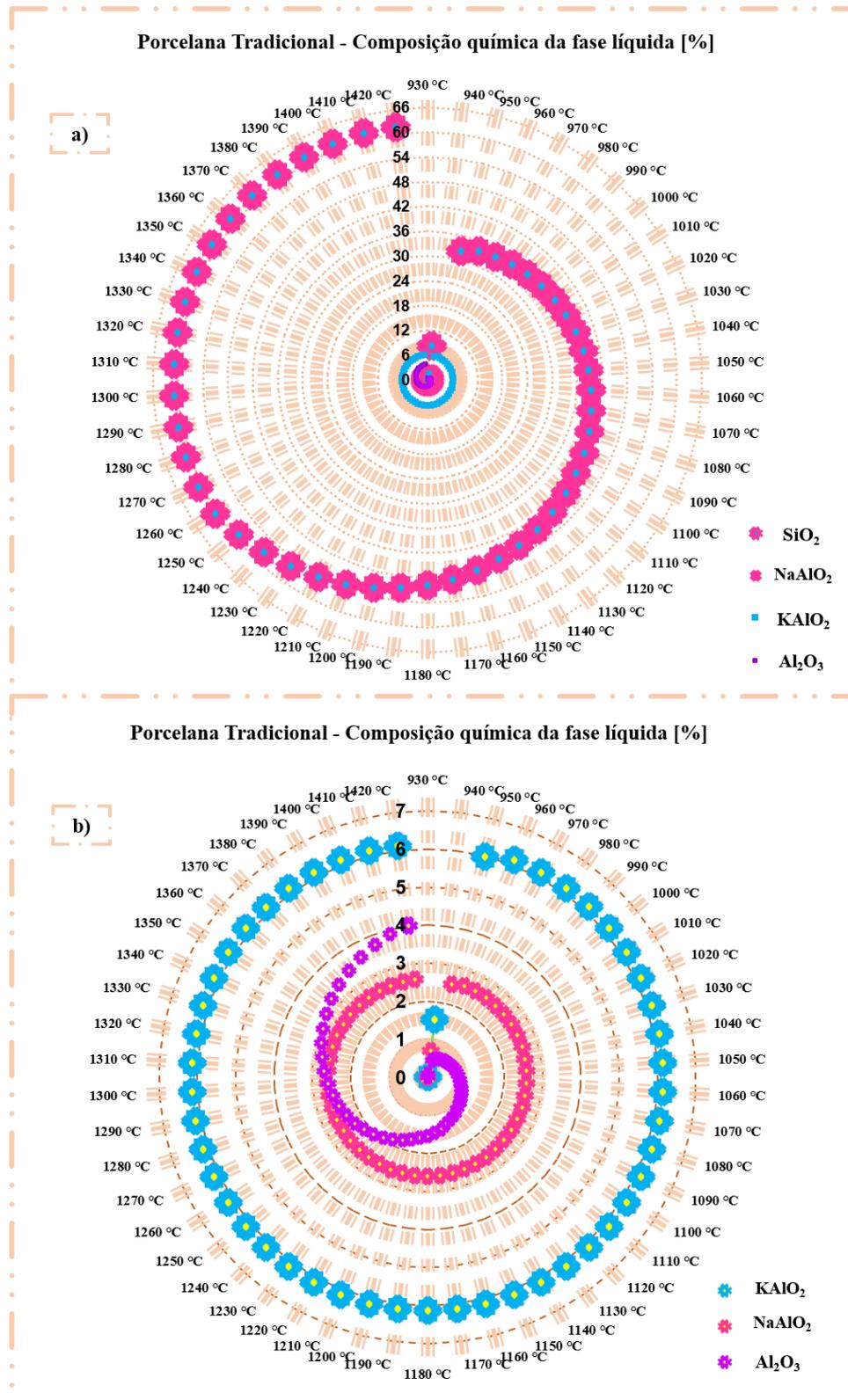


Á11: Fase líquida no equilíbrio – Porcelana x Porcelana com vidro.

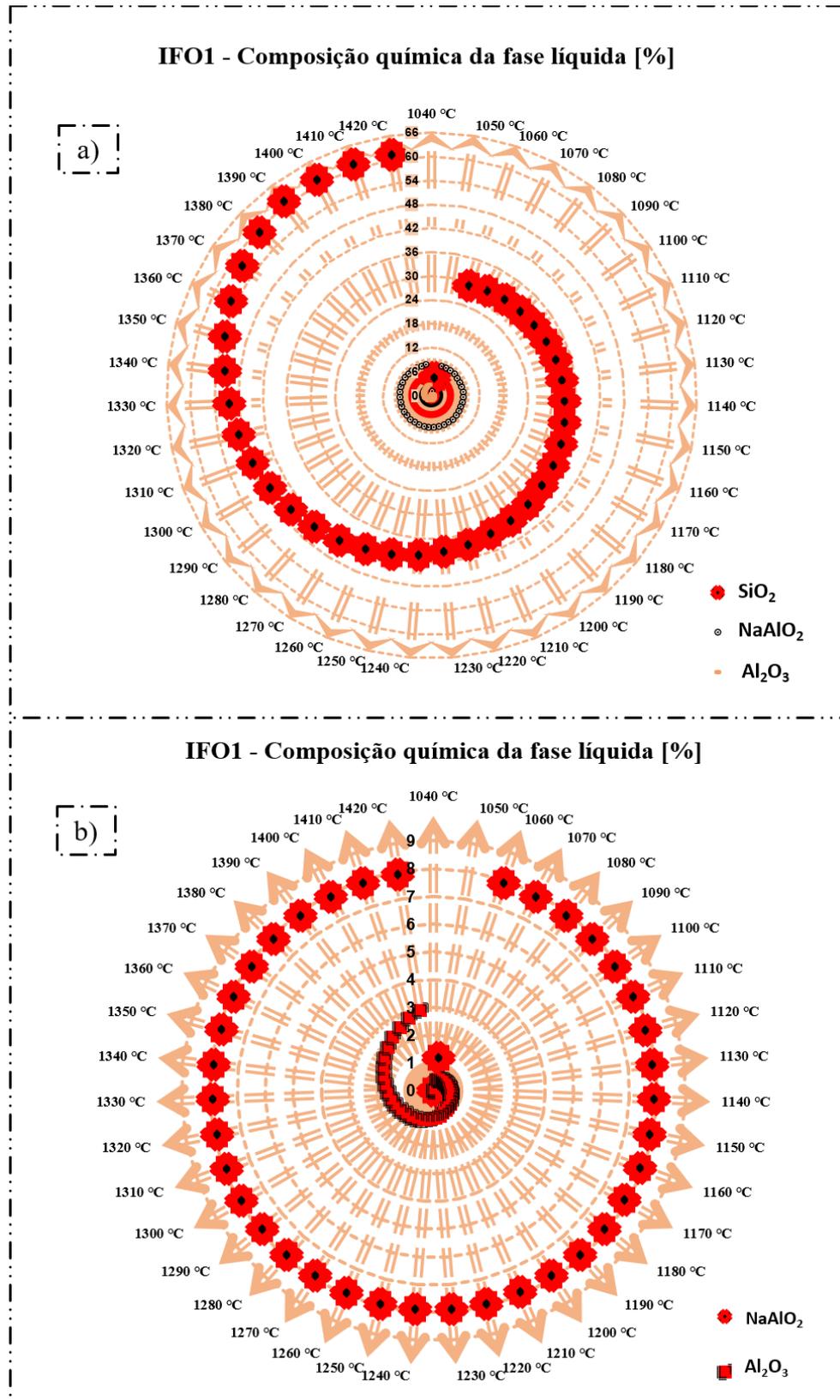


Á12: Mulita no equilíbrio – Porcelana x Porcelana com vidro.

Apêndice B: Composição química da fase líquida no equilíbrio



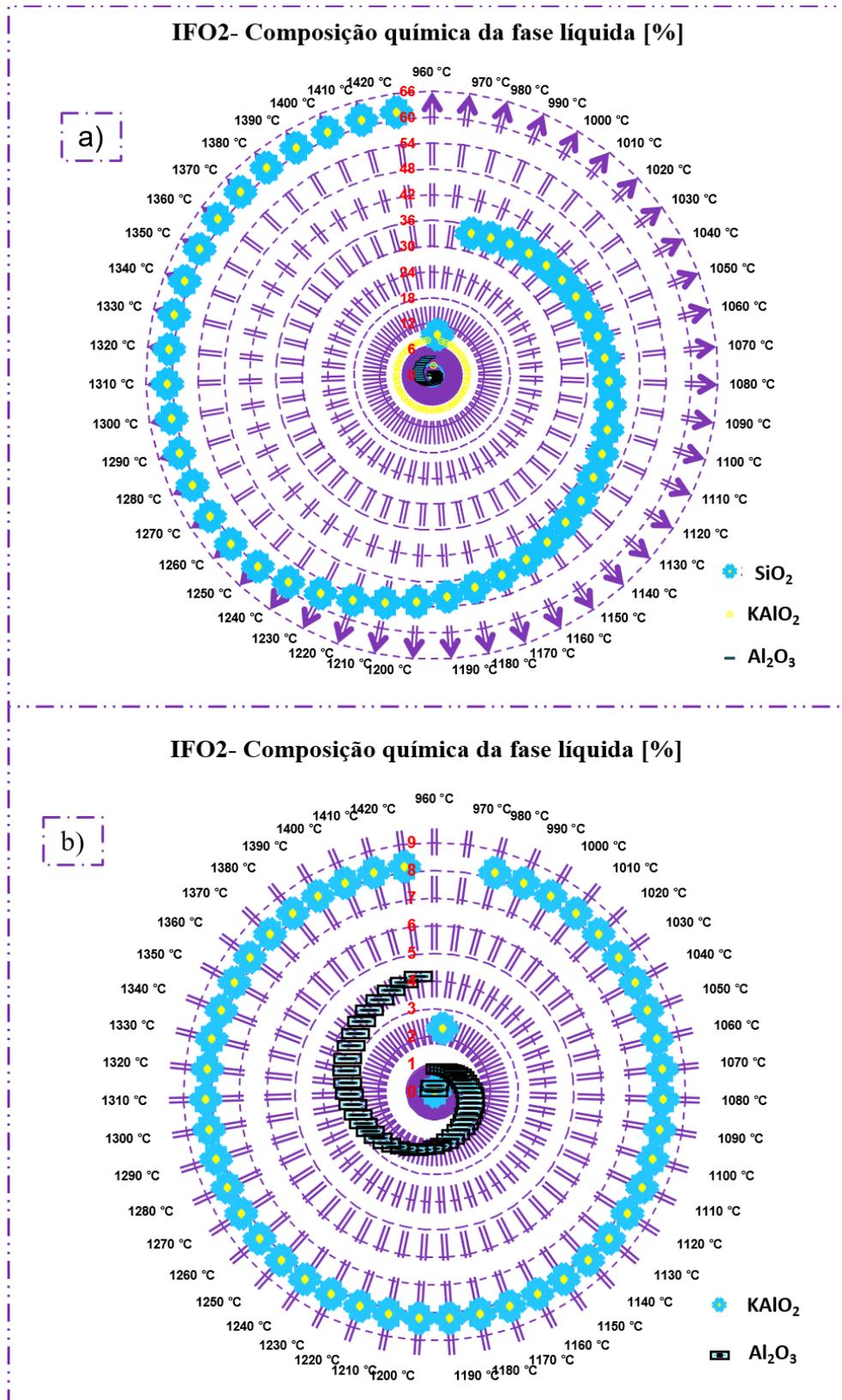
B₁: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema Porcelana Tradicional (a); (b) Ampliação parcial do gráfico “a”.
 Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B₂: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema IFO1(a);

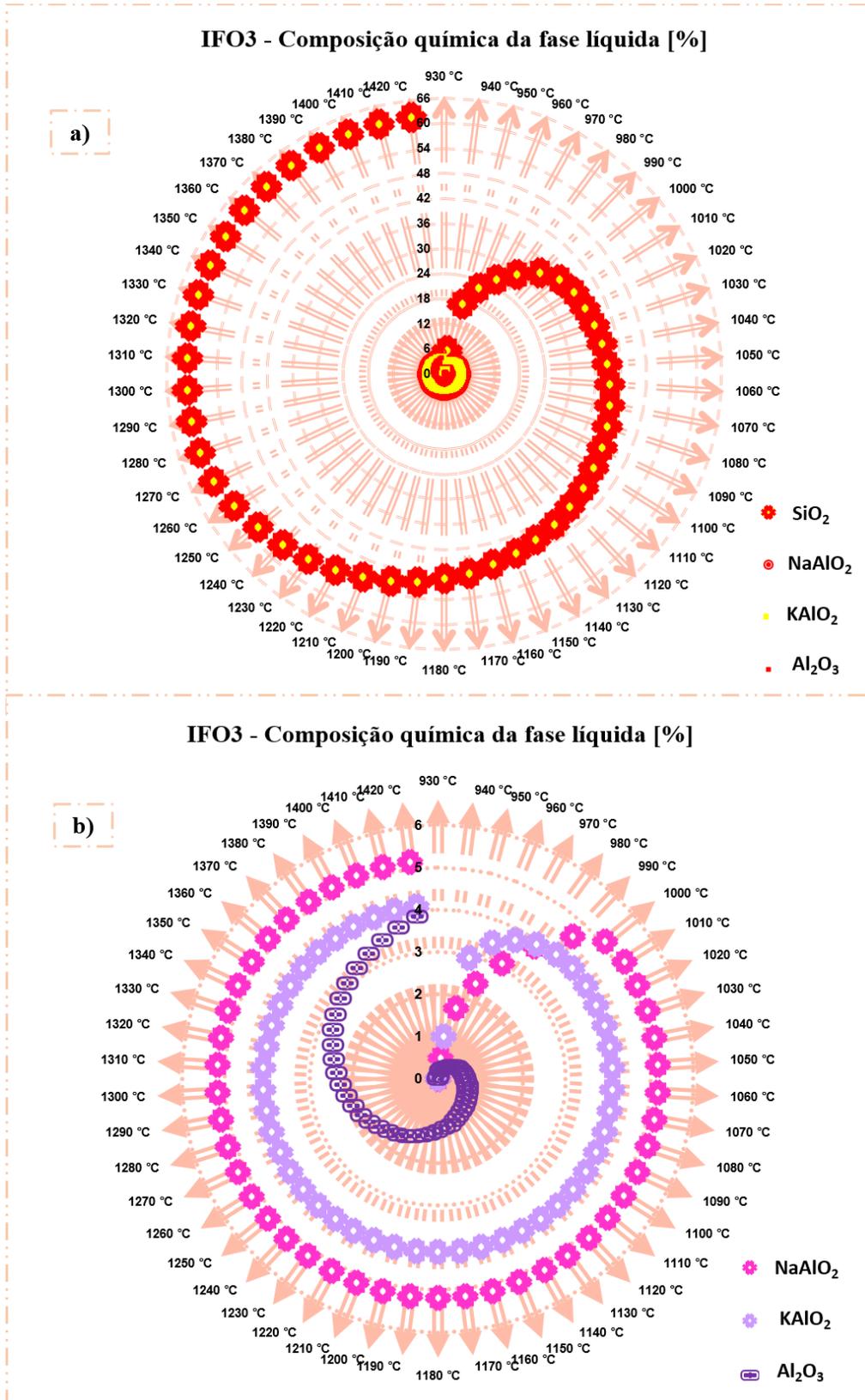
(b) Ampliação parcial do gráfico "a".

Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B₃: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema IFO2(a);
(b) Ampliação parcial do gráfico "a".

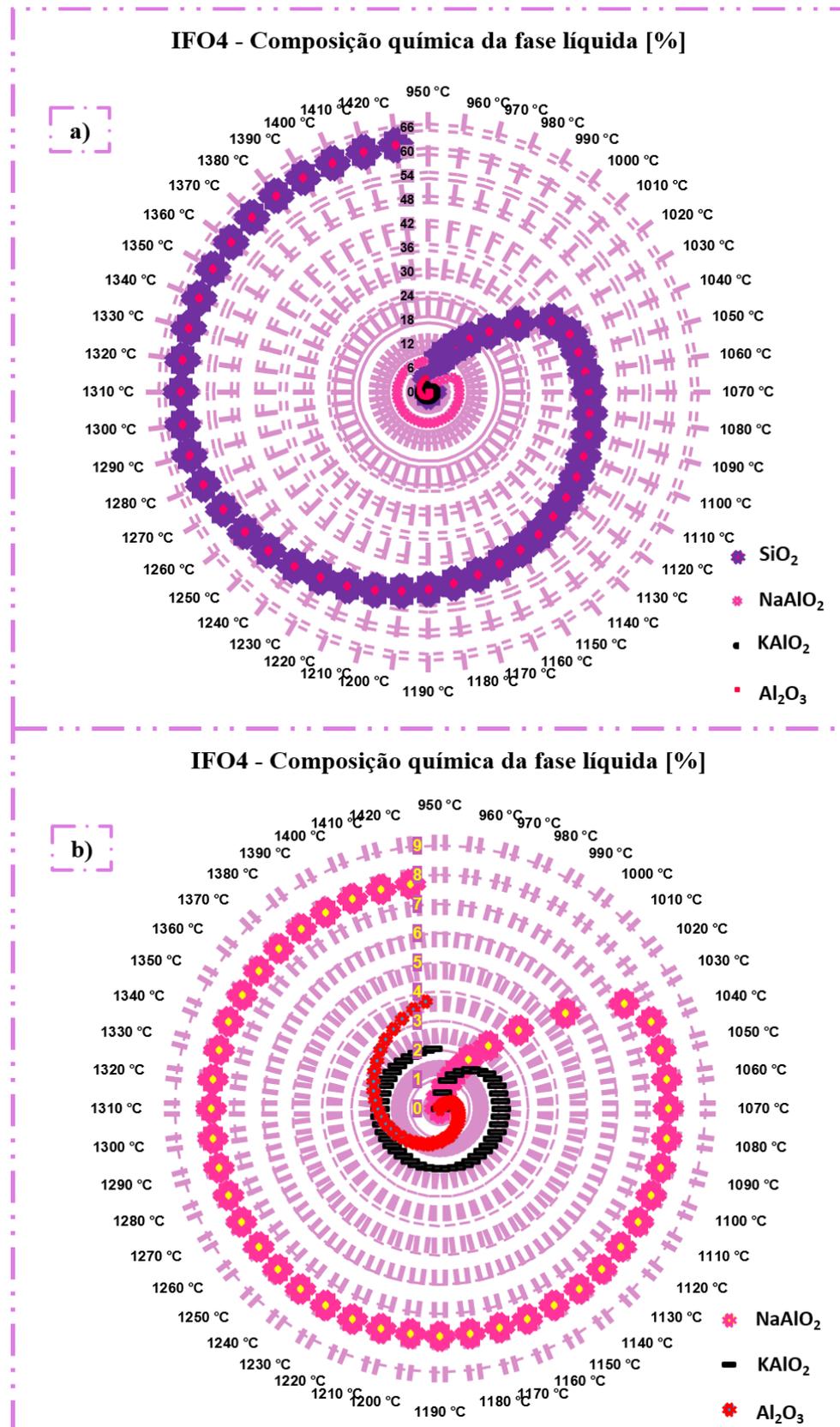
Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B4: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema IFO3(a);

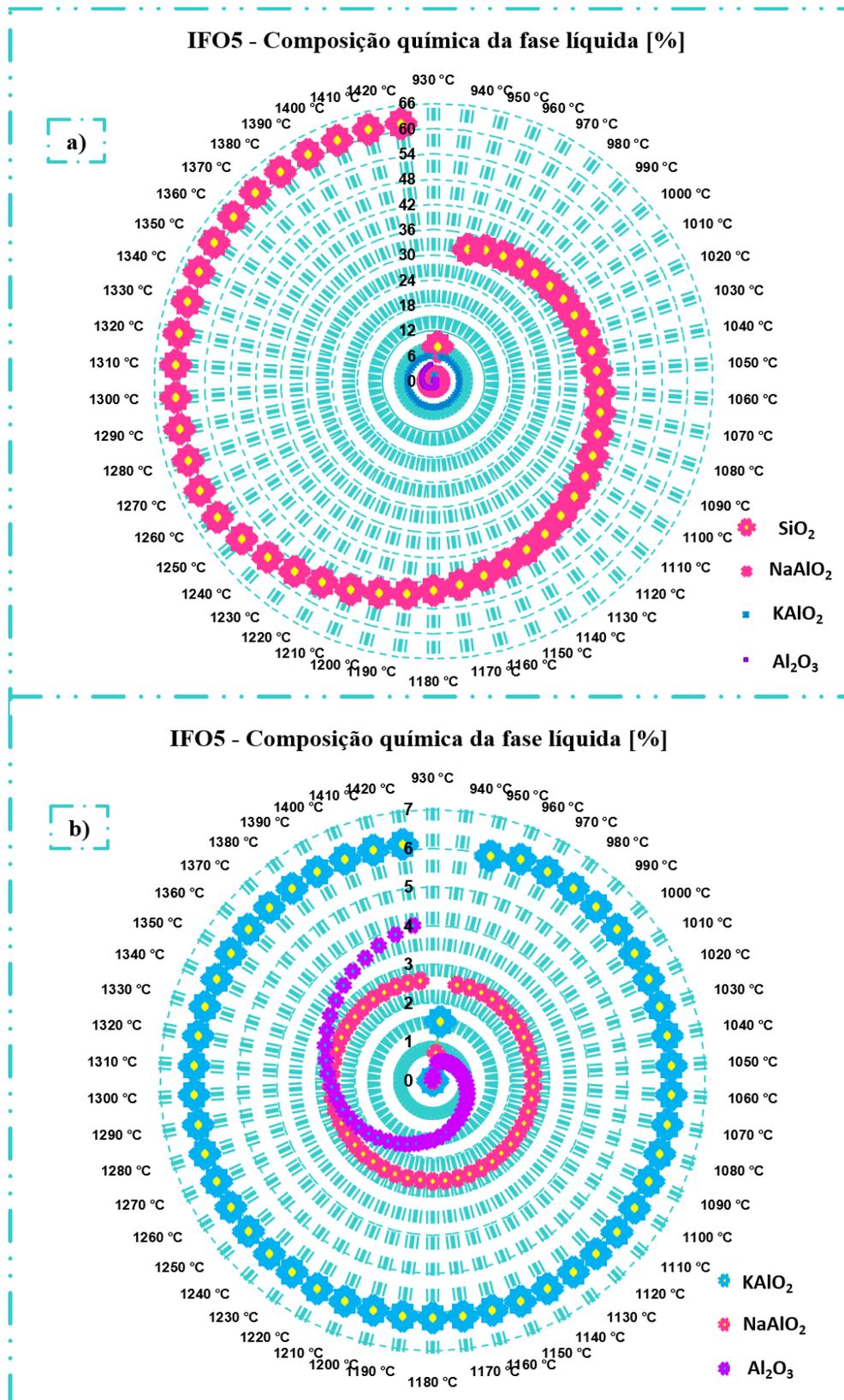
(b) Ampliação parcial do gráfico “a”.

Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B5: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema IFO4(a);
 (b) Ampliação parcial do gráfico "a".

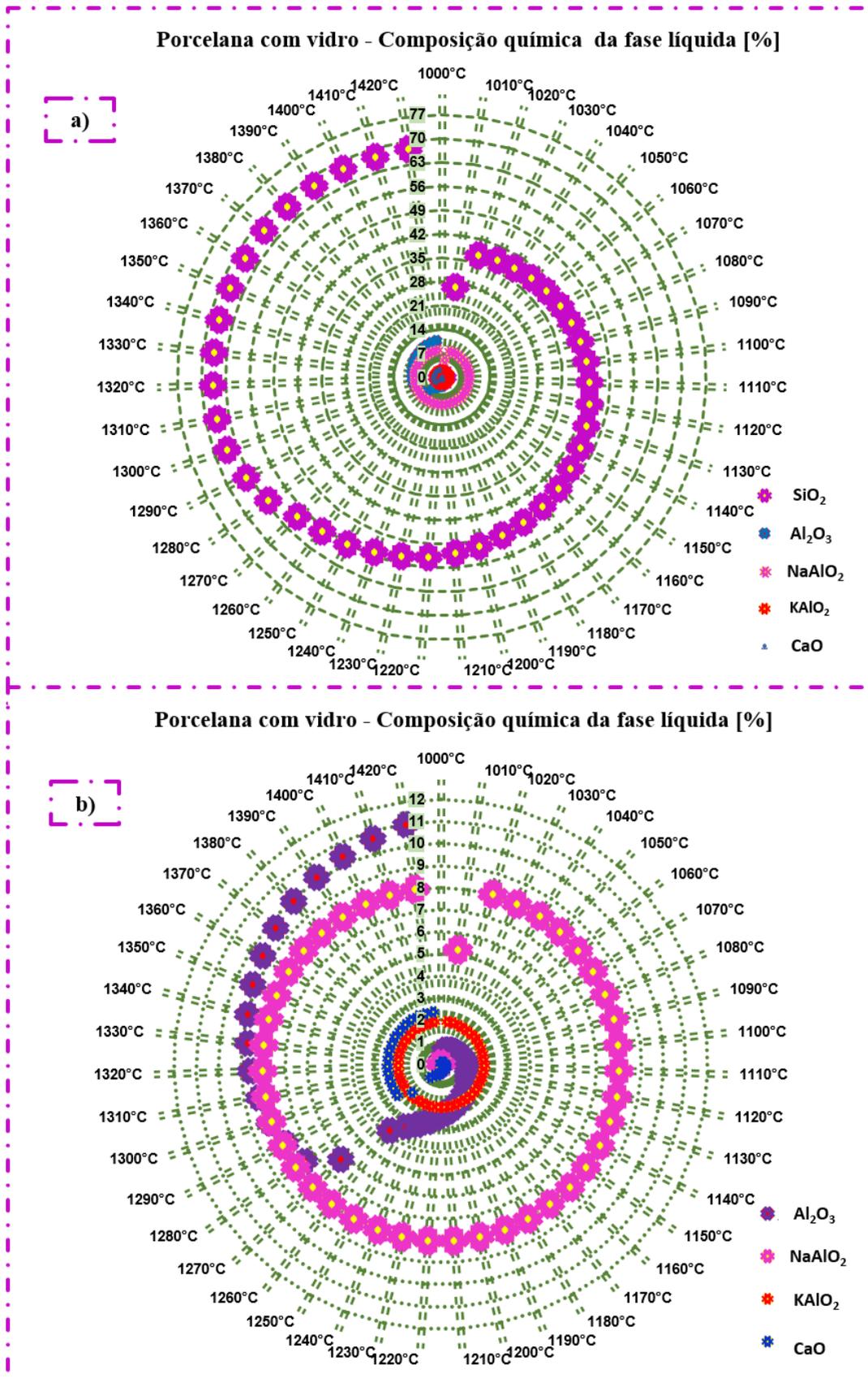
Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B₆: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema IFO5(a);

(b) Ampliação parcial do gráfico "a".

Nota: Espécies químicas < 0,1 % omitidas da apresentação.



B₇: Composição química da fase líquida no equilíbrio - sistema Porcelana com vidro(a); (b) Ampliação parcial do gráfico “a”.

Nota: Espécies químicas $\leq 0,5$ % omitidas da apresentação.

Apêndice C: Transição sólido-líquido inicial – fusão feldspato

C1: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – Porcelana tradicional

<i>Detalhamento de cálculo - FactSage</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>930 °C</i>	<i>940 °C</i>	<i>950 °C</i>	
Fase líquida	0	11	41	
Feldspato	26	19	0	
Tridimita	42	38	27	
<i>Quantificação</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>930 °C</i>	<i>940 °C</i>	<i>950 °C</i>	<i>930 °C – 950 °C</i>
Fase líquida	0	11	30	41
<i>Consumo das fases</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>930 °C</i>	<i>940 °C</i>	<i>950 °C</i>	<i>930 °C – 950 °C</i>
Feldspato	0	7	19	26
Tridimita	0	4	11	15

C2: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – sistema IFO1

<i>Detalhamento de cálculo – FactSage</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>1040°C</i>	<i>1050°C</i>	<i>1060°C</i>	
Fase líquida	0	6	38	
Feldspato	26	22	0	
Tridimita	42	40	30	
<i>Quantificação</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>1040°C</i>	<i>1050°C</i>	<i>1060°C</i>	<i>1040°C - 1060°C</i>
Fase líquida	0	6	32	38
<i>Consumo das fases</i>				
<i>Temperatura</i>	<i>1040°C</i>	<i>1050°C</i>	<i>1060°C</i>	<i>1040°C - 1060°C</i>
Feldspato	0	4	22	26
Tridimita	0	2	10	12

C₃: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – sistema IFO2

<i>Detalhamento de cálculo – FactSage</i>				
<i>Temperatura</i>	960°C	970°C	980°C	
Fase líquida	0	12	43	
Feldspato	24	17	0	
Tridimita	44	39	25	
<i>Quantificação</i>				
<i>Temperatura</i>	960°C	970°C	980°C	960°C - 980°C
Fase líquida	0	12	31	43
<i>Consumo das fases</i>				
<i>Temperatura</i>	960°C	970°C	980°C	960°C - 980°C
Feldspato	0	7	17	24
Tridimita	0	5	14	19

C₄: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – sistema IFO3

<i>Detalhamento de cálculo – FactSage</i>									
<i>Temperatura</i>	930°C	940°C	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	
Fase líquida	0	7	21	28	32	37	42	45	
Feldspato	28	24	15	11	8	5	2	0	
Tridimita	41	38	33	30	29	27	25	24	
<i>Quantificação</i>									
<i>Temperatura</i>	930°C	940°C	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	930°C 1000°C
Fase líquida	0	7	14	7	4	5	5	3	45
<i>Consumo das fases</i>									
<i>Temperatura</i>	930°C	940°C	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	930°C 1000°C
Feldspato	0	4	9	4	3	3	3	2	28
Tridimita	0	3	5	3	1	2	2	1	17

Nota: Ajustes parciais em tridimita/feldspato, em temperaturas intermediárias da relação de consumo da fase fundente, para aproximação de valores inteiros.

C₅: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – sistema IFO4

Transições sólido-líquido sistema IFO4

Detalhamento de cálculo - FactSage

Temperatura	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	1010°C	1020°C	1030°C	1040°C
Fase líquida	0	5	9	13	17	21	26	35	44	48
Feldspato	31	28	25	23	20	17	14	8	2	0
Tridimita	39	37	36	34	33	32	30	27	24	22

Quantificação da fase líquida

Temperatura	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	1010°C	1020°C	1030°C	1040°C	950°C - 1040°C
Fase líquida	0	5	4	4	4	4	5	9	9	4	48

Consumo das fases

Temperatura	950°C	960°C	970°C	980°C	990°C	1000°C	1010°C	1020°C	1030°C	1040°C	950°C - 1040°C
Feldspato	0	3	3	2	3	3	3	6	6	2	31
Tridimita	0	2	1	2	1	1	2	3	3	2	17

Nota: Ajustes parciais em tridimita/feldspato, em temperaturas intermediárias da relação de consumo da fase fundente, para aproximação de valores inteiros.

C₆: Quantificação da primeira fase líquida no equilíbrio – sistema IFO5

Detalhamento de cálculo – FactSage

Temperatura	930°C	940°C	950°C
Fase líquida	0	11	41
Feldspato	26	19	0
Tridimita	42	38	27

Quantificação

Temperatura	930°C	940°C	950°C	930°C - 950°C
Fase líquida	0	11	30	41

Consumo das fases

Temperatura	930°C	940°C	950°C	930°C - 950°C
Feldspato	0	7	19	26
Tridimita	0	4	11	15

Anexo A: *Composição química das matérias-primas*

<i>Composição química das matérias-primas</i>			
	Quartzo (%)	Caulim (%)	Feldspato (%)
SiO ₂	99,81	46,96	67,02
Al ₂ O ₃	0,12	38,05	19,22
Fe ₂ O ₃	0,08	0,46	0,19
MnO	0,002	0,008	0,007
MgO	--	--	--
CaO	--	0,02	0,06
Na ₂ O	0,03	0,03	3,75
K ₂ O	0,06	1,14	9,42
TiO ₂	0,073	0,03	--
P ₂ O ₅	0,02	0,108	0,035
PF	0,1	13,2	0,3
Total	100,2	99,996	100

Fonte: Bragança (2002, p.104-106).

Anexo B: *Composição química do resíduo de vidro*

<i>Composição química</i>	
Pó de vidro	(%)
SiO ₂	71,70
Al ₂ O ₃	2,70
Fe ₂ O ₃	0,42
MnO	0,00
MgO	2,00
CaO	9,49
Na ₂ O	12,40
K ₂ O	1,01
TiO ₂	0,07
P ₂ O ₅	0,00
PF	0,11
Total	99,9

Fonte: Marinoni (2013, p.101).

Anexo C: Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade dos sistemas cerâmicos

Tabela C₁: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistemas de porcelana técnica.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea*								FactSage - Melts	FactSage - Glasses	Modelo Wu	Modelo Giordano*
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
S1	1400	74,1	17,8	0,3	–	0,8	–	6,5	0,6	4,19	4,17	4,02	4,49
S2	1400	75,4	16,7	0,4	–	0,9	–	6,0	0,7	4,28	4,24	4,06	4,60
S3	1400	76,7	14,5	0,4	–	0,8	–	7,0	0,7	4,82	4,59	4,21	4,65
S4	1400	72,0	17,5	0,3	–	0,9	1,0	7,2	0,9	4,45	4,35	4,10	4,25
S5	1300	67,4	25,1	0,5	–	0,6	1,4	4,1	0,9	3,82	3,99	4,22	4,65
S6	1300	66,9	25,5	0,6	–	0,8	1,3	4,4	0,5	3,82	4,00	4,14	4,54
S7	1300	66,3	26,0	0,5	0,5	0,8	1,3	4,1	0,6	3,77	3,91	3,98	4,39

Nota: *Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

Tabela C₂: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistemas de grês porcelânico.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea*								FactSage - Melts	FactSage - Glasses	Modelo Wu	Modelo Giordano*
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
Na	1200	70,3	18,2	0,5	0,4	0,6	7,5	1,6	0,9	6,31	5,92	5,39	4,92
NaB	1200	71,4	17,9	1,0	0,6	0,8	6,4	1,7	0,3	6,24	5,96	5,30	4,97
AT	1200	70,8	18,3	1,0	0,3	0,8	5,9	2,3	0,6	6,27	6,06	5,27	5,09
ATP	1200	70,8	17,8	0,8	0,7	0,8	5,5	3,1	0,5	6,26	5,96	5,16	5,01
NaK	1200	68,7	19,0	0,4	0,4	0,6	4,8	5,2	0,9	6,38	6,11	5,02	5,13
K	1200	68,2	18,6	0,4	0,4	0,6	2,2	8,9	0,8	6,58	6,36	5,09	5,35
KB	1200	67,3	18,3	0,4	0,7	0,8	1,0	11,2	0,3	6,66	6,43	5,22	5,23

Nota: *Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

Tabela C3: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistemas de louça sanitária.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea*								FactSage	FactSage	Modelo	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	- Melts Log ₁₀ [Pa.s]	- Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	Giordano* Log ₁₀ [Pa.s]
0-1240-50	1240	67,2	24,1	0,3	0,3	1,3	4,3	2,0	0,5	4,73	4,81	4,35	4,74
20-1240-50	1240	69,3	21,8	0,2	0,3	1,2	4,7	1,9	0,5	5,17	5,17	4,67	4,83
40-1240-50	1240	70,7	20,9	0,2	0,3	1,1	4,5	1,8	0,5	5,29	5,27	4,85	4,95
60-1240-50	1240	71,4	20,3	0,2	0,3	1,1	4,4	1,8	0,5	5,37	5,34	4,95	5,00
80-1240-50	1240	73,1	18,6	0,2	0,3	1,1	4,4	1,8	0,5	5,67	5,58	5,20	5,09
0-1280-50	1280	70,2	21,4	0,2	0,3	1,1	4,5	1,8	0,5	4,82	4,83	4,48	4,58
20-1280-50	1280	70,5	21,1	0,2	0,3	1,1	4,5	1,8	0,5	4,87	4,87	4,52	4,6
40-1280-50	1280	71,3	20,6	0,2	0,3	1,1	4,4	1,7	0,4	4,94	4,93	4,62	4,66
60-1280-50	1280	72,4	19,8	0,2	0,3	1,0	4,2	1,7	0,4	5,05	5,03	4,77	4,75
80-1280-50	1280	72,6	19,7	0,2	0,3	1,0	4,2	1,7	0,4	5,07	5,04	4,79	4,77
0-1240-18	1240	70,3	21,4	0,2	0,3	1,2	4,1	1,9	0,5	5,13	5,15	4,80	4,95
20-1240-18	1240	72,2	20,0	0,2	0,3	1,0	4,2	1,7	0,4	5,41	5,38	5,05	5,08
40-1240-18	1240	72,9	19,4	0,2	0,3	1,0	4,1	1,6	0,4	5,48	5,44	5,15	5,13
60-1240-18	1240	73,6	19,1	0,2	0,3	1,0	3,9	1,6	0,4	5,50	5,46	5,22	5,2
80-1240-18	1240	74,3	18,4	0,2	0,3	1,0	3,9	1,6	0,4	5,63	5,56	5,32	5,26
0-1280-18	1280	72,0	19,9	0,2	0,3	1,1	4,4	1,7	0,4	5,05	5,02	4,72	4,7
20-1280-18	1280	73,0	19,3	0,2	0,3	1,0	4,1	1,6	0,4	5,10	5,07	4,86	4,81
40-1280-18	1280	74,1	18,8	0,2	0,2	0,9	3,8	1,5	0,4	5,13	5,12	5,01	4,93
60-1280-18	1280	74,3	18,6	0,2	0,2	0,9	3,8	1,5	0,4	5,17	5,15	5,04	4,94
80-1280-18	1280	74,3	18,7	0,2	0,2	0,9	3,7	1,5	0,4	5,13	5,12	5,03	4,96

Nota: *Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade, calculada pelo método de Giordano, extraídos de Conte *et al.* (2018).

Tabela C4: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistemas de grês porcelânico com resíduo de vidro.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea								FactSage -	FactSage -	Modelo	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Melts Log ₁₀ [Pa.s]	Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	Lakatos Log ₁₀ [Pa.s]
V0	1120	64,0	21,9	0,6	1,8	1,3	4,3	4,6	1,4	6,26	6,20	4,84	7,34
V0	1140	65,5	20,2	0,8	1,7	1,3	4,6	4,5	1,4	6,16	6,03	4,83	7,11
V0	1160	66,6	19,1	0,8	1,7	1,3	4,8	4,3	1,3	6,01	5,82	4,80	6,92
V0	1180	68,6	17,8	0,9	1,6	1,2	4,7	4,1	1,3	5,90	5,66	4,86	6,76
VC5	1120	65,6	20,0	1,2	1,6	1,2	4,6	4,4	1,3	6,37	6,30	4,99	7,22
VC5	1140	66,0	19,6	1,3	1,6	1,2	4,8	4,3	1,3	6,10	6,01	4,85	7,04
VC5	1160	68,0	18,0	1,3	1,5	1,2	4,7	4,1	1,2	6,03	5,85	4,93	6,87
VC5	1180	69,1	17,3	1,4	1,4	1,1	4,7	3,9	1,2	5,85	5,65	4,91	6,72
VC10	1120	65,2	19,4	1,7	1,6	1,2	5,0	4,6	1,3	6,18	6,12	4,89	7,14
VC10	1140	68,5	16,5	1,8	1,4	1,2	5,1	4,3	1,2	6,11	5,86	5,08	6,91
VC10	1160	68,6	16,8	1,9	1,4	1,1	5,0	4,1	1,2	5,86	5,66	4,94	6,79
VC10	1180	69,4	16,2	2,0	1,3	1,1	5,0	3,9	1,1	5,68	5,45	4,88	6,64
VF5	1120	66,8	18,1	1,0	1,9	1,3	4,8	4,7	1,4	6,38	6,17	5,06	7,19
VF5	1140	66,7	18,6	1,2	1,7	1,2	4,9	4,3	1,3	6,14	5,98	4,93	7,02
VF5	1160	67,5	18,2	1,2	1,6	1,2	5,0	4,1	1,2	5,98	5,78	4,87	6,87
VF5	1180	69,0	17,1	1,3	1,6	1,1	4,9	3,9	1,2	5,79	5,56	4,87	6,72
VF10	1120	65,6	19,4	1,4	1,8	1,2	5,1	4,2	1,3	6,22	6,13	4,93	7,18
VF10	1140	69,0	16,2	1,6	1,7	1,1	5,2	4,0	1,2	6,08	5,80	5,12	6,93
VF10	1160	69,2	16,0	1,7	1,6	1,1	5,3	3,9	1,2	5,84	5,56	4,99	6,78
VF10	1180	69,8	15,3	1,7	1,6	1,1	5,4	3,8	1,1	5,62	5,30	4,90	6,62
R0	1120	62,9	24,3	0,6	1,3	1,1	5,2	3,4	1,2	6,12	6,14	4,75	7,24
R0	1140	66,4	20,4	0,7	1,3	1,1	5,5	3,5	1,2	6,37	6,19	5,04	6,95
R0	1160	68,2	18,5	0,7	1,2	1,1	5,7	3,4	1,1	6,33	6,04	5,13	6,75
R0	1180	71,8	14,5	0,8	1,2	1,1	6,2	3,3	1,1	6,07	5,57	5,31	6,49
R0	1200	74,4	11,4	0,9	1,3	1,1	6,5	3,3	1,2	5,34	4,92	5,04	6,30
RC5	1120	63,0	22,1	1,0	1,8	1,2	5,8	3,7	1,3	6,14	6,10	4,71	7,17
RC5	1140	66,2	18,7	1,4	1,6	1,2	6,1	3,7	1,2	6,01	5,82	4,92	6,87
RC5	1160	70,1	16,0	1,4	1,4	1,0	5,8	3,2	1,1	6,06	5,71	5,23	6,71
RC5	1180	70,3	16,0	1,5	1,3	1,0	5,8	3,1	1,0	5,85	5,52	5,10	6,57
RC5	1200	70,7	15,5	1,5	1,3	1,0	6,0	3,0	1,0	5,60	5,25	4,98	6,41
RC10	1120	65,9	18,6	1,8	1,7	1,2	5,9	3,8	1,2	6,08	5,94	4,97	7,05

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea								FactSage -	FactSage -	Modelo	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	<i>Melts</i> Log ₁₀ [Pa.s]	<i>Glasses</i> Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]	Lakatos Log ₁₀ [Pa.s]
RC10	1140	68,3	17,1	1,8	1,6	1,1	5,7	3,4	1,1	6,01	5,78	5,09	6,89
RC10	1160	70,1	15,1	2,0	1,5	1,0	5,9	3,3	1,1	5,74	5,40	5,09	6,68
RC10	1180	69,3	16,1	2,1	1,5	1,0	5,9	3,1	1,0	5,50	5,24	4,88	6,57
RC10	1200	70,3	15,2	2,1	1,4	1,0	5,9	3,0	1,0	5,34	5,05	4,84	6,18
RF5	1120	64,2	20,8	1,0	1,8	1,3	5,8	3,8	1,3	6,22	6,12	4,84	7,15
RF5	1140	66,4	18,9	1,2	1,7	1,2	6,0	3,5	1,2	6,07	5,87	4,94	6,91
RF5	1160	69,5	16,9	1,2	1,5	1,0	5,8	3,1	1,1	6,09	5,78	5,17	6,75
RF5	1180	70,8	15,0	1,3	1,5	1,0	6,1	3,2	1,1	5,76	5,36	5,11	6,54
RF5	1200	71,5	14,1	1,4	1,5	1,0	6,3	3,1	1,1	5,44	5,03	4,97	6,40
RF10	1120	63,1	20,1	1,7	2,2	1,3	6,6	3,6	1,3	5,75	5,68	4,64	7,08
RF10	1140	66,2	17,8	1,7	2,1	1,2	6,4	3,5	1,2	5,67	5,47	4,80	6,90
RF10	1160	68,2	16,0	1,7	2,0	1,1	6,4	3,4	1,1	5,51	5,21	4,85	6,72
RF10	1180	69,0	15,5	1,9	1,9	1,1	6,4	3,2	1,1	5,28	4,99	4,76	6,56
RF10	1200	70,3	14,6	1,9	1,8	1,0	6,3	3,1	1,0	5,15	4,82	4,74	6,43

Nota: *Composição química da fase vítrea e valores da viscosidade, calculada pelo método de Lakatos, extraídos de Matteucci *et al.* (2002).

Tabela C5: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema porcelana tradicional.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
Porcelana Tradicional	1000	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	8,06	8,27	7,23
Porcelana Tradicional	1010	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,92	8,12	7,13
Porcelana Tradicional	1020	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,78	7,98	7,03
Porcelana Tradicional	1030	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,65	7,84	6,93
Porcelana Tradicional	1040	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,52	7,70	6,84
Porcelana Tradicional	1050	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,39	7,57	6,74
Porcelana Tradicional	1060	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,26	7,43	6,65
Porcelana Tradicional	1070	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,14	7,30	6,55
Porcelana Tradicional	1080	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	7,02	7,17	6,46
Porcelana Tradicional	1090	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,89	7,05	6,37
Porcelana Tradicional	1100	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,78	6,92	6,28
Porcelana Tradicional	1110	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,66	6,80	6,19
Porcelana Tradicional	1120	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,54	6,68	6,11
Porcelana Tradicional	1130	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,43	6,56	6,02
Porcelana Tradicional	1140	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,32	6,45	5,93
Porcelana Tradicional	1150	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,21	6,33	5,85
Porcelana Tradicional	1160	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,10	6,22	5,77
Porcelana Tradicional	1170	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	6,00	6,11	5,69
Porcelana Tradicional	1180	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,89	6,00	5,61
Porcelana Tradicional	1190	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,79	5,89	5,53
Porcelana Tradicional	1200	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,69	5,79	5,45

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage -	FactSage -	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Melts Log ₁₀ [Pa.s]	Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]
Porcelana Tradicional	1210	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,59	5,68	5,37
Porcelana Tradicional	1220	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,49	5,58	5,29
Porcelana Tradicional	1230	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,39	5,48	5,22
Porcelana Tradicional	1240	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,30	5,38	5,14
Porcelana Tradicional	1250	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,20	5,28	5,07
Porcelana Tradicional	1260	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,11	5,18	4,99
Porcelana Tradicional	1270	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	5,02	5,09	4,92
Porcelana Tradicional	1280	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,93	5,00	4,85
Porcelana Tradicional	1290	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,84	4,90	4,78
Porcelana Tradicional	1300	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,75	4,81	4,71
Porcelana Tradicional	1310	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,66	4,72	4,64
Porcelana Tradicional	1320	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,58	4,64	4,57
Porcelana Tradicional	1330	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,49	4,55	4,50
Porcelana Tradicional	1340	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,41	4,46	4,44
Porcelana Tradicional	1350	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,33	4,38	4,37
Porcelana Tradicional	1360	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,25	4,30	4,30
Porcelana Tradicional	1370	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,17	4,21	4,24
Porcelana Tradicional	1380	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,09	4,13	4,18
Porcelana Tradicional	1390	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	4,01	4,05	4,11
Porcelana Tradicional	1400	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	3,94	3,97	4,05
Porcelana Tradicional	1410	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	3,86	3,90	3,99
Porcelana Tradicional	1420	71,85	20,68	0,55	1,6	5,06	3,79	3,82	3,93

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C₆: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema IFO1.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO1	1000	71,85	20,68	0,55	6,66	0	8,68	8,49	7,29
IFO1	1010	71,85	20,68	0,55	6,66	0	8,53	8,35	7,17
IFO1	1020	71,85	20,68	0,55	6,66	0	8,38	8,20	7,06
IFO1	1030	71,85	20,68	0,55	6,66	0	8,23	8,06	6,94
IFO1	1040	71,85	20,68	0,55	6,66	0	8,09	7,92	6,83
IFO1	1050	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,94	7,78	6,72
IFO1	1060	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,81	7,64	6,62
IFO1	1070	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,67	7,51	6,51
IFO1	1080	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,53	7,38	6,41
IFO1	1090	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,40	7,25	6,31
IFO1	1100	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,27	7,13	6,20
IFO1	1110	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,14	7,00	6,11
IFO1	1120	71,85	20,68	0,55	6,66	0	7,01	6,88	6,01
IFO1	1130	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,89	6,76	5,91
IFO1	1140	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,77	6,64	5,82
IFO1	1150	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,64	6,53	5,72
IFO1	1160	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,53	6,41	5,63
IFO1	1170	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,41	6,30	5,54
IFO1	1180	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,29	6,19	5,45
IFO1	1190	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,18	6,08	5,36
IFO1	1200	71,85	20,68	0,55	6,66	0	6,07	5,98	5,28

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - Melts	FactSage - Glasses	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO1	1210	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,96	5,87	5,19
IFO1	1220	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,85	5,77	5,11
IFO1	1230	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,74	5,67	5,02
IFO1	1240	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,63	5,57	4,94
IFO1	1250	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,53	5,47	4,86
IFO1	1260	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,43	5,37	4,78
IFO1	1270	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,33	5,28	4,70
IFO1	1280	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,23	5,18	4,62
IFO1	1290	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,13	5,09	4,55
IFO1	1300	71,85	20,68	0,55	6,66	0	5,03	5,00	4,47
IFO1	1310	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,94	4,91	4,39
IFO1	1320	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,84	4,82	4,32
IFO1	1330	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,75	4,73	4,25
IFO1	1340	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,66	4,65	4,18
IFO1	1350	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,57	4,56	4,11
IFO1	1360	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,48	4,48	4,04
IFO1	1370	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,39	4,40	3,97
IFO1	1380	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,31	4,32	3,90
IFO1	1390	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,22	4,24	3,83
IFO1	1400	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,14	4,16	3,76
IFO1	1410	71,85	20,68	0,55	6,66	0	4,05	4,08	3,70
IFO1	1420	71,85	20,68	0,55	6,66	0	3,97	4,01	3,63

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C7: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema IFO2.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO2	1000	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,85	8,15	7,06
IFO2	1010	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,72	8,01	6,96
IFO2	1020	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,59	7,87	6,86
IFO2	1030	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,46	7,73	6,76
IFO2	1040	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,33	7,59	6,67
IFO2	1050	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,20	7,46	6,57
IFO2	1060	71,85	20,68	0,55	0	6,66	7,08	7,33	6,48
IFO2	1070	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,96	7,20	6,39
IFO2	1080	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,84	7,07	6,30
IFO2	1090	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,72	6,94	6,21
IFO2	1100	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,61	6,82	6,12
IFO2	1110	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,49	6,70	6,03
IFO2	1120	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,38	6,58	5,95
IFO2	1130	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,27	6,46	5,86
IFO2	1140	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,16	6,35	5,78
IFO2	1150	71,85	20,68	0,55	0	6,66	6,06	6,23	5,70
IFO2	1160	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,95	6,12	5,62
IFO2	1170	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,85	6,01	5,54
IFO2	1180	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,75	5,90	5,46
IFO2	1190	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,65	5,79	5,38
IFO2	1200	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,55	5,69	5,30

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage	FactSage	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	- Melts Log ₁₀ [Pa.s]	- Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]
IFO2	1210	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,45	5,59	5,22
IFO2	1220	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,36	5,48	5,15
IFO2	1230	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,26	5,38	5,07
IFO2	1240	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,17	5,29	5,00
IFO2	1250	71,85	20,68	0,55	0	6,66	5,08	5,19	4,93
IFO2	1260	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,99	5,09	4,85
IFO2	1270	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,90	5,00	4,78
IFO2	1280	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,81	4,90	4,71
IFO2	1290	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,72	4,81	4,64
IFO2	1300	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,64	4,72	4,57
IFO2	1310	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,55	4,63	4,51
IFO2	1320	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,47	4,55	4,44
IFO2	1330	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,39	4,46	4,37
IFO2	1340	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,31	4,37	4,30
IFO2	1350	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,23	4,29	4,24
IFO2	1360	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,15	4,21	4,17
IFO2	1370	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,07	4,13	4,11
IFO2	1380	71,85	20,68	0,55	0	6,66	4,00	4,05	4,05
IFO2	1390	71,85	20,68	0,55	0	6,66	3,92	3,97	3,98
IFO2	1400	71,85	20,68	0,55	0	6,66	3,85	3,89	3,92
IFO2	1410	71,85	20,68	0,55	0	6,66	3,77	3,81	3,86
IFO2	1420	71,85	20,68	0,55	0	6,66	3,70	3,74	3,80

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C₈: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema IFO3.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO3	1000	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	8,27	8,37	7,39
IFO3	1010	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	8,13	8,22	7,28
IFO3	1020	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,99	8,08	7,17
IFO3	1030	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,85	7,94	7,06
IFO3	1040	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,72	7,80	6,96
IFO3	1050	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,59	7,66	6,86
IFO3	1060	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,46	7,53	6,75
IFO3	1070	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,33	7,40	6,65
IFO3	1080	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,20	7,27	6,56
IFO3	1090	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	7,08	7,14	6,46
IFO3	1100	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,95	7,01	6,36
IFO3	1110	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,83	6,89	6,27
IFO3	1120	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,71	6,77	6,18
IFO3	1130	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,60	6,65	6,08
IFO3	1140	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,48	6,54	5,99
IFO3	1150	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,37	6,42	5,90
IFO3	1160	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,26	6,31	5,82
IFO3	1170	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,15	6,20	5,73
IFO3	1180	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	6,04	6,09	5,64
IFO3	1190	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,93	5,98	5,56
IFO3	1200	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,83	5,87	5,48

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO3	1210	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,73	5,77	5,39
IFO3	1220	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,62	5,66	5,31
IFO3	1230	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,52	5,56	5,23
IFO3	1240	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,42	5,46	5,15
IFO3	1250	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,33	5,37	5,08
IFO3	1260	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,23	5,27	5,00
IFO3	1270	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,14	5,17	4,92
IFO3	1280	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	5,04	5,08	4,85
IFO3	1290	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,95	4,99	4,78
IFO3	1300	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,86	4,90	4,70
IFO3	1310	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,77	4,81	4,63
IFO3	1320	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,68	4,72	4,56
IFO3	1330	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,60	4,63	4,49
IFO3	1340	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,51	4,55	4,42
IFO3	1350	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,43	4,46	4,35
IFO3	1360	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,34	4,38	4,28
IFO3	1370	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,26	4,29	4,22
IFO3	1380	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,18	4,21	4,15
IFO3	1390	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,10	4,13	4,09
IFO3	1400	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	4,02	4,05	4,02
IFO3	1410	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	3,94	3,98	3,96
IFO3	1420	71,85	20,68	0,55	3,33	3,33	3,86	3,90	3,90

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C9: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema IFO4.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - Melts	FactSage - Glasses	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO4	1000	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	8,48	8,45	7,36
IFO4	1010	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	8,33	8,30	7,25
IFO4	1020	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	8,19	8,15	7,13
IFO4	1030	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	8,05	8,01	7,02
IFO4	1040	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,91	7,87	6,91
IFO4	1050	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,77	7,73	6,81
IFO4	1060	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,64	7,60	6,70
IFO4	1070	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,50	7,47	6,59
IFO4	1080	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,37	7,34	6,49
IFO4	1090	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,24	7,21	6,39
IFO4	1100	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	7,12	7,08	6,29
IFO4	1110	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,99	6,96	6,19
IFO4	1120	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,87	6,84	6,10
IFO4	1130	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,75	6,72	6,00
IFO4	1140	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,63	6,60	5,91
IFO4	1150	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,51	6,49	5,82
IFO4	1160	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,40	6,37	5,73
IFO4	1170	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,29	6,26	5,64
IFO4	1180	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,17	6,15	5,55
IFO4	1190	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	6,06	6,04	5,46
IFO4	1200	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,96	5,94	5,38

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage	FactSage	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	- Melts Log ₁₀ [Pa.s]	- Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]
IFO4	1210	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,85	5,83	5,29
IFO4	1220	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,74	5,73	5,21
IFO4	1230	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,64	5,63	5,13
IFO4	1240	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,54	5,53	5,05
IFO4	1250	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,44	5,43	4,97
IFO4	1260	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,34	5,33	4,89
IFO4	1270	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,24	5,24	4,81
IFO4	1280	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,14	5,14	4,73
IFO4	1290	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	5,05	5,05	4,66
IFO4	1300	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,95	4,96	4,59
IFO4	1310	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,86	4,87	4,51
IFO4	1320	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,77	4,78	4,44
IFO4	1330	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,68	4,69	4,37
IFO4	1340	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,59	4,61	4,30
IFO4	1350	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,51	4,52	4,23
IFO4	1360	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,42	4,44	4,16
IFO4	1370	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,33	4,36	4,09
IFO4	1380	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,25	4,28	4,03
IFO4	1390	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,17	4,20	3,96
IFO4	1400	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,09	4,12	3,90
IFO4	1410	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	4,01	4,04	3,83
IFO4	1420	71,85	20,68	0,55	5,00	1,66	3,93	3,96	3,77

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C₁₀: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema IFO5.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO5	1000	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	8,06	8,27	7,24
IFO5	1010	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,93	8,13	7,14
IFO5	1020	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,79	7,98	7,04
IFO5	1030	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,66	7,84	6,94
IFO5	1040	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,53	7,70	6,84
IFO5	1050	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,40	7,57	6,75
IFO5	1060	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,27	7,44	6,65
IFO5	1070	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,14	7,30	6,56
IFO5	1080	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	7,02	7,18	6,47
IFO5	1090	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,90	7,05	6,38
IFO5	1100	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,78	6,93	6,29
IFO5	1110	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,67	6,80	6,20
IFO5	1120	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,55	6,68	6,11
IFO5	1130	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,44	6,56	6,02
IFO5	1140	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,33	6,45	5,94
IFO5	1150	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,22	6,33	5,85
IFO5	1160	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,11	6,22	5,77
IFO5	1170	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	6,00	6,11	5,69
IFO5	1180	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,90	6,00	5,61
IFO5	1190	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,79	5,89	5,53
IFO5	1200	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,69	5,79	5,45

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea					FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
IFO5	1210	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,59	5,68	5,37
IFO5	1220	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,49	5,58	5,30
IFO5	1230	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,40	5,48	5,22
IFO5	1240	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,30	5,38	5,14
IFO5	1250	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,21	5,28	5,07
IFO5	1260	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,11	5,19	5,00
IFO5	1270	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	5,02	5,09	4,92
IFO5	1280	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,93	5,00	4,85
IFO5	1290	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,84	4,91	4,78
IFO5	1300	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,75	4,82	4,71
IFO5	1310	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,67	4,73	4,64
IFO5	1320	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,58	4,64	4,57
IFO5	1330	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,50	4,55	4,50
IFO5	1340	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,41	4,47	4,44
IFO5	1350	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,33	4,38	4,37
IFO5	1360	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,25	4,30	4,31
IFO5	1370	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,17	4,22	4,24
IFO5	1380	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,09	4,14	4,18
IFO5	1390	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	4,02	4,06	4,11
IFO5	1400	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	3,94	3,98	4,05
IFO5	1410	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	3,86	3,90	3,99
IFO5	1420	71,85	20,68	0,55	1,66	5,00	3,79	3,82	3,93

Nota: CaO, MgO, MnO, P₂O₅ e TiO₂ ≤ 0,1

Tabela C₁₁: Composição química da fase vítrea e valores de viscosidade - sistema de porcelana com vidro.

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea							FactSage - <i>Melts</i>	FactSage - <i>Glasses</i>	Modelo Wu
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]	Log ₁₀ [Pa.s]
Porcelana com vidro	1000	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	8,84	8,80	7,21
Porcelana com vidro	1010	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	8,65	8,61	7,10
Porcelana com vidro	1020	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	8,47	8,43	6,99
Porcelana com vidro	1030	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	8,29	8,25	6,88
Porcelana com vidro	1040	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	8,12	8,07	6,78
Porcelana com vidro	1050	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,95	7,90	6,67
Porcelana com vidro	1060	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,79	7,73	6,57
Porcelana com vidro	1070	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,63	7,56	6,47
Porcelana com vidro	1080	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,47	7,40	6,37
Porcelana com vidro	1090	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,32	7,25	6,27
Porcelana com vidro	1100	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,17	7,09	6,17
Porcelana com vidro	1110	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	7,03	6,95	6,08
Porcelana com vidro	1120	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,88	6,80	5,99
Porcelana com vidro	1130	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,75	6,66	5,89
Porcelana com vidro	1140	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,61	6,52	5,80
Porcelana com vidro	1150	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,48	6,39	5,71
Porcelana com vidro	1160	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,35	6,26	5,63
Porcelana com vidro	1170	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,22	6,13	5,54
Porcelana com vidro	1180	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	6,10	6,00	5,45
Porcelana com vidro	1190	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,98	5,88	5,37
Porcelana com vidro	1200	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,86	5,76	5,29

(continua)

Sistema	Temperatura [°C]	Composição química da fase vítrea							FactSage -	FactSage -	Modelo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Melts Log ₁₀ [Pa.s]	Glasses Log ₁₀ [Pa.s]	Wu Log ₁₀ [Pa.s]
Porcelana com vidro	1210	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,75	5,64	5,20
Porcelana com vidro	1220	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,63	5,53	5,12
Porcelana com vidro	1230	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,52	5,42	5,04
Porcelana com vidro	1240	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,41	5,31	4,97
Porcelana com vidro	1250	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,31	5,20	4,89
Porcelana com vidro	1260	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,20	5,10	4,81
Porcelana com vidro	1270	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,10	5,00	4,74
Porcelana com vidro	1280	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	5,00	4,90	4,66
Porcelana com vidro	1290	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,90	4,80	4,59
Porcelana com vidro	1300	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,81	4,70	4,52
Porcelana com vidro	1310	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,71	4,61	4,45
Porcelana com vidro	1320	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,62	4,52	4,37
Porcelana com vidro	1330	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,53	4,43	4,31
Porcelana com vidro	1340	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,44	4,34	4,24
Porcelana com vidro	1350	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,35	4,25	4,17
Porcelana com vidro	1360	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,26	4,16	4,10
Porcelana com vidro	1370	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,18	4,08	4,04
Porcelana com vidro	1380	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,09	4,00	3,97
Porcelana com vidro	1390	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	4,01	3,92	3,91
Porcelana com vidro	1400	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	3,93	3,84	3,84
Porcelana com vidro	1410	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	3,85	3,76	3,78
Porcelana com vidro	1420	72,64	16,71	2,32	0,83	0,65	5,08	1,55	3,77	3,68	3,72

Nota: MnO e TiO₂ ≤ 0,1