

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

TAYNÁ CUNHA SOUZA

**ESTUDO DE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDENTES ALTERNATIVAS AO FELDSPATO
NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS**

Poços de Caldas/MG

2020

TAYNÁ CUNHA SOUZA

**ESTUDO DE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDENTES ALTERNATIVAS AO FELDSPATO
NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof.^a Dr.^a Carolina Del Roveri.

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Souza, Tayná Cunha.
S729e Estudo de matérias-primas fundentes alternativas ao feldspato na
fabricação de produtos cerâmicos / Tayná Cunha Souza. --
Poços de Caldas/MG, 2020.
187 f. –

Orientador(a): Carolina Del Roveri.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Matérias-primas. 2. Nefelina sienito. 3. Materiais cerâmicos. 4.
Processos de fabricação. 5. Feldspato. I. Del Roveri, Carolina. II.
Título.

CDD – 620.11

TAYNÁ CUNHA SOUZA**“ESTUDO DE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDENTES ALTERNATIVAS AO FELDSPATO NA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS CERÂMICOS”**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e aplicação de Materiais.

Aprovada em: 15 de maio de 2020.

Profa. Dra. Carolina Del Roveri
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Ana Candida de Almeida Prado
Instituição: Universidade Federal do Cariri

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Carolina Del Roveri, Professor do Magistério Superior**, em 15/05/2020, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Candida de Almeida Prado, Usuário Externo**, em 15/05/2020, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior**, em 15/05/2020, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0300560** e o código CRC **EDA70774**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelas graças concedidas e pela força que me manteve firme em busca da realização deste sonho.

A meus pais, João Luiz e Luciane, por todo apoio, incentivo, paciência e ensinamentos passados, não só ao longo do período de realização do mestrado, mas ao longo de toda a vida, os quais me fizeram ser quem sou hoje.

Ao meu namorado, Ivens, pelo apoio, pela compreensão, pela paciência, pelas palavras de conforto durante os momentos difíceis e pelo incentivo.

À UNIFAL-MG pela oportunidade e pela estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Carolina Del Roveri, pela disposição e disponibilidade, pelos ensinamentos e conselhos, pela confiança, pela paciência e compreensão e por não ter medido esforços no auxílio do desenvolvimento do trabalho.

Aos membros da banca de qualificação, Prof^s. Dr^s. Sylma Carvalho Maestrelli e Fabiano Cabanãs Navarro, pela disponibilidade, pelas correções e sugestões apresentadas, que tanto contribuíram para a conclusão do trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de Ciência das Engenharias, Multiusuários e de Ciência e Engenharia de Materiais da UNIFAL-MG pelo auxílio por diversas vezes ao longo da realização da parte experimental.

À Mineração Mercedes Ltda. e à Mineração Curimbaba Ltda. pela parceria e disponibilização das amostras de rocha empregues no trabalho.

Ao Prof. Dr. Gaël Yves Poirier pela disponibilização do forno utilizado na sinterização das peças.

À UNESP, *campus* Rio Claro, em especial, ao setor de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, do Laboratório de Geoquímica (LABOGEO), do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) e a seus técnicos pela disponibilização dos equipamentos e realização das análises essenciais ao desenvolvimento do trabalho.

Por fim, agradeço a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento e a conclusão desse trabalho, bem como para meu aperfeiçoamento pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O Brasil é um dos principais produtores e consumidores mundiais de revestimentos cerâmicos. Dentre os revestimentos cerâmicos, os porcelanatos vêm ganhando destaque devido às suas características técnicas e estéticas. No entanto, seu preço de comércio é um dos fatores limitantes à sua escolha e utilização. Este preço está relacionado aos custos de produção, dos quais destaca-se o custo das matérias-primas e, dentre estas, os feldspatos, principal matéria-prima fundente empregada na formulação de porcelanatos, apresentam maiores valores. No Brasil, tal mineral é obtido principalmente de reservas pegmatíticas localizadas na região Nordeste e no Norte de Minas Gerais. Entretanto, a maioria das empresas do segmento cerâmico está localizada nas regiões sul e sudeste do país (especialmente nos estados de São Paulo e Santa Catarina), resultando em um elevado gasto com frete, o qual reflete nos custos finais do produto. Dessa forma, esta pesquisa visou o estudo de matérias-primas fundentes alternativas e de localização próxima ao polo de produção cerâmica que possibilitem a fabricação de produtos que atendam aos parâmetros especificados na norma ABNT NBR-15463:2013 e com relativa redução dos custos finais. Para tanto, utilizou-se amostras de rochas potássicas (nefelina sienitos) provenientes de pilhas de resíduos de minerações das regiões de Caldas (Rocha C.) e Poços de Caldas/MG (Rocha P.C.), bem como matérias-primas beneficiadas e comerciais (K-feldspato e Nefelina sienito), no preparo de 7 formulações (F1 – 100% K-Feldspato; F2 – 75% K-Feldspato e 25% Rocha C.; F3 – 50% K-Feldspato e 50% Rocha C.; F4 – 25% K-Feldspato e 75% Rocha C.; F5 – 100% Rocha C.; F6 – 100% Rocha P.C. e F7 – 100% Nefelina sienito padrão), visando a obtenção de porcelanatos. Corpos de prova preparados com essas formulações foram submetidos a queimas em temperaturas variáveis (1100°C a 1320°C) e, posteriormente, caracterizados quanto às suas propriedades cerâmicas. Os resultados demonstraram que a Rocha C. apresenta alto caráter fundente, possibilitando a obtenção de produtos que atendam aos parâmetros normativos com significativa redução da temperatura de queima a até 1180°C. A Rocha P.C., embora tenha apresentado alto caráter fundente, não se mostrou viável à produção de porcelanatos comerciais, para a formulação adotada, devido à necessidade de uso de temperatura de sinterização superior à comumente empregada na produção de porcelanatos (1300°C) implicando no aumento dos gastos energéticos. Já a Nefelina sienito beneficiada possibilitou a obtenção dos produtos a partir de queimas a 1240°C, com características próximas aos porcelanatos comerciais e coloração mais clara, quando comparada às demais matérias-primas alternativas avaliadas.

Palavras-chave: Matérias-primas. Nefelina sienito. Porcelanatos. Fundentes.

ABSTRACT

Brazil is one of the world's leading producers and consumers of ceramic tiles. Among ceramic tiles, porcelain tiles are gaining prominence due to their technical and aesthetic characteristics. However, its trade price is one of the limiting factors to its choice and use. This price is related to production costs, of which the cost of raw materials stands out and, among these, feldspars, the main melting raw material used in the formulation of porcelain tiles, have higher values. In Brazil, this mineral is obtained mainly from pegmatitic reserves located in the Northeast and in the North of Minas Gerais. However, most companies in the ceramic segment are located in the south and southeast regions of the country (especially in the states of São Paulo and Santa Catarina), resulting in high freight costs, which reflects in the final product costs. Thus, this research aimed at the study of alternative melting raw materials and located close to the ceramic production pole that enable the manufacture of products that meet the parameters specified in the ABNT NBR-15463: 2013 standard and with a relative reduction in final costs. For this purpose, samples of potassic rocks (nepheline syenites) from mining waste piles in the regions of Caldas (Rocha C.) and Poços de Caldas/MG (Rocha P.C.) were used, as well as processed and commercial raw materials (K-feldspar and Nepheline syenite), in the preparation of 7 formulations (F1 - 100% K-Feldspar; F2 - 75% K-Feldspar and 25% Rocha C.; F3 - 50% K-Feldspar and 50% Rocha C.; F4 - 25% K-Feldspar and 75% Rocha C.; F5 - 100% Rocha C.; F6 - 100% Rocha P.C. and F7 - 100% Nepheline syenite standard), in order to obtain porcelain tiles. Specimens prepared with these formulations were subjected to firing at variable temperatures (1100°C to 1320°C) and, subsequently, characterized for their ceramic properties. The results showed that Rocha C. has a high melting character, making it possible to obtain products that meet the normative parameters with a significant reduction in the firing temperature up to 1180°C. Rocha PC, although having a high melting character, was not shown to be viable for the production of commercial porcelain tiles, for the adopted formulation, due to the need to use a sintering temperature higher than that commonly used in the production of porcelain tiles (1300°C), implying in the increased energy expenditure. The benefited Nepheline syenite made it possible to obtain the products from fires at 1240°C, with characteristics similar to commercial porcelain tiles and lighter coloration, when compared to the other alternative raw materials evaluated.

Keywords: Raw material. Nepheline syenite. Porcelain tiles. Fluxes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Principais províncias pegmatíticas brasileiras.....	21
Figura 2 -	Representação do processo de fabricação de porcelanatos.....	34
Figura 3 -	Diagrama representativo da série e nomenclatura dos feldspatos.....	42
Figura 4 -	Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo.....	44
Figura 5 -	Diagrama ternário (caulinita, feldspato e quartzo) para formulação de produtos cerâmicos.....	50
Figura 6 -	Mecanismos de cominuição de partículas de materiais cerâmicos.....	51
Figura 7 -	Imagem esquemática de um moinho de bolas de três câmaras.....	53
Figura 8 -	Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas para diferentes valores de aceleração centrífuga.....	54
Figura 9 -	Moinhos industriais utilizados para a preparação de massas por via seca.....	55
Figura 10 -	Representação de um atomizador spray dryer.....	56
Figura 11 -	Nucleação e crescimento de grânulos.....	56
Figura 12 -	Granulador vertical.....	58
Figura 13 -	Mecanismos de compactação de materiais granulares.....	60
Figura 14 -	Distribuição da densidade em um molde cilíndrico sob condições variáveis de prensagem.....	61
Figura 15 -	Estágios do processo de secagem em uma seção transversal à superfície.....	64
Figura 16 -	Expansão térmica de esmaltes conforme variação do coeficiente linear (α).....	67
Figura 17 -	Defeitos gerados durante as etapas de pré-aquecimento e queima....	72
Figura 18 -	Diagrama de evolução de fases de uma massa de porcelanato em função da temperatura.....	74
Figura 19 -	Diagrama ternário da composição da fase de placas porcelanato.....	75
Figura 20 -	Diagrama para o sistema alumínia-sílica.....	76
Figura 21 -	Imagens de MEV de região com mulita primária e secundária.....	77
Figura 22 -	Remoção da camada superficial e surgimento de poros abertos na superfície após etapa de polimento.....	79
Figura 23 -	Mapa geológico e de zonas do Maciço Sienítico da Pedra Branca.....	83

Figura 24 -	Mapa geológico e estrutural do Maciço Alcalino de Poços de Caldas..	84
Figura 25 -	Área de deposição de resíduos da Mineração Mercedes Ltda.....	88
Figura 26 -	Posicionamento e forma da amostra, antes e após a queima, para o ensaio de piroplasticidade.....	93
Figura 27 -	Disposição e forma das placas cerâmicas após ensaio de piroplasticidade.....	93
Figura 28 -	Fluxograma de metodologia experimental.....	95
Figura 29 -	Imagens de satélite da Mineração Mercedes Ltda. e demarcação da área de coleta das amostras.....	97
Figura 30 -	Pilha longitudinal para amostragem.....	98
Figura 31 -	Fragmentos serrados da amostra de mão.....	101
Figura 32 -	Disposição das placas cerâmicas durante execução do ensaio.....	106
Figura 33 -	Imagem em nicóis cruzados de cristal de quartzo (qtz) associado a aegirina-augita (a-a) e feldspatos.....	113
Figura 34 -	Cristal de nefelina (nf) associado a feldspatos alterados.....	114
Figura 35 -	Aegerina-augita intrusiva em feldspato e com intrusões de minerais opacos (op).....	114
Figura 36 -	Lamelas de hornblenda (hb) associados a cristais de aegerina-augita e feldspato.....	115
Figura 37 -	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura.....	116
Figura 38 -	Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura.....	118
Figura 39 -	Peças sinterizadas referentes às formulações preliminares.....	167
Figura 40 -	Peças com extremidades lascadas em função da baixa compactação.....	167
Figura 41 -	Defeitos de planaridade (empenamento) observados em peças preliminares queimadas a 1180°C.....	168
Figura 42 -	Peças sinterizadas referentes às formulações secundárias.....	169
Figura 43 -	Defeitos de planaridade (empenamento) observados em peças peças primárias queimadas a 1180°C.....	170
Figura 44 -	Variações de tonalidade e deformabilidade em consequência à disposição no interior do forno (FS3).....	171
Figura 45 -	Peças sinterizadas referentes às formulações terciárias.....	172
Figura 46 -	Defeitos presentes em peças de formulações terciárias.....	173

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Principais produtores de revestimentos cerâmicos entre 2014 e 2018.....	24
Gráfico 2 - Principais consumidores de revestimentos cerâmicos entre 2014 e 2018.....	24
Gráfico 3 - Produção de revestimentos cerâmicos por tipologia entre 2014 e 2018.....	30
Gráfico 4 - Participação das tipologias de revestimentos cerâmicos na produção brasileira no ano de 2018.....	30
Gráfico 5 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulações preliminares.....	122
Gráfico 6 - Massa específica pós-queima (g/cm^3) para formulações preliminares.....	123
Gráfico 7 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulações secundárias.....	124
Gráfico 8 - Massa específica pós-queima (g/cm^3) para formulações secundárias.....	124
Gráfico 9 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulações terciárias..	126
Gráfico 10 - Massa específica pós-queima (g/cm^3) para formulações terciárias..	126
Gráfico 11 - Massa específica aparente (g/cm^3) para formulações preliminares.....	129
Gráfico 12 - Massa específica aparente (g/cm^3) para formulações secundárias.....	130
Gráfico 13 - Massa específica aparente (g/cm^3) para formulações terciárias.....	131
Gráfico 14 - Retração linear de queima para formulações preliminares.....	133
Gráfico 15 - Retração linear de queima para formulações secundárias.....	134
Gráfico 16 - Retração linear de queima para formulações terciárias.....	135
Gráfico 17 - Absorção de água para formulações preliminares.....	138
Gráfico 18 - Absorção de água para formulações secundárias.....	139
Gráfico 19 - Absorção de água para formulações terciárias.....	140
Gráfico 20 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações preliminares.....	143

Gráfico 21 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações secundárias.....	144
Gráfico 22 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações terciárias.....	145
Gráfico 23 - Curva de gresificação para formulação FP1.....	146
Gráfico 24 - Curva de gresificação para formulação FS1.....	147
Gráfico 25 - Curva de gresificação para formulação FT1.....	148
Gráfico 26 - Curva de gresificação para formulação FP2.....	148
Gráfico 27 - Curva de gresificação para formulação FS2.....	149
Gráfico 28 - Curva de gresificação para formulação FT2.....	150
Gráfico 29 - Curva de gresificação para formulação FP3.....	151
Gráfico 30 - Curva de gresificação para formulação FS3.....	152
Gráfico 31 - Curva de gresificação para formulação FT3.....	153
Gráfico 32 - Curva de gresificação para formulação FP4.....	154
Gráfico 33 - Curva de gresificação para formulação FS4.....	155
Gráfico 34 - Curva de gresificação para formulação FT4.....	156
Gráfico 35 - Curva de gresificação para formulação FP5.....	157
Gráfico 36 - Curva de gresificação para formulação FS5.....	158
Gráfico 37 - Curva de gresificação para formulação FT5.....	160
Gráfico 38 - Curva de gresificação para formulação FP6.....	161
Gráfico 39 - Curva de gresificação para formulação FS6.....	162
Gráfico 40 - Curva de gresificação para formulação FT6.....	163
Gráfico 41 - Curva de gresificação para formulação FP7.....	164
Gráfico 42 - Curva de gresificação para formulação FS7.....	165
Gráfico 43 - Curva de gresificação para formulação FT7.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação das placas cerâmicas de revestimento conforme norma ABNT NBR 13816:1997.....	23
Tabela 2 -	Características dos porcelanatos e valores mínimos segundo a norma ABNT NBR-15643:2013.....	26
Tabela 3 -	Custo médio, mensal e anual, de produção de porcelanato na Cerâmica Alpha (SC).....	32
Tabela 4 -	Evolução das composições de massas para produção de porcelanatos.....	49
Tabela 5 -	Análise química de massas cerâmicas para produção de porcelanatos.....	49
Tabela 6 -	Famílias de corantes e compatibilidade com esmaltes.....	68
Tabela 7 -	Matérias-primas utilizadas para formulações avaliadas.....	96
Tabela 8 -	Composições, conforme matérias-primas, das formulações.....	103
Tabela 9 -	Composição química das matérias-primas utilizadas (% em massa).....	108
Tabela 10 -	Composições químicas referentes às formulações.....	110
Tabela 11 -	Principais fases cristalinas presentes nas matérias-primas.....	112
Tabela 12 -	EDS dos pontos em destaque na Figura 37.....	117
Tabela 13 -	EDS dos pontos em destaque na Figura 38.....	119
Tabela 14 -	Massa específica (g/cm ³) pré e pós-queima.....	121
Tabela 15 -	Massa específica aparente (g/cm ³) referente às formulações testadas.....	128
Tabela 16 -	Retração linear de queima (%) referente às formulações testadas.....	132
Tabela 17 -	Valores médios de absorção de água referente às formulações testadas.....	137
Tabela 18 -	Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações testadas.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de Água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
ANM	Agência Nacional de Mineração
<i>b</i>	Largura do corpo de prova na ruptura após o ensaio
CMC	Carboximetilcelulose
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CP	Corpo de prova
DPM	Departamento de Petrologia e Metalogenia
<i>e_{min}</i>	Espessura mínima do corpo de prova
<i>F</i>	Força de ruptura
FP1	Formulação Primária 1
FP2	Formulação Primária 2
FP3	Formulação Primária 3
FP4	Formulação Primária 4
FP5	Formulação Primária 5
FP6	Formulação Primária 6
FP7	Formulação Primária 7
FS1	Formulação Secundária 1
FS2	Formulação Secundária 2
FS3	Formulação Secundária 3
FS4	Formulação Secundária 4
FS5	Formulação Secundária 5
FS6	Formulação Secundária 6
FS7	Formulação Secundária 7
FT1	Formulação Terciária 1
FT2	Formulação Terciária 2
FT3	Formulação Terciária 3
FT4	Formulação Terciária 4
FT5	Formulação Terciária 5

FT6	Formulação Terciária 6
FT7	Formulação Terciária 7
IGCE	Instituto de Geociências e Ciências Exatas
INDI	Agência de Promoção de Investimentos e Comércio Exterior de Minas Gerais
IP	Índice de Piroplasticidade
ISO	Organização Internacional de Normalização
h	Espessura do corpo de prova
L	Distância entre as barras de apoio
L_0	Comprimento Pré-Queima
L_1	Comprimento Pós-Queima
LABOGEO	Laboratório de Geoquímica
MAPC	Maciço Alcalino de Poços de Caldas
ME	Massa Específica
MEA	Massa Específica Aparente
MRF	Módulo de Resistência a Flexão
MSPB	Maciço Sienítico da Pedra Branca
m_i	Massa Submersa
m_s	Massa Seca
m_u	Massa Úmida
NBR	Norma Brasileira
PA	Porosidade Aparente
RL	Retração Linear de Queima
RMF	Resistência Mecânica a Flexão
Rocha C.	Rocha de Caldas
Rocha P.C.	Rocha de Poços de Caldas
S	Flecha da curvatura
SLS	Sienito Laminado Supersaturado em Sílica
SLSI	Sienito Laminado Saturado a Insaturado em Sílica
SSE	Sienito Supersaturado em Sílica Externo
SSI	Sienito Supersaturado em Sílica Interno
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	JUSTIFICATIVA.....	20
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
4.1	CERÂMICAS DE REVESTIMENTO.....	22
4.2	GRÊS PORCELANATO.....	25
4.2.1	Histórico e produção.....	28
4.2.2	Tipologia.....	32
4.2.3	Processo de fabricação.....	33
4.2.3.1	<i>Matérias-primas.....</i>	34
4.2.3.1.1	Argilas.....	38
4.2.3.1.2	Caulim.....	39
4.2.3.1.3	Feldspato.....	40
4.2.3.1.4	Quartzo.....	43
4.2.3.1.5	Matérias-primas complementares.....	45
4.2.3.2	<i>Formulação e dosagem.....</i>	47
4.2.3.3	<i>Moagem.....</i>	51
4.2.3.4	<i>Atomização ou granulação.....</i>	55
4.2.3.5	<i>Conformação.....</i>	58
4.2.3.6	<i>Secagem.....</i>	63
4.2.3.7	<i>Esmaltação.....</i>	65
4.2.3.8	<i>Queima.....</i>	68
4.2.3.8.1	Reações de queima.....	73
4.2.3.8.1.1	Formação de mulita.....	75
4.2.3.8.1.2	Formação de fase vítrea.....	77
4.2.3.9	<i>Retífica e polimento.....</i>	78
4.3	ROCHAS POTÁSSICAS NA PRODUÇÃO DE PORCELANATOS.....	79
4.3.1	Maciço Sienítico da Pedra Branca (MSPB) e Maciço Alcalino de Poços de Caldas (MAPC).....	81

4.3.2	Nefelina sienito.....	85
4.4	MINERAÇÃO E IMPACTOS AMBIENTAIS.....	86
4.5	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	88
4.5.1	Composição química e mineralógica.....	88
4.5.2	Massa específica (ME).....	89
4.5.3	Absorção de água (AA).....	89
4.5.4	Massa específica aparente (MEA).....	90
4.5.5	Porosidade aparente (PA).....	90
4.5.6	Retração linear de queima (RL).....	91
4.5.7	Curva de gresificação.....	91
4.5.8	Resistência mecânica a flexão (RMF).....	92
4.5.9	Ensaio de piroplasticidade.....	92
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	95
5.1	SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS.....	96
5.2	COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	97
5.3	ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS...98	
5.3.1	Fluorescência de raios X.....	99
5.3.2	Difração de raios X.....	99
5.3.3	Microscopia óptica petrográfica.....	100
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	100
5.4	FORMULAÇÃO E DOSAGEM.....	101
5.5	PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	104
5.6	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	105
5.6.1	Massa específica (ME).....	105
5.6.2	Absorção de água (AA).....	105
5.6.3	Massa específica aparente (MEA).....	106
5.6.4	Porosidade aparente (PA).....	107
5.6.5	Retração linear de queima (RL).....	107
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	108
6.1	ANÁLISE QUÍMICA.....	108

6.2	ANÁLISE MINERALÓGICA.....	111
6.2.1	Difração de raios X.....	111
6.2.2	Microscopia óptica petrográfica.....	113
6.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	116
6.3	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	119
6.3.1	Massa específica (ME).....	119
6.3.2	Massa específica aparente (MEA).....	127
6.3.3	Retração linear de queima (RL).....	131
6.3.4	Absorção de água (AA).....	136
6.3.5	Porosidade aparente (PA).....	141
6.3.6	Curvas de gresificação.....	145
6.3.6.1	Formulação 100% “K-feldspato” (FP1, FS1 e FT1).....	145
6.3.6.2	Formulação 75% “K-feldspato” e 25% “Rocha C.” (FP2, FS2 e FT2). 148	
6.3.6.3	Formulação 50% “K-feldspato” e 50% “Rocha C.” (FP3, FS3 e FT3). 151	
6.3.6.4	Formulação 25% “K-feldspato” e 75% “Rocha C.” (FP4, FS4 e FT4). 153	
6.3.6.5	Formulação 100% “Rocha C.” (FP5, FS5 e FT5).....	156
6.3.6.6	Formulação 100% “Rocha P.C.” (FP6, FS6 e FT6).....	160
6.3.6.7	Formulação 100% “Nefelina sienito” (FP7, FS7 e FT7).....	163
6.3.7	Análise visual.....	166
6.3.7.1	Formulações preliminares.....	166
6.3.7.2	Formulações secundárias.....	169
6.3.7.3	Formulações terciárias.....	171
7	CONCLUSÕES.....	174
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	176
	REFERÊNCIAS.....	179

1 INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira tem grande importância na geração de recursos financeiros para o país e engloba as áreas de cerâmicas estruturais, de revestimentos, de materiais refratários, de louças sanitárias e de mesa, de vidros e de cimentos. Dentre estas, as cerâmicas de revestimentos apresentam destaque na produção e consumo brasileiro.

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e congêneres (2017) o Brasil é o terceiro maior produtor mundial de revestimentos, tendo apresentado em 2017 uma produção de cerca de 790 milhões de m². O Brasil é, também, o terceiro maior consumidor mundial de cerâmicas de revestimento, com um consumo de 685 milhões de m², ficando atrás somente da China e da Índia.

As cerâmicas de revestimento incluem os porcelanatos, os pisos, os azulejos e fachadas e, dentre esses, os porcelanatos, os quais, segundo a ABNT NBR-15463:2013, são “placas cerâmicas de baixa porosidade e elevado desempenho técnico”, vêm apresentando crescimento de produção e consumo ao longo dos anos.

O aumento na produção e consumo dos porcelanatos está diretamente relacionado às melhorias nos processos de fabricação, as quais possibilitaram o aperfeiçoamento de suas características técnicas e estéticas, permitindo, assim, ampla aplicação no setor de construção civil. Em contrapartida, o custo de comércio de tais produtos é um parâmetro limitante ao crescimento do consumo.

No caso dos porcelanatos, seu custo de comércio está ligado ao custo de produção, o qual pode ser dividido entre custos diretos (matéria-prima, combustível e embalagem) e indiretos (mão-de-obra, energia elétrica, despesas de manutenção, tela serigráfica, embalagem acessória e outros). Os custos diretos representam a maior porção dos custos totais e, dentre estes, os referentes às matérias-primas, correspondem a até 60% (RABELO, 2012).

As matérias-primas necessárias para a produção de porcelanatos são divididas entre plásticas e não plásticas, sendo as plásticas responsáveis, basicamente, pelas características das peças a verde e as não plásticas pelas características dos produtos finais (MORAES, 2007).

Dentre as matérias-primas não plásticas, tem-se os fundentes, os quais têm como função principal promover a fusão da massa em temperaturas mais baixas. Os

principais fundentes utilizados na indústria cerâmica são os feldspatos, os quais são minerais aluminossilicatos, geralmente, de potássio, sódio, cálcio e bário (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

No Brasil, os feldspatos utilizados na indústria cerâmica são lavrados, principalmente, de reservas pegmatíticas localizadas na região Nordeste e no Norte mineiro, devido à sua melhor qualidade (BARBATO; OGASAWARA; SAMPAIO, 2008). Em contrapartida, as indústrias de revestimento brasileiras estão localizadas, em suma maioria, nos estados de Santa Catarina e São Paulo (PRADO; BRESSIANI, 2013).

Os feldspatos representam as matérias-primas de maior custo na fabricação de porcelanatos o que se deve em parte à distância entre sua produção e o polo de produção cerâmica, gerando alto custo atrelado ao frete da matéria-prima, refletindo então no valor final do produto.

A fim de reduzir este custo, a busca por matérias-primas alternativas ao feldspato, cuja localização é próxima às indústrias cerâmicas, vem se tornando constante.

Uma alternativa para essa substituição são as rochas potássicas, especialmente os nefelina sienitos, presentes na região de Poços de Caldas e Caldas, MG. Tais rochas apresentam composição química semelhante aos feldspatos e estão disponíveis em uma região de localização relativamente mais próxima aos polos produtores de materiais cerâmicos e com maior malha rodoviária, o que permite melhor acesso e escoamento da produção da matéria-prima.

Os nefelina sienitos da região de Poços de Caldas e Caldas são comumente utilizados como rochas ornamentais e sua extração gera resíduos que são descartados, sob a forma de pilhas, no meio ambiente, gerando assim, grande impacto ambiental.

Dessa forma, o uso de tais rochas, provenientes dos resíduos de minerações, possibilitaria tanto a redução dos custos de produção dos materiais cerâmicos, quanto a redução dos custos com descarte para as minerações e dos impactos ambientais, com possibilidade de geração de um subproduto com valor comercial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar e avaliar as características de revestimentos cerâmicos (em especial, porcelanatos) fabricados com uso de matérias-primas alternativas, provenientes de resíduos de mineração, em substituição ao feldspato e compará-los com padrões.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de alcançar o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar química e mineralogicamente as matérias-primas alternativas propostas;
- b) Propor formulações utilizando matérias-primas alternativas (Rocha C., Rocha P.C. e Nefelina sienito) em substituição parcial e total ao feldspato;
- c) Analisar a influência das variáveis de processamento na produção de porcelanatos;
- d) Avaliar as características técnicas (massa específica seca, massa específica aparente, retração linear de queima, absorção de água e porosidade aparente) e estéticas dos produtos obtidos;
- e) Comparar as características dos produtos fabricados às especificações da norma ABNT NBR-15463:2013.

3 JUSTIFICATIVA

O uso do porcelanato como revestimento na construção civil vem aumentando significativamente. No entanto, um dos fatores que influenciam em sua aplicação é o seu valor comercial, o qual está relacionado às suas características técnicas e estéticas e aos custos de produção. Dentre estes custos, os referentes à mineração, ao beneficiamento e ao transporte dos feldspatos, representam a maior porção, uma vez que tais minerais são fundamentais como matéria-prima na formulação de massas cerâmicas para produção de porcelanatos.

Segundo dados da Agência Nacional de Mineração - ANM (antigo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM), em 2015, o Brasil produziu 524873t de feldspatos, sendo o estado de Minas Gerais responsável por 42,0% da produção bruta, seguido por Paraná (41,1%), Santa Catarina (6,8%), Paraíba (3,9%), Bahia (3,1%), Rio Grande do Norte (2,6%), São Paulo (0,3%) e Ceará (0,2%) (PEREIRA JÚNIOR, 2016).

Os feldspatos brasileiros, para produção de porcelanatos, são lavrados principalmente de reservas de pegmatitos. A Figura 1 representa as principais províncias pegmatíticas brasileiras, as quais são subdivididas entre as províncias nordestina, ocidental e meridional. Dentre estas, as províncias nordestina e ocidental formam as principais fontes da matéria-prima utilizada na produção de porcelanatos devido às suas características físicas e químicas. Além disso, por apresentarem maior qualidade, há a preferência pelos feldspatos produzidos nas regiões norte de Minas Gerais e nordeste brasileira (COELHO, 2009).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2016), as indústrias dos segmentos cerâmicos estão concentradas principalmente nas regiões sul e sudeste, especificamente nos estados de São Paulo e Santa Catarina. A distância entre a área de produção da matéria-prima e a área consumidora eleva os custos de produção dos porcelanatos devido aos gastos com frete, o que faz com que se busque por matérias-primas alternativas com potencial substituição ao feldspato e que possibilitem a minimização dos custos.

Figura 1 - Principais províncias pegmatíticas brasileiras



Fonte: PAIVA (1946) apud SOUZA (1999, p. 64).

Dessa forma, a alternativa proposta no trabalho foi a substituição do feldspato por rochas potássicas presentes na região de Caldas e Poços de Caldas, no sul de Minas Gerais, as quais apresentam composição química semelhante à dos feldspatos e estão disponíveis em uma região de maior proximidade e de fácil acesso aos polos produtores de materiais cerâmicos.

As rochas utilizadas são provenientes de pilhas de descarte de resíduos de mineradoras da região. Portanto, sua utilização na produção dos revestimentos cerâmicos teria como vantagens complementares a redução de impactos ambientais, a redução nos custos relacionados ao descarte para as mineradoras e a geração de novas receitas os empreendimentos.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 CERÂMICAS DE REVESTIMENTO

Segundo Barsoum (2003) “materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos por ao menos um elemento metálico e um não metálico, ou dois não metais”. Suas propriedades estão diretamente ligadas à natureza química de seus constituintes, ao seu caráter cristalino ou amorfo e às transformações resultantes de seu processamento (REED, 1995).

De forma geral, os materiais cerâmicos passam por um processamento semelhante para sua fabricação, o qual inclui a preparação de matérias-primas, a conformação, o tratamento térmico e o acabamento, podendo o acabamento ser aplicado ou não (MELO, 2006).

Em se tratando de classificação, as cerâmicas podem ser divididas em cerâmicas “tradicionais”, as quais utilizam matérias-primas naturais ou pouco beneficiadas (com pureza variável) e processamento tradicional, e “avançadas” ou de alta tecnologia, as quais são produzidas a partir de matérias-primas sintéticas ou beneficiadas, com alto grau de pureza (geralmente > 98%) e processamento especial (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Dentre as cerâmicas “tradicionais” estão as de aplicação doméstica ou na construção civil, cujas propriedades mais importantes são as mecânicas e as estéticas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Estas incluem os revestimentos cerâmicos, os quais, segundo a norma ABNT NBR-13816:1997 é um “conjunto formado pelas placas cerâmicas, pela argamassa de assentamento e pelo rejunte” (ABNT, 1997).

Placas cerâmica de revestimento são definidas de acordo com a ABNT NBR-13816:1997 como sendo um “material composto de argila e outras matérias-primas inorgânicas geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes” e podem ser classificadas de acordo com o método de conformação empregado em sua fabricação e sua absorção de água conforme a Tabela 1 (ABNT,1997).

Tabela 1 - Classificação das placas cerâmicas de revestimento conforme norma ABNT NBR 13816:1997

CONFORMAÇÃO	ABSORÇÃO DE ÁGUA			
	Grupo I AA < 3%	Grupo II 3% < AA < 6%	Grupo IIb 6% < AA < 10%	Grupo II AA < 10%
A Extrusão	AI	Alla ₁	Allb ₁	AIII
		Alla ₂	Allb ₂	
B Prensagem	Bla AA < 0,5%	BIIa	BIIb	BIII
	BIIb 0,5% < AA < 3%			
C Outros métodos	CI	CIIa	CIIb	CIII

Fonte: Adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997).

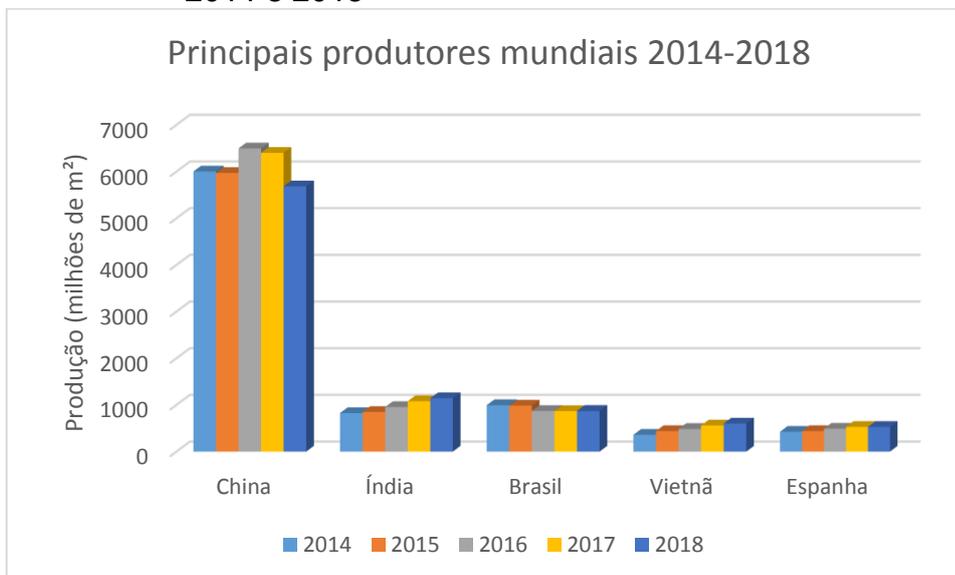
Os revestimentos cerâmicos podem ser classificados também, conforme sua superfície (esmaltados ou não), seu tipo de tratamento térmico (biqueima ou monoqueima) e suas características de absorção (porcelanato, grês, semi-grês, semi-poroso e poroso (MENEGAZZO, 2001).

Devido às suas propriedades mecânicas, suas características estéticas, sua praticidade e sua relação custo/benefício os revestimentos cerâmicos são amplamente utilizados em residências (cozinhas, banheiros, salas, fachadas, jardins, piscinas), hospitais e indústrias (instalações assépticas ou fáceis de limpar) e em áreas de alto tráfego (aeroportos, estações rodoviárias e ferroviárias, shopping centers) (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A ampla empregabilidade dos revestimentos cerâmicos contribui para o crescimento de sua produção e consumo em panorama mundial.

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres (2020) os principais produtores de revestimentos cerâmicos durante o ano de 2018 foram a China (5683 milhões de m²), a Índia (1145 milhões de m²), o Brasil (872 milhões de m²), o Vietnã (602 milhões de m²) e a Espanha (530 milhões de m²) (Gráfico 1). Durante o mesmo período, os principais consumidores foram a China (4840 milhões de m²), a Índia (750 milhões de m²), o Brasil (769 milhões de m²), o Vietnã (542 milhões de m²) e a Indonésia (450 milhões de m²) (Gráfico 2).

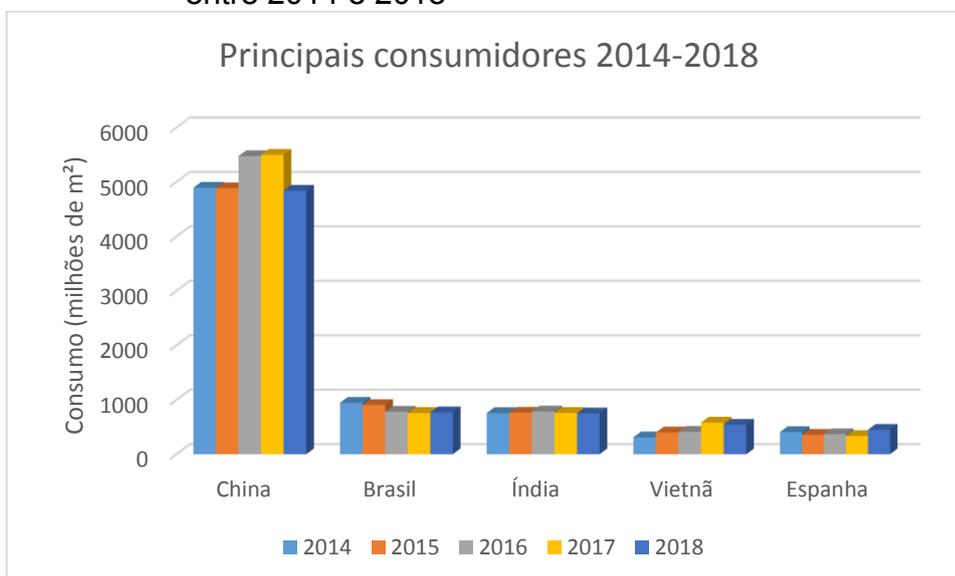
Gráfico 1 - Principais produtores de revestimentos cerâmicos entre 2014 e 2018



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota: Dados da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (2020).

Gráfico 2 - Principais consumidores de revestimentos cerâmicos entre 2014 e 2018



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota: Dados da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (2020).

No Brasil, a indústria de revestimento contempla cerca de 100 indústrias, as

quais estão localizadas em 18 estados. No entanto, 80% destas indústrias estão localizadas nos estados de Santa Catarina e São Paulo (PRADO; BRESSIANI, 2013). As regiões de Santa Catarina e São Paulo onde estão localizadas estas indústrias se dividem em quatro polos principais de produção (MENEGAZZO,2001):

- Polo de Criciúma/SC;
- Polo da grande São Paulo/SP, Diadema, São Caetano do Sul, Suzano e Jundiaí);
- Polo de Mogi Guaçu/SP;
- Polo de Santa Gertrudes e Cordeirópolis/SP.

4.2 GRÊS PORCELANATO

Dentre as cerâmicas de revestimento tem-se os porcelanatos ou grês porcelanato, o qual segundo a norma ABNT NBR-15463:2013, pode ser definido como uma “placa cerâmica, composta de argila e outras matérias-primas inorgânicas, utilizada para revestimento de pisos e paredes e que apresenta baixa porosidade e elevado desempenho técnico” (ABNT, 2013).

A terminologia “grês porcelanato” refere-se a um material compacto, formado por fases cristalinas imersas em uma fase vítrea, cujas características se assemelham às da porcelana (GIBERTONI, 2004).

Segundo Melo (2006), os porcelanatos são geralmente compostos por, aproximadamente, 55-65% de uma matriz vítrea, 20-25% de quartzo e 12-16% de mulita que possibilitam a formação de fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea.

Segundo a ABNT NBR-15643:2013, as principais propriedades físico-químicas apresentadas pelos porcelanatos são a alta resistência à abrasão, baixa absorção de água, alta resistência mecânica, alta resistência ao choque térmico e ao congelamento, alta resistência ao ataque químico, alta dureza e alta resistência ao manchamento (ABNT, 2013).

A Tabela 2 apresenta as principais características dos porcelanatos e seus valores mínimos prescritos pela norma NBR-15643:2013.

Tabela 2 - Características dos porcelanatos e valores mínimos segundo a norma ABNT NBR-15643:2013

Características		Valores prescritos			
		Área do produto $\leq 50 \text{ cm}^2$		Área do produto $> 50 \text{ cm}^2$	
		Técnico	Esmaltado	Técnico	Esmaltado
Absorção de água	Média	$\leq 0,1\%$	$\leq 0,5\%$	$\leq 0,1\%$	$\leq 0,5\%$
	Individual (máx.)	0,20%	0,60%	0,20%	0,60%
Módulo de resistência à flexão	Média	$\geq 45 \text{ MPa}$		$\geq 45 \text{ MPa}$	$\geq 37 \text{ MPa}$
	Individual (min.)	42 MPa		42 MPa	35MPa
Carga de ruptura	Espessura $< 7,5 \text{ mm}$	$\geq 1000 \text{ N}$		$\geq 900 \text{ N}$	$\geq 900 \text{ N}$
	Espessura $\geq 7,5 \text{ mm}$	Não se aplica		$\geq 1800 \text{ N}$	$\geq 1500 \text{ N}$
Resistência à abrasão profunda (não esmaltados)		$\leq 140 \text{ mm}^3$	Não se aplica	$\geq 140 \text{ mm}^3$	Não se aplica
Dilatação térmica linear		Por acordo		Por acordo	Por acordo
Resistência ao choque térmico		Por acordo		Por acordo	Por acordo
Resistência ao gretamento		Não se aplica	Não gretar	Não se aplica	Não gretar
Coeficiente de atrito		A declarar		A declarar	A declarar
Resistência à abrasão superficial		Não se aplica	Por acordo	Não se aplica	Por acordo
Resistência ao congelamento		Por acordo		Por acordo	Por acordo
Resistência ao impacto		Por acordo		Por acordo	Por acordo
Resistência ao manchamento		\geq classe 3			
Cádmio e chumbo solúveis		Por acordo			
Resistência aos agentes químicos		Técnico ou esmaltado			
Uso doméstico e para tratamento em piscinas		A declarar			
Ácidos e álcalis de baixa concentração		A declarar			
Ácidos e álcalis de alta concentração		Por acordo			

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e HOTZA (2015).

- Notas: (1) Os valores em função de aplicações específicas podem ser verificados pelos métodos de ensaios disponíveis e os limites acordados entre as partes.
 (2) Certos efeitos decorativos podem apresentar efeito craquelê proposital; nestes casos, devem ser identificados como gretamento pelo fabricante e o ensaio não será aplicável.
 (3) A classe de abrasão, conforme anexo D da ABNT NBR 13818, deve ser acordada entre as partes.

Algumas características dos porcelanatos se assemelham às de pedras naturais utilizadas para revestimentos. No entanto, o mesmo se destaca por apresentar maior resistência química, maior impermeabilidade, maior resistência mecânica e a abrasão, uniformidade de cores, menor peso e espessura e maior facilidade de assentar e de manutenção (HECK, 1996). Este melhoramento

tecnológico das propriedades possibilitou que os porcelanatos tivessem suas aplicações estendidas a locais antes de domínio das pedras naturais (MELO, 2006).

Segundo Baucia Jr. (2010), as características a seguir justificam a vantagem em substituir revestimentos de pedras naturais, madeira, concreto e outros por porcelanatos:

- Absorção de água: A presença de elevada porção de fase vítrea resulta em um material com alta compactidade, baixa porosidade aberta e absorção de água inferior a 0,5%.
- Resistência ao gelo: A baixa porosidade junto a baixa absorção de água, dificulta a formação de gelo no interior da estrutura da peça, quando submetida a baixas temperaturas. A formação de gelo pode gerar tensões internas devido à expansão volumétrica, causando rupturas na peça.
- Resistência à abrasão: A homogeneidade estrutural dos porcelanatos resulta em uma alta resistência à abrasão, o que permite que o produto possa ser utilizado em áreas de alto tráfego.
- Resistência ao ataque químico: O processo de queima das cerâmicas, em geral, propicia uma inércia química das peças. Além disso, a alta compactação dos porcelanatos resulta em melhores requisitos ao ataque químico dentre as demais placas cerâmicas.
- Dilatação térmica: A elevada presença de fase vítrea permite que o coeficiente de dilatação térmica dos porcelanatos seja semelhante ao de materiais porosos, o que, junto a sua alta compactidade, não permite grandes alterações dimensionais.
- Dureza: A alta compactação estrutural dos porcelanatos permite que estes apresentem maior dureza dentre as demais placas cerâmicas (maior que 6 Mohs).

Os porcelanatos apresentam, também, características estéticas devido as suas colorações, geralmente, claras, que permitem aplicação de técnicas de coloração e decoração, e seu polimento superficial, que realçam o aspecto estético sem interferir nas propriedades mecânicas do produto (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A tonalidade dos produtos é uma importante característica a ser considerada, pois alguns fatores como as características das matérias-primas, os corantes utilizados, os parâmetros de queima e outros fatores do processo de fabricação

podem ocasionar variações do padrão de cor, de um lote para outro ou até mesmo dentro de um mesmo lote de produção (CONSTANTINO; ROSA; CORRÊA, 2006).

O formato e o tamanho das placas de porcelanato são outras características técnicas variáveis. O maior volume de peças é feito em formatos quadrados com dimensões de 30x30 cm e 33x33 cm. Há também, em menores quantidades, placas de formatos retangulares que variam entre peças pequenas (ex. 7,5x15 cm) ou de maiores dimensões (ex. 60x120 cm) (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

O conjunto entre as características físicas, químicas e estéticas, atreladas ao menor custo, quando comparado ao custo das pedras naturais, permitiram que os porcelanatos ganhassem destaque no mercado de revestimentos e maior atenção da comunidade científica, que mantém constante busca pela otimização das propriedades e das tecnologias de fabricação (GIBERTONI; PAULIN FILHO; MORELLI, 2005).

Os porcelanatos apresentam distintas tipologias em função de suas utilizações. Tais tipologias se distinguem, basicamente, pela coloração, pelo modo de conformação e pelo processo de acabamento (MELO, 2006).

4.2.1 Histórico e produção

Os porcelanatos foram produzidos inicialmente na região de Sassuolo (Itália) no final da década de 1970 com o pioneirismo das empresas Casalgrande, Padana, Nordica, Mirage, Flaviker e Graniti Fiandre que passaram a utilizar o processo de monoqueima, em forno a rolos, para produção de revestimentos de massas de coloração vermelha. O novo processo de queima resultou em materiais com características técnicas semelhantes às dos porcelanatos o que elevou a popularidade dos produtos obtidos (BIFFI, 2000 apud MENEGAZZO, 2001, p. 17).

Inicialmente, os porcelanatos eram produzidos através de um processo de queima a 1200°C durante períodos de 40 a 50 horas. Entre os anos 70 e 80, com o aumento da popularidade dos produtos fabricados por monoqueima, houve a necessidade do aumento da produtividade. Esse aumento foi alcançado com a substituição dos fornos, a qual possibilitou a redução do tempo de queima para ordem de 35 a 90 minutos (BIFFI, 2000 apud MENEGAZZO, 2001, p. 17; HOFFMANN; SANTOS; MORELLI, 2012). Foi após o desenvolvimento dessa queima rápida que o

porcelanato passou a ganhar maior destaque no mercado devido às suas características modernas e técnicas que permitem versáteis aplicações.

No Brasil, a produção de porcelanatos iniciou-se, em 1996, na indústria Revestimentos Cerâmicos Eliane (SC), a qual apresentava uma capacidade de produção de 90 mil m²/mês e foi pioneira na produção de porcelanatos não esmaltados e com design arrojado. Em 1998, a Cecrisa iniciou, em Minas Gerais, a produção de porcelanatos esmaltados, inicialmente com uma capacidade produtiva de 50 mil m²/mês e em 2000 a Portobello (SC) iniciou a produção de porcelanatos não esmaltados com uma capacidade produtiva inicial de 100 mil m²/mês (MENEGAZZO et al., 2000).

Atualmente, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2019), existem 20 indústrias produtoras de porcelanatos, todas com perspectivas de crescimento no mercado.

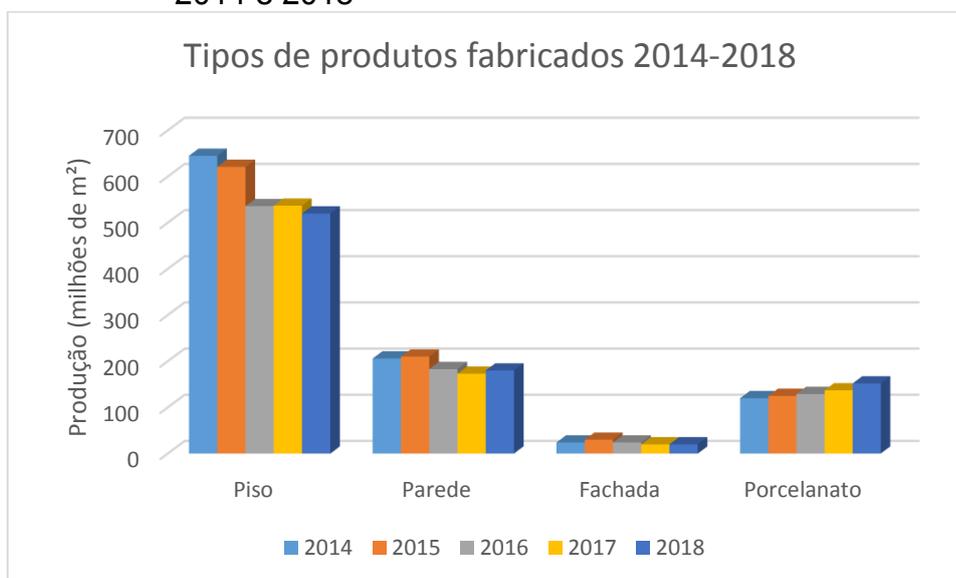
A competitividade entre os fabricantes sempre exigiu uma busca pela minimização dos custos de produção, sem alterações prejudiciais às propriedades dos materiais (LUZ; RIBEIRO, 2008). Essa busca possibilitou evoluções tecnológicas que permitiram o crescimento da produção e do consumo em panorama mundial.

Os porcelanatos vêm apresentando crescimento de produção e consumo ao longo dos anos. Segundo Boschi (2014), em 2013 a produção de porcelanatos apresentou um crescimento de 10,7% e parte desse crescimento deve-se às melhorias nos processos de fabricação.

Em 2018, segundo a ANFACER, a produção de porcelanatos no Brasil correspondeu a, aproximadamente, 135 milhões de m², o que corresponde a um aumento de cerca de 11,6% comparado ao ano anterior. O estudo mercadológico brasileiro apresentado pela ANFACER mostra também, que de 2013 a 2018 a produção de porcelanatos apresentou uma crescente produção, a qual corresponde a aproximadamente 31,1% (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES, 2018).

O Gráfico 3 mostra a evolução da produção dos revestimentos cerâmicos, por tipologia, durante o período de 2014 a 2018. Nota-se que, dentre os produtos apresentados, apenas os porcelanatos apresentaram crescimento na produção durante o período. Em contrapartida, a produção de pisos apresentou uma queda de 24,3% nos anos analisados.

Gráfico 3 - Produção de revestimentos cerâmicos por tipologia entre 2014 e 2018

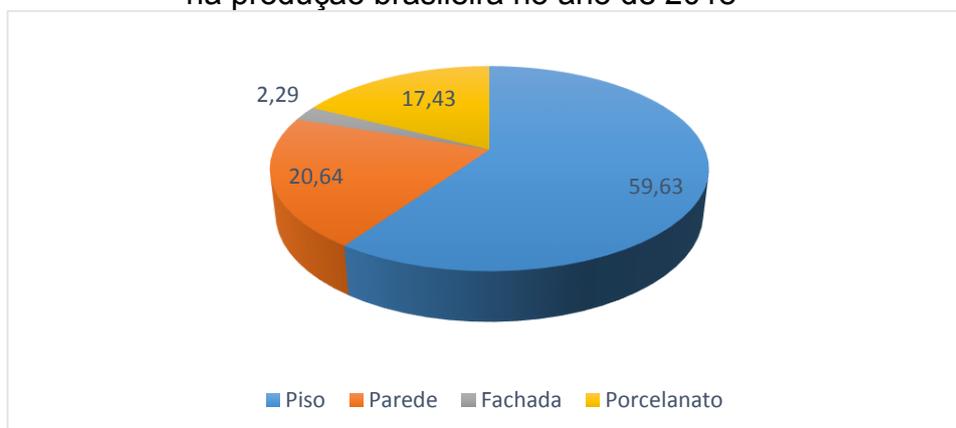


Fonte: Elaborado pela autora.

Nota: Dados da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (2020).

Considerando a produção brasileira total de revestimentos (Gráfico 4), nota-se que, apesar do crescimento na produção de porcelanatos no ano de 2018, este ainda ocupou o terceiro lugar no *ranking* brasileiro, correspondendo a 17% entre as demais tipologias de revestimentos cerâmico.

Gráfico 4 - Participação das tipologias de revestimentos cerâmicos na produção brasileira no ano de 2018



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota: Dados da ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (2020).

O aumento no consumo de porcelanatos deve-se às suas características técnicas e estéticas que permitem ampla aplicação no setor de construção civil. No entanto, além das propriedades técnicas e estéticas do produto, o seu preço também é parâmetro levado em consideração na escolha do tipo de revestimento a ser utilizado. Este preço está diretamente relacionado aos custos de produção das matérias-primas, do processo de fabricação do revestimento em si e do transporte do produto acabado.

Rabelo (2012) realizou um estudo sobre os custos de uma empresa produtora de porcelanatos, localizada no sul catarinense, durante quatro anos e dividiu os custos de produção em diretos (matéria-prima, combustível e embalagem) e indiretos (mão-de-obra, energia elétrica, despesas de manutenção, tela serigráfica, embalagem acessória e outros).

Os custos diretos, segundo Crepaldi (2008), são aqueles diretamente vinculados ao produto. Em contrapartida, os custos indiretos são aqueles indiretamente vinculados ao produto acabado.

No caso da produção de porcelanatos, os custos diretos são também variáveis, ou seja, são diretamente proporcionais ao volume de produção, enquanto que os custos indiretos são fixos, não apresentando variação em função da produção (RABELO, 2012).

Os custos com matérias-primas apresentam maior representatividade dentro da indústria cerâmica, correspondendo a até 60% dos custos diretos totais. Além disso, pelo fato de o porcelanato ser um revestimento nobre, este exige matérias-primas selecionadas e de composição controlada, o que eleva seus custos (RABELO, 2012).

A Tabela 3 demonstra os custos médios unitários, mensal e anual, de produção de porcelanato durante o período de 2008 a 2011, considerando os custos diretos e indiretos (RABELO, 2012).

Tabela 3 - Custo médio, mensal e anual, de produção de porcelanato na Cerâmica Alpha (SC)

Meses	Total do custo médio unitário mensal (R\$/m ² de porcelanato)			
	2008	2009	2010	2011
Janeiro	12,19	10,18	9,38	9,66
Fevereiro	9,31	8,64	9,22	9,24
Março	8,18	9,08	8,44	7,25
Abril	7,92	8,55	7,47	8,12
Maio	7,86	8,33	6,70	6,34
Junho	8,21	7,68	6,70	6,91
Julho	7,96	7,41	6,61	7,48
Agosto	7,75	6,83	7,84	8,21
Setembro	8,76	7,99	7,44	6,91
Outubro	7,73	7,60	7,52	7,87
Novembro	10,25	8,16	7,89	10,08
Dezembro	12,67	6,59	11,07	9,16
Média anual	9,07	8,09	8,02	8,10

Fonte: Adaptado de RABELO (2012).

4.2.2 Tipologia

Os porcelanatos podem ser subdivididos, conforme a ABNT NBR 15463:2013, em porcelanato técnico, técnico polido, técnico natural, esmaltado, retificado e não retificado.

O porcelanato técnico é uma placa não esmaltada que apresenta absorção de água menor ou igual a 0,1%. O porcelanato técnico polido é aquele que é polido mecanicamente a fim de atender as especificações estéticas de brilho desejadas, enquanto o natural não recebe polimento. O porcelanato esmaltado é uma placa esmaltada, cuja absorção de água é menor ou igual a 0,5%. E, por fim, os porcelanatos retificados e não retificados, os quais são placas que podem ou não serem esmaltadas e que se diferem por apresentarem ou não um desbaste lateral (ABNT, 2013).

Outra forma apresentada por Oliveira e Hotza (2015) para classificar os produtos desenvolvidos nos últimos anos é apresentada abaixo:

- *Tinte Unite*: São os produtos mais simples, sobre os quais predominam os tons pastel. São frequentemente polidos e empregados em centros comerciais polivalentes. São obtidos a partir de pós atomizados e uniformemente coloridos.
- *Graniti*: São obtidos da mistura de pós atomizados de várias cores, que dão origem ao efeito comumente chamado de “sal e pimenta”. Frequentemente, a tinta predominante de fundo é branca, refletindo a cor natural da massa cerâmica de base não sujeita à coloração.
- *Variegati*: São produtos feitos com mistura de pós coloridos (atomizados e em alguns casos micronizados, obtidos por desagregação dos atomizados) que, através de sistemas adequados de alimentação das prensas, são distribuídos com um certo grau de aleatoriedade, dando origem a efeitos superficiais de esfumatura e relevo.
- *Macrograniti*: São obtidos pela mistura de pós atomizados com percentuais de 10 a 50% de grânulos de grandes dimensões (1-8 mm), obtidos por regranulação a seco ou a úmido de pós atomizados ou micronizados, os quais podem ser monocromáticos ou apresentar uma seção contendo diversas tonalidades. A superfície das peças cerâmicas que apresentam um fundo cromático similar ao dos graniti ou variegati, sobre a qual ressalta a presença dos grânulos, oferece um agradável efeito que reproduz o aspecto de algumas pedras naturais.
- *Produtos obtidos pela decoração com sais solúveis e esmaltes*: São obtidos por aplicação serigráfica ou por gotejamento (a disco, véu, aerógrafo) de esmaltes ou de solução contendo sais cromóforos de Fe, Cr, Co, Mn, normalmente sobre massas brancas, cruas ou queimadas (biscoitadas). O efeito produzido é de notável aspecto estético e pode apresentar características de grande originalidade.
- *Rústicos estruturados esmaltados*: Produtos obtidos da massa base ou de recuperação, prensados com estampos estruturados e valorizados com detalhes (relevos), sujeitos às aplicações tipo spray ou serigráfica de base, gramatura de esmaltes e/ou sais solúveis, e eventualmente escovados. O efeito de envelhecimento geralmente é muito eficaz, similar ao natural produzido pelo tempo e uso (OLIVEIRA; HOTZA, 2015, p. 102).

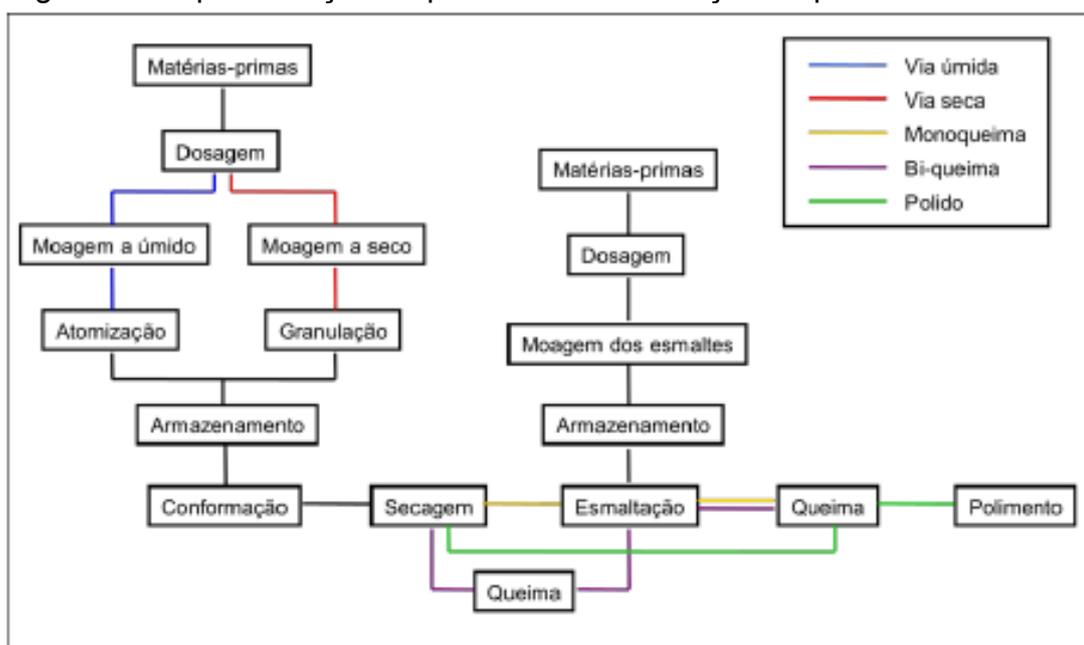
4.2.3 Processo de fabricação

O processo de fabricação dos porcelanatos corresponde a um conjunto sequencial de operações semelhante ao de fabricação de demais cerâmicas de revestimento (MELCHIADES, 2011).

Em geral, o sequenciamento inicia-se com o preparo e a dosagem das matérias-primas a serem utilizadas, seguida pela moagem, pela atomização, pela silagem, pela prensagem, pela secagem e finalizando com a queima. Quando desejável, o produto pode passar pela etapa de esmaltação antes da queima e pelo polimento após a queima (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A Figura 2 apresenta o fluxograma das etapas de fabricação de porcelanatos conforme suas variáveis operacionais de umidade e queima.

Figura 2 - Representação do processo de fabricação de porcelanatos



Fonte: MELCHIADES (2011, p. 16).

O processo de fabricação dos porcelanatos apresenta quatro variáveis operacionais que permitem mudanças na rota de fabricação: a conformação, que pode ser por prensagem ou extrusão; a moagem, que pode ser via seco ou via úmida; o acabamento superficial, que pode ser com a utilização de esmaltes, por polimento ou com aspecto rústico; e a queima, que pode ser por monoqueima (queima simultânea do suporte e dos esmaltes) ou biqueima (queima inicialmente do suporte, seguida pela queima do esmalte) (MELCHIADES, 2011).

4.2.3.1 Matérias-primas

Segundo Eppler, R. e Eppler, D. (2000), alguns fatores devem ser considerados para seleção de matérias-primas para cerâmicas de revestimento em geral e estes fatores incluem:

- A composição química do material, incluindo as impurezas como, por exemplo, óxidos de ferro, titânia e cromita de ferro que alteram a coloração do produto. Além disso, em geral, materiais com menor pureza, especialmente aqueles contendo voláteis, são mais reativos que os materiais de alta pureza;
- A uniformidade da composição durante grandes períodos de tempo. Para

que essa uniformidade seja mantida, alguns produtores misturam materiais de origem diferente;

- A distribuição do tamanho de partículas do material e sua uniformidade. Por exemplo, partículas muito finas fundem e se homogeneízam mais rápido e com menos energia, no entanto, o aumento da relação superfície-energia-massa de uma partícula fina levará à aglomeração e os aglomerados se fundem mais lentamente;
- A disponibilidade do material e a localização de sua fonte, as quais afetam os custos de envio e os prazos de entrega;
- Seu comportamento em movimento e em armazenamento. Por exemplo, materiais higroscópicos devem ser protegidos da água para que a umidade excessiva não cause reações de cimentação. Já, partículas finas podem causar nuvens de poeira, com conseqüente perda de material;
- Seu comportamento em suspensão de água, incluído a viscosidade obtida com a suspensão e a capacidade de lixiviação dos componentes em água;
- Seu comportamento no processamento, o qual depende especialmente da pureza, da taxa de fusão e da capacidade de homogeneização;
- Seu efeito no meio ambiente, o qual está atrelado aos componentes voláteis e tóxicos e ao processo de produção como um todo;
- O custo total da matéria-prima, incluindo os custos de produção, comércio e transporte da mesma.

A composição das matérias-primas é um dos fatores principais a serem considerados na fabricação de cerâmicas. No caso dos porcelanatos, as matérias-primas utilizadas apresentam distintas composições mineralógicas, as quais exercem funções próprias e específicas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

As matérias-primas utilizadas podem ser naturais ou sintéticas e os fatores determinantes na escolha de uma ou outra é o processo produtivo ao qual estas serão submetidas e a qualidade desejada do produto.

No caso das matérias-primas naturais, estas podem ter composição variável mesmo quando originárias de um mesmo local. Isso se dá pelo fato de serem formadas a partir de condições e períodos diferentes, o que resulta em variações de sua composição química. Estas alterações na composição química e/ou mineralógica das matérias-primas podem resultar em peças com propriedades e características

distintas das desejadas (PAGANELLI, 2004).

Os revestimentos cerâmicos, de uma forma geral, utilizam matérias-primas que podem ser classificadas em dois grupos principais: materiais plásticos e materiais não plásticos. Ambas apresentam funções durante todo o processo produtivo, no entanto as plásticas atuam mais na fase de conformação, enquanto as não plásticas têm maior atuação na etapa de queima (MORAES, 2007).

As matérias-primas plásticas são compostas basicamente por argilominerais que, segundo Deer (1992) citado por Dutra (2007, p. 26), são quimicamente definidos como silicatos (principalmente de alumínio e magnésio) com estruturas formadas por camadas de componentes com coordenações tetraédricas e octaédricas.

O conjunto de matérias-primas plásticas para produção de porcelanatos é formado principalmente por argila e caulim e é responsável pela plasticidade e moldabilidade da massa cerâmica. Além disso, as matérias-primas plásticas têm a função de agir como agentes de suspensão em meio aquoso, de conferir coesão e solidez à massa e de proporcionar elevada resistência mecânica à massa após secagem (DUTRA, 2007).

As matérias-primas não plásticas são formadas por fundentes, responsáveis pela densificação e resistência mecânica do material, e por materiais refratários, responsáveis por garantir estabilidade dimensional às peças durante a etapa de queima (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Os materiais fundentes têm como função promover a fusão da massa em temperaturas mais baixas e são representados, basicamente, por feldspatos, feldspatoides, talco e outros (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Os feldspatos mais utilizados são o potássico (ortoclásio ou microclina) e o sódico (albita), no entanto o primeiro apresenta menor temperatura de fusão, o que o leva a ser mais adequado à indústria cerâmica (MINICELLI; POLIZZOTTI, 1993 apud COELHO, 1996, p. 42).

Alguns minerais como calcita, dolomita, talco, wollastonita, diopsídio, magnesita e feldspatoides também apresentam a função de fundente e podem ser adicionados a massa para diminuir a porcentagem de feldspato utilizada na composição. No entanto, aqueles que são constituídos de Ca e Mg podem interferir na coloração da peça e, portanto, seu uso não deve ultrapassar o percentual de 3% (MENEZZO, 2001).

Os materiais refratários são, essencialmente, quartzo e quartzito e apresentam função estrutural, sendo fornecedor da sílica necessária para a formação de mulita

($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) durante a queima, a qual é responsável pela resistência mecânica do produto (MENEZZO, 2001; OLIVEIRA; HOTZA, 2015). Além disso, o quartzo é regulador da contração e deformação da peça durante a etapa de queima (MENEZZO, 2001).

A adição de alguns componentes como, por exemplo, os óxidos corantes, geralmente é indesejada na formulação de massas de porcelanatos, pois podem resultar em alterações cromáticas da cor natural da peça (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Quando necessário, pode-se adicionar aditivos em pequenas quantidades (geralmente em fração de 1% em peso) podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Os aditivos orgânicos podem ser de origem sintética ou natural e são mais utilizados em massas cerâmicas por poderem ser removidos quase completamente. Os aditivos inorgânicos podem ser sintetizados com uma ampla variedade de composições, o que permite um grande número de aplicações especializadas, no entanto, estes geralmente não podem ser removidos e, portanto, são utilizados em aplicações onde os resíduos não têm efeito adverso sobre as propriedades do produto final (RAHAMAN, 2003).

Os aditivos podem ser solventes, ligantes, lubrificantes, defloculantes ou plastificantes. Os solventes têm as funções de fornecer fluidez ao pó e de dissolver os demais aditivos incorporados ao pó, proporcionando um meio de dispersão uniforme. Os ligantes são tipicamente polímeros de cadeia longa (colas, carboximetilcelulose (CMC), PVA etc.) e têm a função de melhorar a resistência mecânica das peças para facilitar seu manuseio durante as etapas posteriores à conformação. Os lubrificantes têm como função reduzir o atrito entre a parede do molde e a peça durante sua remoção. Os defloculantes têm a função de ajustar a viscosidade da suspensão, estabilizando-a contra a floculação e aumentando a repulsão entre as partículas. Por fim, os plastificantes, geralmente, são substâncias orgânicas com peso molecular inferior ao do ligante e têm a função de aumentar a deformabilidade da massa cerâmica (ALBERO, 2000; RAHAMAN, 2003).

Ambos os aditivos são utilizados para melhoramento das propriedades da suspensão e da peça cerâmica e devem ser empregados quando não gerarem alterações negativas às propriedades do produto acabado. No entanto, o número de aditivos usados deve ser mínimo, uma vez que o potencial para interações indesejáveis entre os componentes aumenta com o seu número. Portanto, a proporção utilizada é função das propriedades desejadas, além do custo, tanto do

aditivo, quanto da eliminação dos mesmo durante a queima (RAHAMAN, 2003).

4.2.3.1.1 Argilas

As argilas são matérias-primas de granulometria fina compostas por argilominerais (ilita, caulinita ou montmorillonita) que podem estar associados a minerais acessórios como o quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos, matéria orgânica, dentre outros (ABREU, 1973 apud MORAES, 2007, p. 34).

Os argilominerais são filossilicatos hidratados, cujos cristais apresentam forma lamelar e granulometria fina ($< 4-8 \mu\text{m}$). A presença do grupo hidroxila (OH) na estrutura de tais minerais os tornam altamente hidrocópicos, ou seja, com tendência a absorção de água (BARBA et al, 1997; PAGANELLI, 2004). Assim, o formato lamelar das partículas, a tendência à absorção de água e sua propriedade de coesão, permite que, quando em presença de água, as argilas formem suspensões que apresentam propriedades como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade (MORAES, 2007). Logo, a principal função da argila é conferir a plasticidade necessária à massa cerâmica, além de serem responsáveis pela resistência mecânica, pela densidade da peça conformada e após a queima e pelas propriedades reológicas adequadas da massa (MENEGAZZO, 2001).

Segundo Luz e Lins (2008) a granulometria, a quantidade de montmorillonita e a presença de matéria orgânica rica em ácido húmico são os principais fatores que tornam as argilas plásticas. A diminuição da granulometria das argilas resulta em maiores índices de plasticidade. Entretanto, é possível alcançar alto índice de plasticidade com argilas de maior granulometria, desde que estas estejam associadas a pequenas quantidades de montmorillonita ou de matéria orgânica rica em ácido húmico.

A composição química da argila também é fator determinante de suas características. A sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) interferem na plasticidade da argila, de modo que uma menor quantidade de SiO_2 resulta em uma argila mais plástica, enquanto que um maior percentual de Al_2O_3 confere à argila menor plasticidade. Altos percentuais de óxidos de titânio (TiO_2), ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO) e cálcio (CaO) dão colorações escuras as argilas e, portanto, podem interferir na tonalidade do

produto. Os óxidos de magnésio e cálcio, assim como os óxidos de sódio (Na_2O) e potássio (K_2O) atuam como fundentes, permitindo a redução da temperatura de queima necessária à produção de peças cerâmicas (MENEGAZZO, 2001).

A natureza e a proporção dos minerais acessórios também interferem nas propriedades de interesse, tais como: plasticidade, comportamento reológico, cor de queima, fusibilidade, dilatação térmica etc. (MELCHIADES, 2011).

Em geral, na produção de porcelanatos é preferível a utilização de argilas caulínicas devido a sua maior fusibilidade durante a etapa de queima. Além disso, seu uso na indústria de porcelanatos permite a obtenção de peças com colorações mais claras (MELCHIADES, 2011).

4.2.3.1.2 Caulim

O caulim é uma argila branca constituída basicamente de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuja composição teórica corresponde a 46,5% de SiO_2 ; 39,5% de Al_2O_3 e 14% de H_2O (LUZ; LINS, 2008). Sua função é complementar à argila, uma vez que também é responsável pela plasticidade da massa.

O processo geológico dos caulins permite que este apresente maior teor de caulinita e menor percentual de elementos acessórios. Além disso, a caulinita é caracterizada por apresentar alta porcentagem de óxido de alumínio e baixo teor de álcalis, o que a torna um mineral refratário e plástico. Por isso, a adição de caulim na formulação de massas para produção de porcelanatos busca garantir a formação de mulita e, conseqüentemente, garantir as propriedades mecânicas adequadas ao produto (MELCHIADES, 2011; PAGANELLI, 2004).

O caulim apresenta granulometria maior que as argilas e menor que os feldspatos e quartzo, o que propicia um melhor empacotamento das partículas. No entanto, deve-se utilizar quantidades inferiores a 10% para evitar problemas durante a prensagem do material (MENEGAZZO, 2001).

Segundo Luz e Lins (2008) o caulim apresenta menor plasticidade e resistência quando comparado com outras argilas plásticas, no entanto, por apresentar menor quantidade de matéria orgânica, permite um maior controle da operação de queima e da porosidade da peça. Portanto, sua utilização como substituto das argilas plásticas é justificável, desde que a localização das suas jazidas justifique o custo dos transportes (LUZ; DAMASCENO, 1993 apud LUZ; LINS, 2008, p. 731).

No Brasil, as principais reservas de caulim situam-se nos estados do Amazonas, Amapá e Pará e, segundo dados da ANM, em 2015 o estado do Pará representou cerca de 92,5% do total da produção interna de caulim beneficiado brasileiro, com 1,67 Mt produzidas. A segunda maior produção, correspondente a 84,96 Kt, foi do estado de São Paulo, seguido pelo Rio Grande do Sul com 30,86 Kt. No mesmo ano, o Pará foi, também, o responsável pela maior produção bruta de caulim no Brasil (3,77 Mt), seguido pelo Amapá (426,4 Kt) e pelo estado de Santa Catarina (313,6 Kt) (CAMPOS et al., 2016).

O preço do caulim, quando comercializado em grandes quantidades, é acordado entre fornecedores e compradores através de contratos e, de uma forma geral, vem se mantendo sem bruscas variações (MÁRTIRES, 2009). De acordo com o Informe Mineral do primeiro semestre de 2018 disponibilizado pela ANM o preço do caulim apresentou uma queda de 0,4% em relação ao segundo semestre de 2017 e um aumento de 2,3% quando comparado com o primeiro semestre de 2017 (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018).

4.2.3.1.3 Feldspato

Feldspato é um termo empregado a um grupo de minerais aluminossilicatos de potássio, sódio, cálcio e, raramente, bário, dos quais os principais são o ortoclásio ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), a albita ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), a anortita ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) e a celsiana ($BaAl_2Si_2O_8$) (LIRA; NEVES, 2011).

A maioria dos feldspatos pode ser classificada quimicamente como membros do sistema ternário $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2-K_2O.Al_2O_3.6SiO_2-CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (Figura 3A). Nesse sistema, as composições entre $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ e $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ se referem aos feldspatos alcalinos e aquelas entre $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ e $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ aos plagioclásios. Os feldspatos alcalinos, geralmente, contêm menos de 5 a 10% de feldspato cálcico em solução sólida e os maiores percentuais correspondem às variações mais ricas em sódio. Da mesma forma, os plagioclásios podem conter de 5 a 10% de potássio (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1922).

Os feldspatos podem ser classificados, também, de acordo com sua estrutura, a qual depende de sua temperatura de cristalização e sua história térmica subsequente. Dessa forma, feldspatos que retêm uma estrutura apropriada quando formados em elevadas temperaturas são chamados de feldspatos de altas

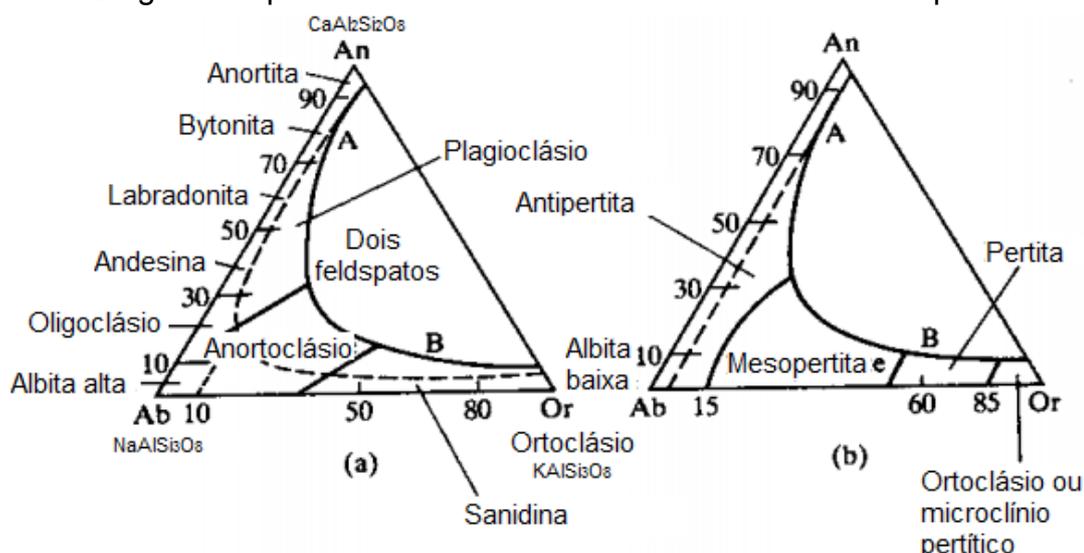
temperaturas. Já, aqueles cuja estrutura apropriada é formada sob baixas temperaturas, são chamados feldspatos de baixa temperatura. Neste caso, a nomenclatura se baseia na simetria cristalográfica (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1922).

Na Figura 3(a) as variações entre 50 e 80% de ortoclásio apresentam simetria monoclinica. Os anortoclásios (potássicos com elevada albita) são triclinicos em temperatura ambiente e monoclinicos em temperatura de fusão. A albita pura é triclinica tanto em alta, quanto em baixa temperatura. Da mesma forma, os plagioclásios são triclinicos em ambas as temperaturas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1922).

Nos feldspatos alcalinos a ordenação Al/Si e Na/K levam a mudanças na simetria, óptica e morfologia e a texturas de exsoluções (Figura 3(b)). Nas composições entre 15 e 85% de ortoclásio a exsolução dá origem à mesopertita e a pertita. Já as composições acima de 85% são chamadas de ortoclásio ou microclínio pertítico (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1922).

Na formulação de porcelanatos, os feldspatos são utilizados como fundentes, ou seja, permitem a diminuição da temperatura de queima dos materiais, proporcionando as primeiras fases líquidas durante a etapa de queima (LUZ, 2008). Eles são os principais responsáveis pelas características finais (absorção de água, porosidade, retração linear e resistência mecânica) dos porcelanatos e o mais utilizado é o ortoclásio devido à sua maior reatividade. A albita é utilizada em menores proporções para evitar deformações elevadas durante a queima (BORBA et al., 1996).

Figura 3 - Diagrama representativo da série e nomenclatura dos feldspatos



Fonte: Adaptado de Deer, Howie e Zussman (1922).

Legenda: a) Feldspatos ternários desordenados;
b) Feldspatos ternários ordenados.

Os álcalis (óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos) presentes nos feldspatos são os responsáveis pela formação de fase líquida e pela redução da temperatura de queima. Tais características contribuem para o aumento da resistência mecânica, para a diminuição da absorção de água e para a redução dos custos, este último, consequência da diminuição da quantidade de energia gasta na etapa de queima. Portanto, é desejável um alto teor de álcalis na formulação de porcelanatos (MORAES, 2007).

O teor teórico de K_2O presente no ortoclásio é 16,9% e o de Na_2O da albita é 11,8%; entretanto, na prática, estes valores variam conforme sua qualidade e pureza. Para que o feldspato possa ser comercializado, é necessário, pelo menos, 10% de K_2O e 7% de Na_2O e, quanto maiores e mais próximos dos valores teóricos de teor de álcalis, maior o preço do feldspato. O feldspato, geralmente é a matéria-prima de maior custo dentre as que compõem as massas para porcelanatos e seu preço de comércio varia conforme o tipo, a granulometria, o segmento industrial a ser empregado e a pureza do material (LUZ, LINS, 2008; MENEGAZZO, 2001).

As principais fontes de feldspato são os pegmatitos, seguidos pelos alaskitos, nefelina sienitos, granitos, aplitos, areia feldspática, rochas intrusivas e filitos (LUZ; LINS, 2008). No Brasil, os feldspatos são lavrados principalmente de reservas de pegmatitos, as quais apesar de serem corpos menores, portam feldspatos de melhor

qualidade (COELHO, 2009).

As principais reservas brasileiras de feldspato situam-se nos estados de Minas Gerais (25,7%), Santa Catarina (22,7%), São Paulo (21,9%), Paraná (14,2%), Rio Grande do Norte (10,7%), Bahia (3,0%), Espírito Santo (0,7%), Paraíba (0,6%), Ceará (0,4%), Tocantins (0,06%) e Rio de Janeiro (0,04%) e, segundo dados da ANM, a produção bruta de feldspatos em 2015, não levando em consideração as lavras garimpeiras, foi de 524.873t, sendo o estado de Minas Gerais responsável por 42,0% dessa produção, seguido pelo Paraná (41,1%), Santa Catarina (6,8%), Paraíba (3,9%), Bahia (3,1%), Rio Grande do Norte (2,6%), São Paulo (0,3%) e Ceará (0,2%) (PEREIRA JÚNIOR, 2016).

Apesar da ampla distribuição de reservas e produção de feldspatos, devido às suas características específicas como, o maior tamanho dos cristais, a pureza e a abundância, os feldspatos produzidos nas regiões de Borborema-Seridó, na Paraíba e no Rio Grande do Norte e da província pegmatítica do leste do Brasil, em Minas Gerais e Bahia formam as principais matérias-primas utilizadas na produção de porcelanatos (DONDI, 2018; LUZ; LINS, 2008).

Há ainda, um grupo de minerais quimicamente semelhantes aos feldspatos, mas que se diferenciam por apresentarem menor teor de sílica e teores de sódio, potássio e alumina ligeiramente maiores. Este grupo é formado pelos feldspatoides, os quais são aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, como elementos principais, porém com menores quantidades de outros íons (DANA, 1970 apud LUZ; LINS, 2008, p. 41).

Como as diferenças de teores não se mostram limitantes à aplicação dos feldspatoides na indústria cerâmica, há diversos estudos que visam seu uso como substitutos aos feldspatos como fontes formadoras de fase vítrea, fontes de álcalis e como fundentes (LUZ; LINS, 2008).

4.2.3.1.4 Quartzo

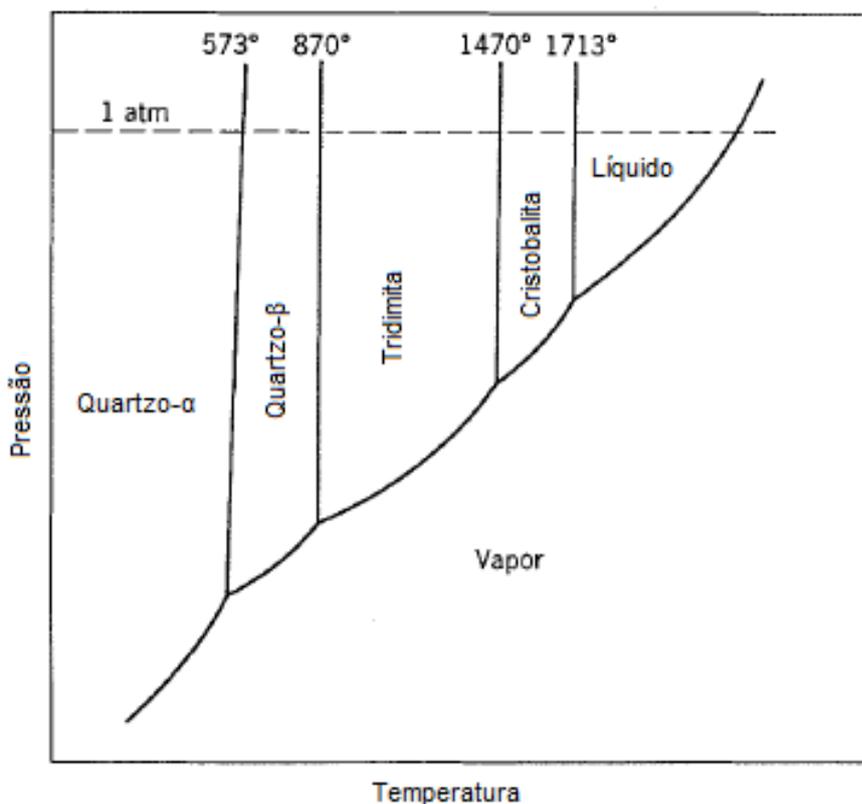
O quartzo é uma das formas mais comuns e abundantes da sílica (SiO_2) e suas características de alta dureza, relativa infusibilidade, baixo custo e capacidade de formar fases amorfas (vidros) fazem com que seja um mineral de amplo uso na indústria cerâmica (NORTON, 1973).

O quartzo é formado por tetraedros de carbono e silício e ambos os elementos

são capazes de formar quatro ligações direcionadas aos vértices do tetraedro, o que permite a formação de estruturas tridimensionais, cujas ligações apresentam a mesma força em ambas as direções. Por apresentar força de ligação idêntica em todas as direções, a estrutura permite que o quartzo apresente alta resistência mecânica, a qual dificulta sua moagem. No entanto, tal estrutura resulta, também, em um alto ponto de fusão, o que permite o seu uso na formação do esqueleto de peças cerâmicas (PAGANELLI, 2004).

Embora o quartzo apresente ponto de fusão relativamente alto, conforme a variação da temperatura, o mesmo pode ocorrer sob quatro formas polimórficas: quartzo- α , quartzo- β , tridimita e cristobalita (Figura 4).

Figura 4 - Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo



Fonte: Adaptado de KINGERY, BOWEN e UHLMANN (1976).

Em temperatura ambiente, a fase estável do quartzo é o quartzo- α , o qual pode ocorrer na forma policristalina (quartzito, calcedônia e ágata) e amorfa (opala) (LUZ; LINS, 2008). Com aumento da temperatura, em 573°C ocorre a transformação do quartzo- α para o quartzo- β . Em temperaturas entre 870°C e 1470°C, ocorre a transformação do quartzo- β em tridimita, a qual apresenta ocorrência rara na

natureza. Entre 1470°C e a temperatura de fusão (1710°C) ocorre a transformação em cristobalita, a qual é uma forma menos pura que o quartzo e cuja função na indústria cerâmica não é como fonte de sílica, mas sim como componente do corpo cerâmico após a queima. (MORAES, 2007; NORTON, 1973; RYAN, 1978).

O quartzo é uma das matérias-primas mais baratas presentes na composição dos porcelanatos e é responsável pelo controle da contração e deformação da peça, pela viscosidade da fase líquida, pela liberação dos gases sem que ocorram distorções na peça e pelo balanceamento da relação entre sílica e alumina para formação de mulita durante a queima. (MORAES, 2007; SANCHEZ et al, 2001).

Durante a etapa de sinterização, parte do quartzo se dissolve para a formação de mulita e o restante permanece disperso na matriz vítrea e esse comportamento depende da granulometria, das condições de queima (temperatura e tempo) e das características da fase líquida formada pelo conjunto de matérias-primas. A quantidade de quartzo dissolvido ou disperso na matriz interfere na viscosidade da fase líquida e nas tensões desenvolvidas durante o resfriamento da peça (MELCHIADES, 2011).

As principais fontes de quartzo para a indústria cerâmica são os arenitos e os quartzitos, as quais são rochas formadas pela compactação de sedimentos arenosos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2018; NORTON, 1973).

No Brasil, as reservas de quartzo são divididas em dois tipos de jazimentos: depósitos primários, formados por quartzos de veios hidrotermais e de pegmatitos; e secundários, formados por quartzos sedimentares (eluviais, coluviais e aluviais) (LOBATO, 2009).

Segundo dados da ANM, em 2015, a produção brasileira de quartzo totalizou 7036t, sendo os principais produtores os estados da Bahia, Minas Gerais, Paraíba, Rio de Janeiro e São Paulo.

4.2.3.1.5 Matérias-primas complementares

Alguns minerais como a calcita, a dolomita, o talco, a zirconita, a wollastonita, o diopsídio e a magnesita podem ser utilizados como matérias-primas complementares para diminuir a quantidade de feldspato na formulação ou para conferir maior brancura às peças acabadas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$) são minerais carbonatados

obtidos principalmente do calcário, que apresentam similaridade entre suas propriedades físicas e que atuam como fundentes e na diminuição da retração linear de queima (LUZ; LINS, 2008).

Segundo Marino e Boschi (1998), formulações com até 5% de calcita, apresentam diminuição da absorção de água e, para adições de até 25%, ocorre uma diminuição significativa da retração linear e, conseqüentemente, um aumento na absorção de água.

Em cerca de 1000°C, o CaO, liberado pela calcita e pela dolomita, reage com a sílica livre presente na estrutura formando uma fase cristalina cálcica, como a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), que apresenta maior volume, compensando a retração de queima e ocasionando uma dilatação do corpo. Portanto, para evitar grandes deformações e o aparecimento de trincas, é necessário que se utilize um teor mínimo de tais minerais (MARINO; BOSCHI, 1998; SELLI, 2015).

De acordo com Marino e Boschi (2000), a decomposição do carbonato de magnésio ocorre em temperaturas mais baixas e não provoca o mesmo efeito que a decomposição do CaO e, portanto, a diminuição da retração linear de queima promovida pela dolomita é causada exclusivamente pelo CaCO_3 presente.

O talco é um mineral filossilicato de magnésio hidratado ($\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$), com composição teórica de 63,36% de SiO_2 ; 31,89% de MgO e 4,75% de H_2O e de grande aplicação na indústria cerâmica por permitir a redução da temperatura de queima (LUZ; LINS, 2008). Assim, na indústria de cerâmicas de revestimentos, sua principal função é a substituição do feldspato como fundente.

A adição de talco provoca ligeiras alterações nas propriedades dos porcelanatos, resultando em um pequeno aumento da retração linear de queima, acompanhado de uma diminuição da absorção de água e de um aumento na resistência mecânica relacionado à formação de fases de alta resistência mecânica (MARINO; BOSCHI, 2000).

Segundo Biffi (2002) citado por Gibertoni (2004, p. 15), a adição de até 4% de talco em massas cerâmicas tende a aumentar a fusibilidade da massa, além de melhorar a resistência a manchas da peça e o módulo de ruptura à flexão e favorecer a operação de polimento e a obtenção de produtos mais brancos, quando adicionado junto ao óxido de zircônio.

A zirconita é um ortossilicato tetragonal de zircônio (ZrSiO_4), com composição teórica de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 , geralmente utilizada como agente

clareador, conferindo maior brancura e opacidade às peças (LUZ; LINS, 2008; SELLI, 2015). Estudos feitos por Franco e Hotza (2006), mostraram que adições acima de 10% de zirconita em formulações de porcelanatos resultam em crescentes variações da temperatura de obtenção de peças com máxima densidade aparente e que o aumento no teor de zirconita até 16% diminui a retração linear das amostras, enquanto que, para teores de 18 a 22%, há uma elevação da retração linear máxima. Com relação à opacidade, o estudo mostrou que, para percentuais de até 14% de zirconita, há uma melhoria significativa dos valores obtidos. Portanto, o uso de zirconita em massas para fabricação de porcelanatos deve ser restrita, uma vez que, um teor excessivo torna a massa mais refratária, necessitando de maiores temperaturas para alcance das propriedades e, conseqüentemente, maior custo de produção.

A Wollastonita (CaO.SiO_2) é um silicato de cálcio, cuja composição teórica é cerca de 51,7% de SiO_2 e 48,3% de CaO . Trata-se de um mineral também empregado como fundente alternativo ao feldspato e de grande interesse para a produção de produtos via monoqueima, uma vez que permite a produção de suportes com maior resistência mecânica e com menores retrações lineares de queima (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2019).

Em temperaturas de queima a partir de 980°C , a wollastonita comporta-se como fundente, com a vantagem de, no resfriamento, não apresentar mudanças de fase como o quartzo e, portanto, possibilitar pequenas variações volumétricas. No entanto, em cerca de 700°C , observa-se uma perda de aproximadamente 2,5% de massa nas peças devido à dissociação do carbonato de cálcio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2019; LENGLER; VICENZI; BERGMANN, 2009).

Esteticamente, o uso de wollastonita em revestimentos cerâmicos, permite a obtenção de produtos com superfícies lisas e com brilho mais acentuado (LENGLER; VICENZI; BERGMANN, 2009).

4.2.3.2 Formulação e dosagem

A formulação consiste em uma etapa de desenvolvimento de massas cerâmicas adequadas a cada aplicação. Esta etapa visa determinar as matérias-primas e suas porcentagens e, em geral, envolve uma série de testes em escalas laboratorial, semi-industrial e industrial a fim de verificar e caracterizar o comportamento das massas formuladas e de seus produtos (ZAUBERAS; BOSCHI,

2004).

Devido a variações nas características físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas, a exaustão das jazidas e a variações de preço é comum que ocorra a necessidade de realização de reformulações, com ajustes que permitam manter o controle da produção e a constância das características do produto acabado (XAVIER et al., 2008; ZAUBERAS; BOSCHI, 2004).

Segundo Livramento et al. (2017), o processo de formulação pode ser realizado, basicamente, por três maneiras distintas:

- Conforme a experiência prática de quem elabora a formulação – processo empírico, impreciso e dispendioso;
- Conforme o conhecimento prévio das características técnicas das matérias-primas e do processo aliado ao conhecimento técnico de quem elabora a formulação – processo mais rápido, mais barato e de precisão intermediária;
- Conforme modelos matemáticos, ferramentas estatísticas e o conhecimento das características técnicas das matérias-primas – processo mais rápido, de maior precisão e maior custo.

Em ambos os métodos, a formulação tem início com a definição de composições industriais conhecidas e de intervalos de variação dos teores das matérias-primas utilizadas (ZAUBERAS; BOSCHI, 2004).

As composições de massas para fabricação de porcelanatos sofreram significativas mudanças ao longo dos anos, especialmente devido ao desenvolvimento tecnológico do processo de sinterização das peças. Dentre as mudanças, a mais notável foi a redução da porcentagem de caulim e, em compensação, o aumento da porcentagem de feldspatos e demais materiais fundentes (MORAES, 2007). A Tabela 4 exemplifica a evolução das composições para porcelanatos a partir do ano de 1990.

Tabela 4 - Evolução das composições de massas para produção de porcelanatos

Matérias-primas	1985-1990 (%)	A partir de 1990 (%)
Argilas plásticas	15 a 30	5 a 15
Argilas semi-plásticas	-	10 a 25
Caulins	10 a 30	5 a 10
Feldspato	20 a 30	25 a 40
Areias feldspáticas	5 a 15	10 a 20
Areias quartzosas	5 a 10	5 a 10
Talco	0 a 5	0 a 3

Fonte: Adaptado de MORAES (2007).

A composição química da massa cerâmica é fator determinante na formulação da mesma, pois é conforme os óxidos presentes e suas porcentagens que ocorrerá o balanceamento das reações que formarão as fases presentes na estrutura e, conseqüentemente, que se atingirão as características e propriedades desejadas dos produtos. A Tabela 5 apresenta a análise química de três composições padrões utilizadas na produção de porcelanatos.

Tabela 5 - Análise química de massas cerâmicas para produção de porcelanatos

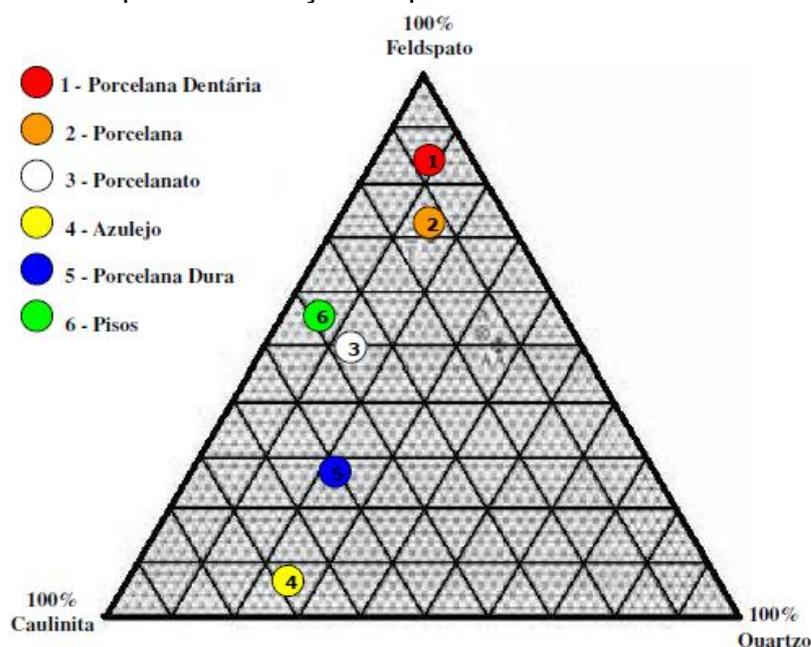
Óxido	Composição 1	Composição 2	Composição 3
SiO ₂	65,3	66,95	64,71
Al ₂ O ₃	23,1	23,51	24,23
TiO ₂	0,4	0,15	0,15
Fe ₂ O ₃	0,5	0,49	0,47
CaO	0,29	0,55	0,16
MgO	0,59	0,29	0,02
K ₂ O	1,14	0,55	1,57
Na ₂ O	3,43	3,35	3,03
PF	4,88	4,16	5,58
Total	99,63	100	99,92

Fonte: Adaptado de GIBERTONI (2004).

Segundo Martín-Márques, Rincón e Romero (2008), uma composição típica de porcelanto contém cerca de 40-50% em peso de argila de caulim, 35-45% em peso de feldspato e 10-15% em peso de quartzo. Moraes (2007) traz uma composição

semelhante, contendo o mesmo teor de quartzo (15%), maior percentual de feldspato (50%) e menor teor de caulinita (35%) (Figura 5)

Figura 5 - Diagrama ternário (caulinita, feldspato e quartzo) para formulação de produtos cerâmicos



Fonte: MORAES (2007, p. 29).

O processo de dosagem consiste na etapa de adição das matérias-primas para formulação da massa cerâmica e, conforme o tipo de instalação produtiva e o tipo de moagem adotado (contínuo ou descontínuo), esta etapa pode apresentar diferentes níveis de automação. Quando adotados processos contínuos de moagem, a dosagem é feita por sistemas, também, contínuos gerenciados por microprocessadores que controlam a alimentação de matérias-primas e aditivos ao moinho. Quando o processo adotado é descontínuo, a dosagem pode ser realizada por dispositivos mecânicos simplificados ou por sistemas sofisticados, onde são utilizadas células de carga em lugar de caixas de contenção (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

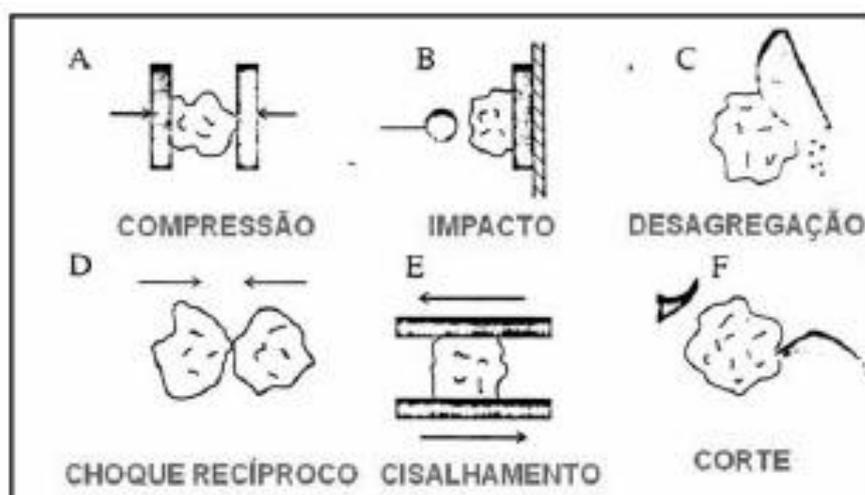
No caso da dosagem de pós e grânulos, o processo é feito por esteiras dosadoras que são dotadas de células de carga, sensores para a leitura da velocidade e microprocessadores que controlam as variáveis da operação de dosagem. Através das esteiras, os grânulos e pós dosados e misturados são conduzidos a silos ou enviados diretamente aos sistemas de alimentação das prensas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

4.2.3.3 Moagem

A etapa de cominuição é responsável pela redução das dimensões ou subdivisão das partículas que compõem as matérias-primas constituintes da massa cerâmica (NORTON, 1973). A cominuição tem como finalidade a fragmentação das matérias-primas e a mistura e homogeneização da massa cerâmica e deve apresentar alto controle, uma vez que a irregularidade da granulometria e da homogeneização da massa influenciará diretamente na compactação e nas propriedades finais do produto (MENEGAZZO, 2001).

A moagem é a principal etapa de cominuição dos materiais cerâmicos e pode ser realizada a partir dos seis mecanismos observados na Figura 6: compressão, impacto, desagregação, choque recíproco, cisalhamento ou corte (RENAU, 1991 apud MELCHIADES, 2011, p. 28).

Figura 6 - Mecanismos de cominuição de partículas de materiais cerâmicos



Fonte: RENAU (1991) apud MELQUIADES (2011, p. 28).

A moagem é a etapa que corresponde ao segundo maior gasto energético no processamento de revestimentos cerâmicos e, no caso dos porcelanatos, esta apresenta maior custo comparada aos demais tipos de cerâmicas de revestimento, devido a necessidade de matérias-primas com elevada finura (MENEGAZZO, 2001).

A ineficiência da moagem pode comprometer a qualidade do produto acabado, uma vez que pode interferir na reatividade da massa durante a queima. Uma baixa reatividade diminui a gresificação, aumenta a absorção de água, interfere na etapa de

polimento e propicia a formação de poros fechados na superfície das peças. Além disso, uma moagem não eficiente pode interferir na resistência mecânica dos porcelanatos, a qual está relacionada ao tamanho dos microporos formados no interior das peças (MENEGAZZO, 2001).

Segundo Oliveira e Hotza (2015) a presença de entre 0,5 e 1% de partículas passantes em malha 230 *mesh* (entre 15 e 20 μm) favorece as reações de vitrificação e de densificação durante a queima, uma vez que, contribui para o aumento da superfície específica das partículas e da reatividade da massa durante a queima.

O processo de moagem pode ser realizado em presença de água ou não, sendo denominada por “via úmida” ou “via seca”, respectivamente (MORAES, 2007).

Os produtos resultantes de processamento a úmido são considerados de melhor qualidade, devido às possibilidades de obtenção de matérias-primas com maior grau de finura e de processamento simultâneo de misturas com componentes de natureza diversa e por seus produtos apresentarem melhor desempenho nas etapas de conformação, secagem e queima. Entretanto, o processamento de materiais por via úmida apresenta maior custo de produção quando comparado a produtos obtidos por via seca (aproximadamente duas vezes maior). Além do custo de produção, o processo por via seca tem como vantagens, o menor custo com manutenção das instalações e o menor impacto ambiental gerado (GORINI; CORREA, 1999).

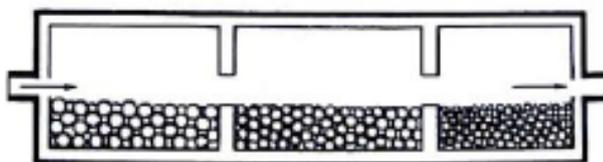
A moagem das matérias-primas é feita em moinhos, com operação contínua ou descontínua. Na moagem descontínua a cominuição é feita por batelada, de modo que se carrega o moinho com uma quantidade de material e este é moído até que se obtenha a granulometria desejada. Na moagem contínua, a alimentação é realizada sem interrupções e são utilizados moinhos longos com diafragmas que dividem o moinho em câmaras que operam conectadas em série (KAYACI et al., 2017).

Na produção de porcelanatos por moagem contínua, em geral, utiliza-se moinhos com três câmaras. Nas duas primeiras câmaras emprega-se corpos moedores de aproximadamente 2,6 g/cm^3 , de formatos levemente arredondados e dimensões variáveis de 30 a 100 mm, enquanto que, na terceira câmara, emprega-se corpos moedores esféricos, de menor dimensão e maior densidade (aproximadamente 3,5 g/cm^3) (MENEGAZZO, 2001).

O tipo de moinho mais utilizado na moagem de matérias-primas para fabricação de porcelanatos, em moagem a úmido, é o moinho de bolas, cujo mecanismo de

moagem é principalmente de impacto e cisalhamento e o qual trata-se de um cilindro oco, revestido de porcelana, pedra ou borracha, contendo esferas duras, resistentes e com distribuição de tamanhos. Sua eficiência está relacionada à velocidade de rotação do moinho, ao tamanho e a densidade das bolas e à quantidade de carga (NORTON, 1997). A Figura 7 apresenta uma imagem esquemática do interior de um moinho de bolas com três câmaras, o qual é utilizado para moagem contínua de massas cerâmicas.

Figura 7 - Imagem esquemática de um moinho de bolas de três câmaras

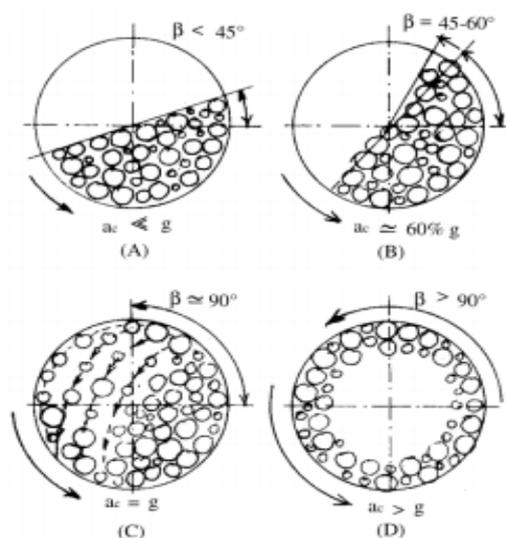


Fonte: Adaptado de NORTON (1997).

A velocidade de rotação do moinho de bolas deve favorecer a movimentação em cascata, onde uma aceleração centrífuga de 60% da força gravitacional faz com que o material e os corpos moedores formem ângulos entre 45° e 60° com o plano horizontal, favorecendo a ocorrência simultânea dos mecanismos de moagem por impacto e cisalhamento (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

A Figura 8 ilustra o comportamento do material e dos corpos moedores dentro de um moinho de bolas com quatro diferentes velocidades de rotação. Em (A) a aceleração centrífuga é muito inferior à força gravitacional, portanto o ângulo formado pelo material é menor que 45° , resultando em um baixo grau de moagem, realizada apenas pelo mecanismo de cisalhamento. Em (B) a aceleração corresponde a aproximadamente 60% da força gravitacional, portanto o material apresenta movimentação em cascata e maior efetividade de moagem, pelos mecanismos de cisalhamento e impacto. Em (C) a aceleração é igual à aceleração gravitacional e resulta em um ângulo de lançamento do material de aproximadamente 90° , gerando somente o mecanismo de moagem por impacto. Por fim, em (D) a aceleração maior que a aceleração gravitacional faz com que o material e os corpos moedores girem sobre a parede do moinho, sem apresentarem ângulo de queda e impedido a realização da moagem (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

Figura 8 - Ilustração esquemática do interior de um moinho de bolas para diferentes valores de aceleração centrífuga

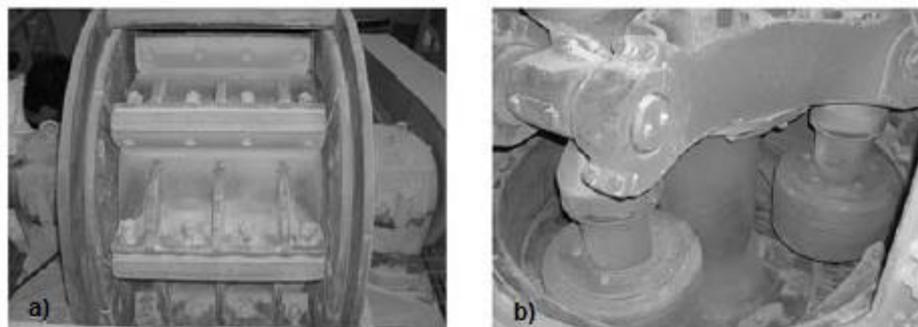


Fonte: MELCHIADES (2011, p. 30).

O tamanho e a quantidade de carga também interferem nos regimes de moagem e, conseqüentemente, na efetividade do processo. Aumentando a quantidade de carga dentro do moinho o efeito da carga sobre as partículas é amortecido, o que dificulta a obtenção de materiais finos (CHAVES; PERES, 2003). Portanto, segundo Ribeiro e Abrantes (2001), deve-se utilizar entre 50 e 55% da capacidade líquida de quantidade de bolas para obtenção de uma moagem em condições ótimas.

Na moagem a seco, geralmente, se utiliza moinhos de martelos e moinhos pendulares, os quais apresentam como mecanismos de cominuição predominantes, a compressão, o impacto e a desagregação (VARI, 2006). A Figura 9 apresenta imagens internas de moinhos industriais de martelos e pendular.

Figura 9 - Moinhos industriais utilizados para a preparação de massas por via seca



Fonte: MELCHIADES (2011, p. 32).

Legenda: a) Moinho de martelos;
b) Moinho pendular.

No moinho de martelos uma série de martelos golpeia o material, reduzindo-o até que passe por uma placa perfurada. Já, no moinho pendular, um conjunto de pêndulos, em alta rotação, pressiona as partículas contra a parede do moinho (NORTON, 1997).

4.2.3.4 Atomização ou granulação

A atomização é definida, de forma resumida, por Ribeiro, Ventura e Labrincha (2001) como um processo de “transformação de uma suspensão aquosa (denominada na cerâmica por “barbotina”) em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida”.

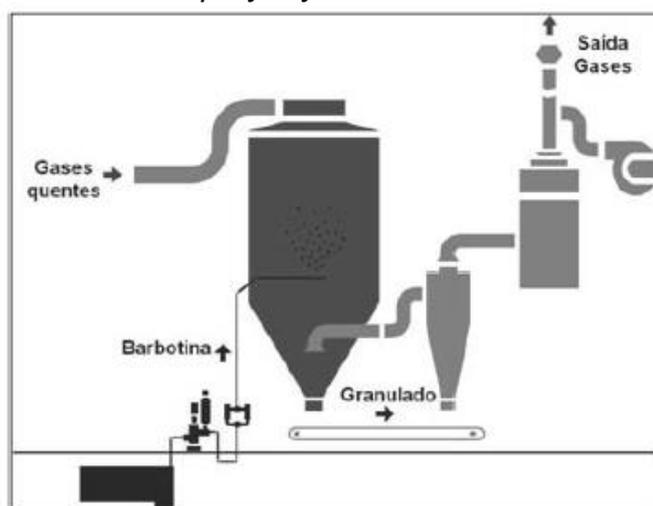
A etapa de atomização é utilizada somente em processamentos via úmido e visa, portanto, eliminar a água adicionada na moagem e aglomerar as partículas, formando grânulos com características adequadas à prensagem.

Os grânulos, formados após atomização, auxiliam na compactação da massa e são responsáveis pelas características de densidade e resistência mecânica das peças a verde. Portanto, é uma etapa cujo controle evita o aparecimento de defeitos e trincas durante a etapa de queima (MELO, 2006).

O processo de atomização é feito em atomizadores *spray dryer* conforme ilustrado na Figura 10. Neste equipamento, a barbotina é bombeada para bicos pulverizadores que introduzem a suspensão, na forma de pequenas gotas, no interior da câmara aquecida, composta por gases em temperaturas entre 400 e 500°C. A alta

temperatura no interior da câmara permite a secagem instantânea do material que cai por gravidade na extremidade inferior da câmara na forma de grânulos. Após o processo, os gases são eliminados através de uma chaminé (MELCHIADES, 2011).

Figura 10 - Representação de um atomizador *spray dryer*

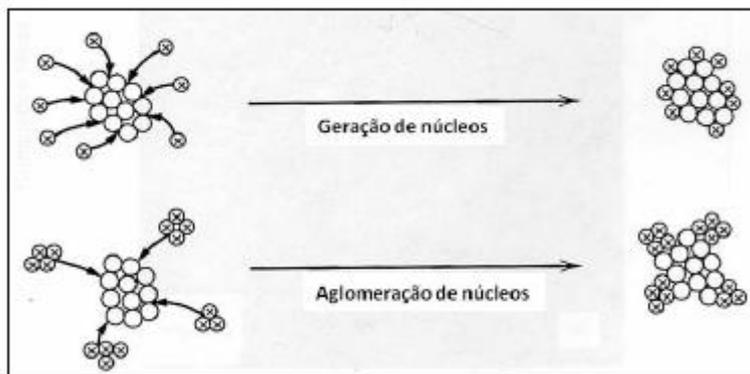


Fonte: MELCHIADES (2011, p. 34).

Quando a moagem é realizada por via seca, realiza-se a granulação. Segundo Stanley-Wood (1983), esse processo pode ser realizado a seco, quando os grânulos são formados através da aplicação de forças de compressão entre as partículas, ou com a presença de líquidos, quando se utiliza água para realizar a formação de grânulos.

Na granulação, o material é granulado em umectadores que pulverizam água sob pressão sobre as partículas, permitindo a obtenção de massas com umidade entre 8 e 11% (MELCHIADES, 2011). A água pulverizada sobre as partículas gera núcleos de aglomeração e as forças de capilaridade mantêm os aglomerados coesos, formando novas camadas de partículas e aumentando o tamanho dos grânulos (REED, 1995 apud MELCHIADES, 2011, p. 36). O esquema deste processo de nucleação e crescimento de grânulos pode ser observado através da Figura 11.

Figura 11 - Nucleação e crescimento de grânulos



Fonte: REED (1995) apud MELCHIADES (2011, p. 36).

Para aumentar a resistência mecânica dos grânulos e evitar que estes se rompam ao se chocarem entre si ou com o equipamento, Stanley-Wood (1983) destaca a possibilidade de uso de ligantes e a formação de pontes cristalinas entre os grânulos em consequência do uso de compostos solúveis na massa.

Tanto a atomização, quanto a granulação têm como função garantir a umidade da massa cerâmica em condições adequadas às etapas subsequentes e à obtenção das características e propriedades dos produtos finais.

Uma umidade inadequada reduz a adesão das partículas, criando peças com menor resistência mecânica. Já, quando excessiva, a umidade pode dificultar ou até impossibilitar a conformação das peças. Por fim, quando distribuída de forma não uniforme, a umidade pode propiciar a formação de trincas, rachaduras e “caroços” nos produtos (PAGANELLI, 2004; ASSOCIACION DEL TECNICOS CERAMICOS, 1990).

Em geral, as empresas produtoras de revestimentos cerâmicos, que utilizam o processo por via seca, utilizam granuladores verticais conforme a Figura 12. Nestes granuladores, a massa, por ação da gravidade, se move da porção superior para a inferior e, ao passar pela porção central, bicos pulverizam gotículas controladas de água sob pressão na massa e pás metálicas a movimentam em alta velocidade (MELCHIADES, 2011).

Figura 12 - Granulador vertical



Fonte: MELCHIADES (2011, p. 37).

Outro equipamento utilizado é o granulador rotativo de alta potência, o qual permite a obtenção de grânulos mais esféricos ao utilizar um sistema de movimentação contracorrente com a movimentação da câmara do equipamento. Neste equipamento, uma maior quantidade de água é adicionada (entre 10 e 15%) o que, normalmente, faz necessária a utilização de secadores para adequar a umidade à etapa de prensagem (MELCHIADES, 2011).

Segundo Nasseti e Palmonari (1997) os pós granulados apresentam uma maior densidade e uma distribuição de tamanho de partículas deslocada na direção da fração grossa, quando comparados aos pós atomizados. Além disso, as peças produzidas por pós granulados apresentam menor retração linear de queima (1,5% a menos), maior absorção de água (1,0 %) e menor resistência mecânica. No entanto, é possível melhorar as características das peças obtidas por pós granulados através da realização de mudanças em parâmetros do processo como, por exemplo, a distribuição de tamanho de partículas, a pressão de compactação e a adição de fundentes (NASSETTI; PALMONARI, 1997).

4.2.3.5 Conformação

A etapa de conformação busca conferir as dimensões e geometrias desejadas e é a responsável por conferir densidade a verde adequada às peças, de modo que não ocorram problemas com a liberação de gás durante a sinterização

(MELCHIADES, 2011).

A conformação pode ser feita por meio de prensagem ou extrusão, sendo a prensagem mais utilizada por apresentar melhor controle dimensional, melhor acabamento superficial e maior produtividade, quando comparada à extrusão (GILBERTONI, 2004).

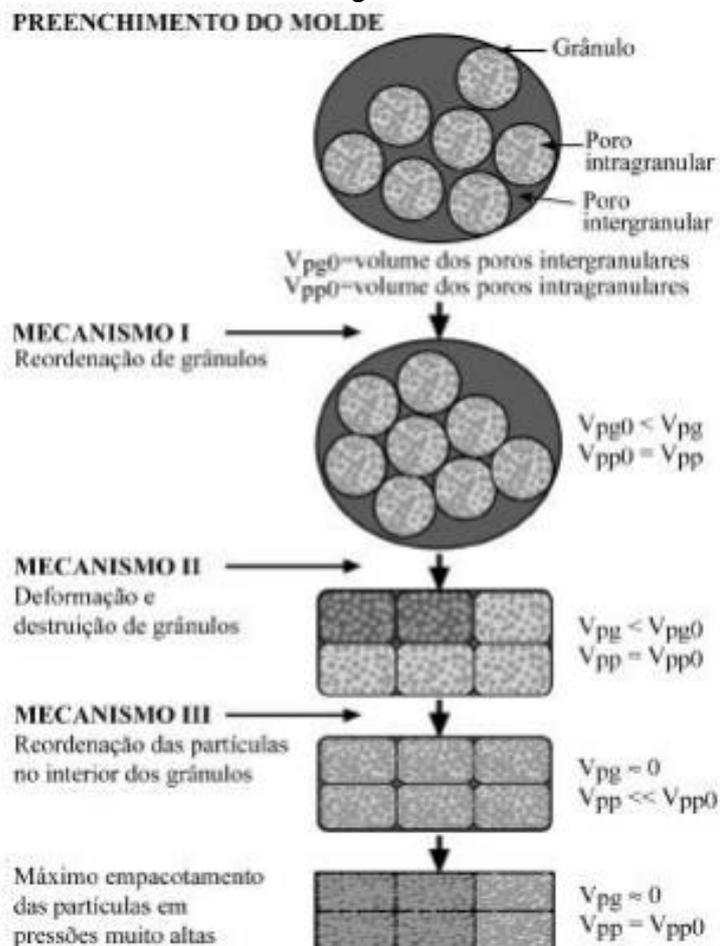
Segundo Albero (2000) “a prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão”. Os objetivos da prensagem consistem em proporcionar resistência mecânica adequada às peças a verde, em conferir a permeabilidade necessária para que os processos de oxidação interna se completem durante o pré-aquecimento e em permitir que o produto adquira as propriedades desejadas após a queima (QUINTEIRO, 1996 apud GILBERTONI, 2004, p. 21).

Uma prensagem inadequada das peças pode resultar em peças com laminações (geradas pelo excesso de carga aplicada) com fissuras e deformações (geradas pelo mau preenchimento do molde e incorreta aeração e extração da peça) e com defeitos gerados pela falta de uniformidade da compactação (HOFFMANN, 2011).

A conformação por prensagem pode ser dividida em cinco etapas sequenciais (Figura 13): o preenchimento do molde, a prensagem inicial, a desaeração da peça, a prensagem final e a retirada da peça do molde (BIFFI, 2002 apud HOFFMANN, 2011, p. 23).

Na compactação ocorre a diminuição do volume de poros e, no caso da compactação de materiais granulares, essa diminuição se dá através da reordenação dos grânulos que passam a ocupar poros intergranulares, seguida pela deformação plástica e destruição de grânulos por esmagamento e, por fim a reordenação de partículas no interior dos grânulos pelo deslizamento das partículas buscando alcançar um empacotamento mais denso (ALBERO, 2000).

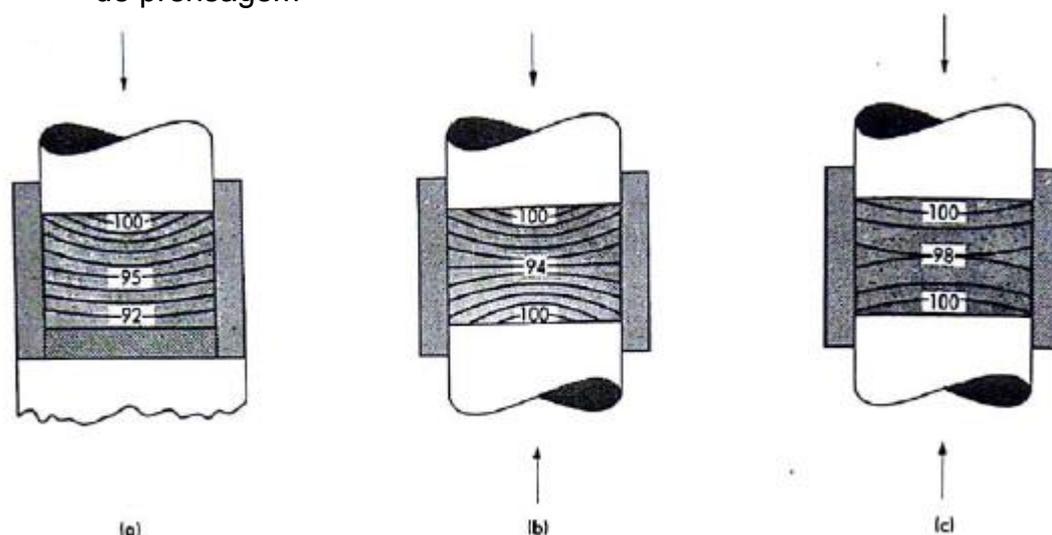
Figura 13 - Mecanismos de compactação de materiais granulares



Fonte: ALBERO (2000, p. 15).

A uniformidade de aplicação da carga é um dos problemas da prensagem a seco para a obtenção de densidades uniformes. A Figura 14, toma como exemplo a distribuição de carga quando utilizado um molde cilíndrico. Em (a) a pressão é aplicada somente de um lado do molde. Em (b) a pressão é aplicada tanto no topo, quando na base do molde, o que aumenta a uniformidade da densidade. Em (c), além da aplicação de carga no topo e na base, há o uso de lubrificante nas paredes do molde ou na mistura, o que acarreta num maior aumento da uniformidade de densidade.

Figura 14 - Distribuição da densidade em um molde cilíndrico sob condições variáveis de prensagem



Fonte: NORTON (1997, p. 132).

Legenda: (a) prensado de um lado;
 (b) prensado de dois lados;
 (c) prensado de dois lados com lubrificante.

Durante a compactação, a umidade da massa, a pressão aplicada, a forma, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partículas são fatores que devem ser controlados.

Segundo Paula, Quinteiro e Boschi (1997) há um aumento linear da densidade aparente das peças a verde conforme aumento da pressão de compactação e, para combinações de pressões e teores de umidade elevados, também há um aumento da densidade aparente, no entanto seu comportamento deixa de ser linear. Este aumento da densidade é decorrência da deformação plástica dos grânulos que compõe a massa.

O aumento da pressão de compactação e, conseqüentemente, da densidade aparente a verde, tem como efeito a diminuição da absorção de água, da retração linear dos corpos pós-queima e da expansão térmica linear, entretanto, o efeito sobre a expansão térmica é relativamente pequeno (MARINO; BOSCHI, 1998). No entanto, um aumento excessivo da pressão de compactação, pode reduzir a permeabilidade e dificultar a oxidação da matéria orgânica presente na massa, impedido que esta saia da peça e dando origem a um defeito conhecido como "coração negro" (MELO, 2006).

Portanto, a pressão de compactação utilizada para fabricação de porcelanatos varia de 350 a 450 kgf/cm² (\approx 35 a 45 MPa), podendo, no caso de *macrograniti*, chegar

a 600 kgf/cm² (\approx 60 MPa), permitindo a obtenção de densidades a verde de 1,95 a 2,00 g/cm³ (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

No caso da umidade, esta apresenta papel lubrificante ou plastificante da argila, tendo como função diminuir o esforço necessário para que partículas de argila escorreguem umas sobre as outras (PAULA; QUINTEIRO, BOSCHI, 1997). Assim, de acordo com Albaro et al. (1983), o teor ótimo de umidade para se alcançar uma compactação máxima, diminui conforme aumento da pressão e, para uma determinada pressão de prensagem, a compactação aumenta com a umidade até alcançar o valor de umidade crítico, a partir do qual a compactação diminui com o aumento da umidade.

Segundo Biffi (2002), o ideal é que a umidade seja mantida acima de 4% para evitar que efeitos como, por exemplo, o inchamento dos bordos, ocorra nos produtos acabados. No entanto, Albero (2000) afirma que, com o aumento da umidade, ocorre a diminuição da fluidez da massa, resultante do aumento das forças de adesão nos pontos de contato entre os grânulos, devido à tensão superficial da água.

A fluidez é uma propriedade fundamental para garantia da homogeneidade do preenchimento do molde da prensa e uma baixa fluidez tende a gerar gradientes de densidade aparente a verde, o que ocasiona diferenças de retração linear e defeitos de fabricação que afetam a precisão dos formatos (QUINTEIRO, 1996 apud MELQUIADES, 2011, p. 67).

De acordo com Paula, Quinteiro e Boschi (1997) é possível obter peças com densidade a verde e, conseqüentemente, com características iguais através de combinações de diferentes pressões e umidade. Portanto, é necessária a combinação adequada entre tais fatores para obtenção dos produtos desejados.

Por fim, é necessário o controle da textura, forma e distribuição de tamanhos dos grânulos que compõem a massa utilizada na compactação. Para que a prensagem ocorra adequadamente é necessário que a massa possua elevadas fluidez e densidade de preenchimento e, segundo Albero (2000), para que estes requisitos sejam atendidos a massa deve ser constituída por grânulos esféricos ou aproximadamente esféricos, de tamanho superior a 60 μ m e textura mais lisa possível. Além disso, as partículas devem ser suficientemente moles e deformáveis para que, durante a prensagem, estas se deformem plasticamente e preencham o molde sem se romperem, deformarem ou aglomerarem uns aos outros nas etapas anteriores a prensagem.

Estudos desenvolvidos por Alberio (2000) mostram que massas que contenham frações de grânulos de tamanho intermediário (entre 125 e 500 μm) apresentam maiores velocidades de fluxo. Já, as massas contendo grânulos de tamanho inferior (menor que 125 μm) apresentam uma velocidade de fluxo sensivelmente menor, devido ao fato de a fluidez da massa ser reduzida conforme aumento do número de pontos de contato entre os grânulos por unidade de volume. Por fim, as massas contendo frações de grânulos com tamanhos superiores a 500 μm apresentam velocidades de fluxo menores que as de frações intermediárias e maiores que as de frações inferiores, devido ao fato de seus aglomerados serem formados por grânulos grandes, aos quais resultam em aglomerados de morfologia irregular durante a etapa de atomização.

4.2.3.6 Secagem

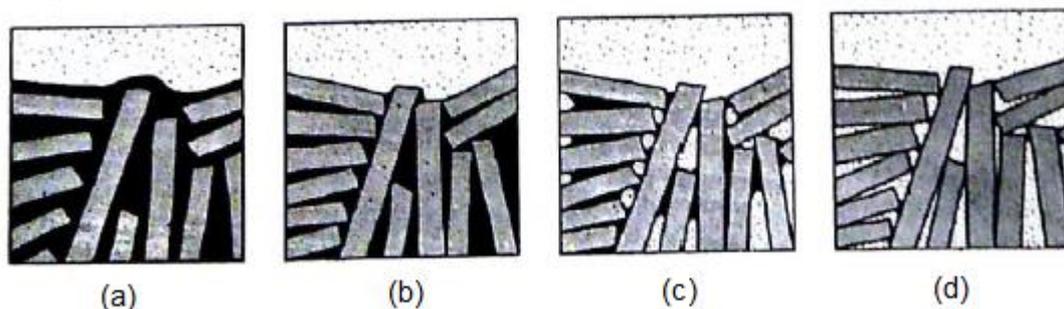
A secagem consiste em uma fase que tem como função a redução da quantidade de água presente na peça prensada (MORAES, 2007). É uma etapa considerada simples em que ocorre de forma simultânea a evaporação da água residual e o aumento da resistência mecânica da peça. Este aumento da resistência mecânica se deve à densificação gerada pelo empacotamento e atração das partículas (PINHEIRO, 2006).

No caso de peças decoradas é necessário que o módulo de resistência à flexão, após secagem, seja entre 25 a 30 kgf/cm^2 para que possam suportar aplicações serigráficas (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

Na secagem a umidade flui do interior para a superfície da peça cerâmica, principalmente devido às forças capilares e, então evapora. Esta evaporação da superfície depende da temperatura e da velocidade do ar e do teor e da temperatura da água. (NOTON, 1997)

A etapa de secagem pode ser dividida em quatro estágios conforme Figura 15. Em (a) ocorre o início da secagem, em velocidade constante e inicialmente pelo interior da peça, até atingir o estágio (b). Em (b) a velocidade de secagem diminui rapidamente e a peça muda de cor, passando de um aspecto úmido (cor escura) para um aspecto seco (cor clara). Em (c) a velocidade de secagem torna-se ainda menor e ocorre a retirada de água de dentro dos poros. Por fim, em (d) a água residual já foi evaporada e as partículas rearranjadas dentro da estrutura (NORTON, 1997).

Figura 15 - Estágios do processo de secagem em uma seção transversal à superfície



Fonte: NORTON (1997, p. 149)

O processo pode ser realizado em secadores verticais ou horizontais. Os ciclos comuns em secadores verticais variam de 45 a 65 minutos, com temperaturas entre 150 e 180°C, dependendo do formato e espessura da placa cerâmica. Em secadores horizontais, os ciclos comuns variam de 15 a 30 minutos, com temperaturas entre 200 e 250°C (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

A secagem de placas cerâmica, em escala laboratorial, é realizada em estufas a temperaturas próximas a 100°C para evaporação da água residual, de modo que a umidade da peça após secagem seja entre 0,4 e 0,6% (MELO, 2006).

A retração linear de secagem consiste na variação das dimensões da peça conforme evaporação da água e empacotamento das partículas. Para evitar a geração de trincas e fissuras nas peças cerâmicas, segundo Oliveira (2000), é conveniente que esta retração seja mantida, no máximo, entre 0 e 0,3%.

Além da temperatura do interior do secador, a temperatura na saída é outra variável importante de controle. No caso de peças com aplicação de sais solúveis em linhas de esmaltação, por exemplo, essa temperatura deve permanecer constante para que haja uma difusão uniforme dos sais para o interior das placas. Caso contrário, problemas relacionados à tonalidade, especialmente, após o polimento, podem ser acentuados (OLIVEIRA; HOTZA, 2015).

O processo de secagem é a principal fonte de defeitos na maioria dos produtos cerâmicos e, estes defeitos variam entre defeitos visíveis (trincas e rachaduras) a invisíveis (redução nas propriedades físicas dos produtos) (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

Portanto, pode-se afirmar que a etapa de secagem tem como objetivo a

remoção da água a uma taxa controlada, com um custo mínimo e de modo que, ao final do processo, as propriedades físicas do produto não tenham sido afetadas e estejam em níveis ótimos.

4.2.3.7 Esmaltação

A esmaltação é uma técnica de acabamento muito aplicada para decoração de peças cerâmicas e sua utilização em superfícies de porcelanatos permite a coloração intensa do produto com menor custo, a obtenção de colorações diversas e produtos com aspecto vítreo, além de possibilitar a criação de diversas decorações (MENEGAZZO, 2001).

Nesta etapa, as placas de revestimento são cobertas por esmaltes que, segundo Davim, Oliveira e Fernandes (2008), podem ser definidos como suspensões compostas por matérias-primas naturais ou químicas que são aplicadas em corpos cerâmicos para acabamento técnico e estético. Os esmaltes formam uma camada vítrea sobre o suporte cerâmico e, essa cobertura tem como objetivo fornecer características específicas de cor e aparência combinadas com dureza superficial e resistência à corrosão, à abrasão, ao calor e ao choque térmico (EPPLER, R.; EPPLER, D., 2000).

As propriedades dos esmaltes ou vidrados dependem de sua composição química, de suas condições de aplicação e do processo de fabricação. No entanto, dentre as principais propriedades desejáveis estão as propriedades físico-químicas (impermeabilidade, resistência ao desgaste e a manchas, resistência a agentes químicos, resistência mecânica e térmica etc.), as propriedades de aplicação (viscosidade, fusibilidade, homogeneidade na superfície, granulometria, reologia da suspensão etc.) e as propriedades estéticas (brilho, opacidade, transparência, cor etc.) (PRACIDELLI, 2008).

As propriedades de aplicação estão relacionadas às características da suspensão, portanto é necessário que a barbotina do esmalte apresente baixa velocidade de sedimentação, alta mobilidade, baixa viscosidade, alto limite de escoamento após evaporação parcial da água, baixa retração de secagem, alta elasticidade em estado seco e estabilidade das propriedades com o envelhecimento (NORTON, 1973).

Alguns dos requisitos fundamentais dos esmaltes são a capacidade de

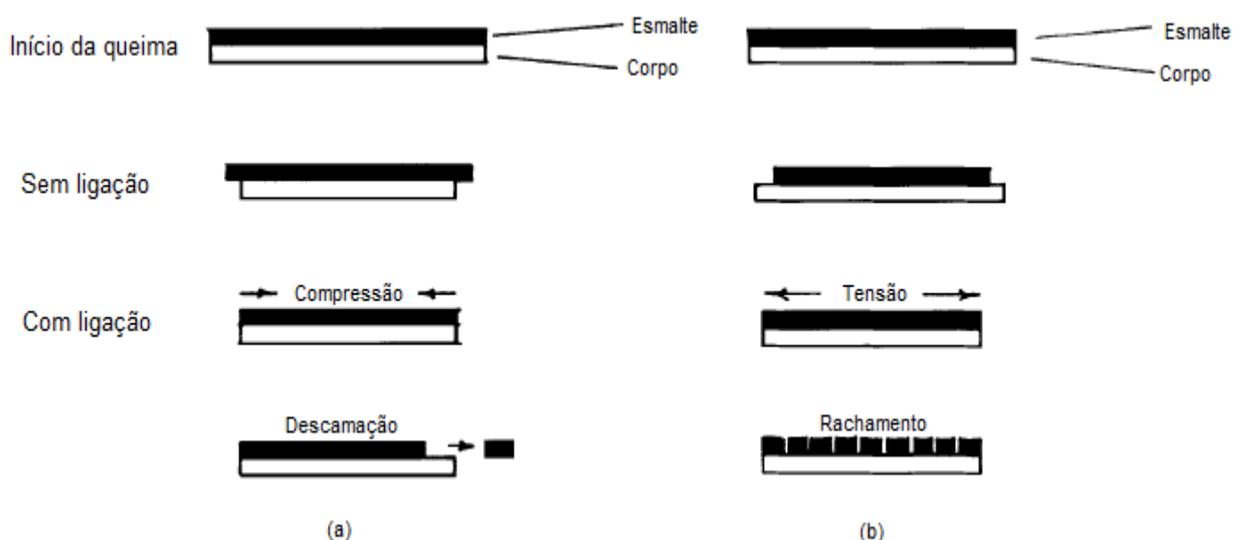
adaptação e a aderência ao suporte cerâmico. A adaptação está relacionada aos coeficientes de dilatação térmica do esmalte e do suporte, sendo o mais desejável, que o coeficiente do esmalte seja ligeiramente menor que o do suporte, de modo que fique sujeito a uma compressão sem o surgimento de trincas (DAVIM; OLIVEIRA; FERNANDES, 2008). Já, a aderência está relacionada à estrutura eletrônica e às ligações químicas formadas, principalmente, entre os óxidos do esmalte e o suporte cerâmico. A rugosidade da superfície do suporte, também influencia na aderência, de modo que, uma maior rugosidade aumenta a área de contato e, conseqüentemente, a aderência (EPPLER, R.; EPPLER, D., 2000).

A Figura 16 representa o comportamento do conjunto esmalte-suporte durante a queima, conforme variação entre os coeficientes de expansão térmica linear. Em ambos os casos, um corpo cerâmico revestido com um esmalte é submetido à queima, inicialmente com a mesma dimensão e, à medida em que a louça se move através do ciclo de resfriamento, o esmalte começa a se solidificar até que a temperatura ambiente seja alcançada, onde as duas partes estão rigidamente ligadas. A partir deste ponto os efeitos das diferenças nos coeficientes lineares de expansão térmica do esmalte e do substrato aparecerão (EPPLER, R.; EPPLER, D., 2000).

Em (a), supondo que a expansão térmica do esmalte seja menor que a do corpo e que as duas camadas não estejam em perfeita adesão, elas se contrairão em taxas diferentes, de modo que o suporte apresentará maior contração que o esmalte. No entanto, se o conjunto estiver com ótima aderência, o esmalte será comprimido e o substrato estará permanentemente em tensão, mantendo-se as dimensões iguais. Por fim, se somente uma parte do esmalte estiver aderida ao suporte, podem ser geradas fraturas de alívio de estresse na interface, conhecidas como descamação (EPPLER, R.; EPPLER, D., 2000).

Em (b) a expansão térmica do esmalte é maior que a do substrato, portanto, o esmalte, quando não aderido ao suporte, tende a contrair mais do que o corpo. Já, quando a aderência entre o conjunto é ótima, os comprimentos finais das duas partes devem ser o mesmo, então o esmalte comprimirá o substrato e sofrerá esforços de tração em balanceamento. No entanto, o esmalte é menos capaz de suportar forças de tração do que forças de compressão, o que leva a formação de rupturas, chamadas de rachaduras (EPPLER, R.; EPPLER, D., 2000).

Figura 16 - Expansão térmica de esmaltes conforme variação do coeficiente linear (α)



Fonte: Adaptado de EPPLER, R. e EPPLER, D. (2000).

Legenda: (a) $\alpha_{\text{esmalte}} < \alpha_{\text{suporte}}$;
 (b) $\alpha_{\text{esmalte}} > \alpha_{\text{suporte}}$.

A cor e a tonalidade dos esmaltes podem ser alteradas conforme a necessidade e as exigências do consumidor. Para isso, tais características dependem, basicamente, dos compostos, em geral, misturas de óxidos, que formam os esmaltes. A Tabela 6 exemplifica, de forma simplificada, as possíveis variações de cores em função da composição química do esmalte.

Tabela 6 - Famílias de corantes e compatibilidade com esmaltes

Cor	Radical	Vidrado Recomendado
Amarelo	Zr.Si.Pr	Adequado para todo tipo de vidro.
		Especialmente recomendado para vidrados com baixo teor de álcalis. Pequenas adições de zircônio podem aumentar a estabilidade.
Coral	Zr.Si.Fe	Adequado para todo tipo de vidro.
		Melhor desempenho em vidrados sem chumbo e com baixo teor de boro e zinco. Pequenas adições de zircônio podem aumentar a estabilidade.
Azul	Zr.Si.V	Adequado para todo tipo de vidro.
		Melhor desempenho em vidrados sem chumbo e com baixo teor de álcalis e boro. Pequenas adições de zircônio podem aumentar a estabilidade.
Vinho Lilás	Cr.Sn	Adequado para vidro com alto teor de cálcio e um conteúdo mínimo de zinco e boro.
	Cr.Sn.Ca	A presença de estanho melhora a estabilidade da cor.
Amarelo	Zr.V	Adequado para todo tipo de vidro. Baixos teores de chumbo e álcalis são favoráveis.
Verde	Co.Cr.Al.Zn	Adequado para todo tipo de vidro.
Azul	Co.Cr.Al Co.Si	Adequado para todo tipo de vidro.
Preto Cinza	Co.Cr.Fr.Ni.Zr	Adequado para todo tipo de vidro.
		Os melhores resultados são obtidos com baixo teor de zinco.
Marrom	Co.Cr.Fe.Ni.Zr	Adequado para todo tipo de vidro.
		Os melhores tons de avermelhado são obtidos com alto teor de zinco e baixo teor de cálcio e zircônio.
Vermelho Laranja	Zr.si.Cd.Se	Adequado para todo tipo de vidro. Adições de zircônio são favoráveis.

Fonte: Adaptado de ABRIL FILHO (1999).

4.2.3.8 Queima

A queima ou sinterização é a etapa que permite a consolidação do material enquanto organiza a microestrutura da peça. Ela é a principal responsável pela formação da microestrutura e pelas propriedades de baixa absorção de água e baixa

porosidade das peças, uma vez que é nesta etapa que ocorre a formação de fase líquida, a qual é responsável pela redução da porosidade das peças e por sua densificação. (MENEGAZZO, 2001).

Na queima de porcelanatos a densificação acontece por meio de um mecanismo denominado sinterização em fase líquida, o qual acontece devido à formação de uma fase líquida viscosa que diminui as forças de tensão superficial, aumentando a retração e diminuindo a porosidade aberta (GERMAN, 1985 apud GIBERTONI, 2004, p. 26).

A finalidade da sinterização em fase líquida é aumentar as taxas de densificação e alcançar um crescimento acelerado do grão ou produzir propriedades específicas de contorno de grão. Nesse tipo de sinterização o líquido se espalha para cobrir as superfícies sólidas, resultando em partículas separadas por uma ponte líquida. Portanto, a presença da fase líquida leva a uma maior densificação da peça através de um melhor rearranjo do sólido particulado e de um maior transporte de matéria através do líquido. No entanto, a sinterização em fase líquida apresenta como desvantagem o fato de a fase líquida usada para promover a sinterização permanecer como uma fase intergranular vítrea podendo reduzir propriedades mecânicas de alta temperatura, tais como resistência à fluência e à fadiga (RAHAMAN, 2003).

A fase líquida formada durante a sinterização é gerada pelos minerais alcalinos presentes na massa cerâmica e sua formação deve ser controlada para evitar a formação repentina de um grande volume de líquido que levará à distorção do corpo sob a força da gravidade. Sua viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, à medida em que a temperatura aumenta, ocorre a diminuição da viscosidade da fase e essa diminuição da viscosidade permite um melhor preenchimento dos poros por meio de forças de capilaridade (RAHAMAN, 2003; SANCHEZ et al., 2001).

Segundo Kingery, Bowen e Uhlmann (1976) citados por Menegazzo (2001) a densificação, conforme as forças de capilaridade, ocorre por cinco processos de ocorrência simultânea:

- Formação de uma fase líquida que permite o rearranjo das partículas e, conseqüentemente, um empacotamento mais efetivo. Caso o volume de líquido seja suficiente, este preencherá completamente os interstícios gerando uma densificação completa.
- Ocorrência de deformação plástica e fluência entre os pontos de contato das partículas possibilitando um novo rearranjo das mesmas.

- Dissociação de partículas menores que são transferidas via líquido, permitindo o crescimento de partículas maiores. Crescimento e mudança do formato dos grãos resultante de rearranjos de partículas adicionais geradas pela pressão capilar constante existente.
- Aparecimento de contrações nas peças devido à aproximação entre os centros das partículas produzida pela transferência de material da área de contato em sólido/líquido.
- Criação de um esqueleto sólido através de um completo molhamento, recristalização e crescimento de grãos.

Outro processo importante que ocorre durante a queima é a eliminação dos gases presentes no interior das peças, formados pela decomposição de materiais orgânicos e minerais. Com o avanço da sinterização os gases vão sendo eliminados, no entanto, a partir de certo estágio em que a fase líquida já envolve quase todos os poros, os gases passam a ficar aprisionados no interior da peça. Com isso, o avanço da fase líquida e a eliminação dos gases passam a se confrontar, de modo que os gases aprisionados dificultam o avanço da fase líquida e a fase líquida dificulta a eliminação dos gases, prejudicando a densificação (MORAES, 2007).

A exploração bem-sucedida da sinterização via fase líquida depende do controle dos materiais e parâmetros de processamento e requer um baixo ângulo de contato, baixo ângulo diédrico, alta solubilidade do sólido no líquido, empacotamento homogêneo das partículas, distribuição homogênea do líquido e tamanho de partícula fina (RAHAMAN, 2003).

Em geral, as peças de porcelanatos são fabricadas através dos processos de monoqueima ou biqueima. A monoqueima consiste em uma etapa de tratamento térmico onde o suporte e o esmalte são queimados, simultaneamente, em um único ciclo térmico (OLIVEIRA; HOTZA, 2015). No processo de biqueima o tratamento térmico é realizado somente no esmalte, uma vez que o suporte passa pelo processo de queima anteriormente. Esta técnica apresenta desvantagens quando comparada a técnica de monoqueima, dentre elas: o maior consumo energético, o maior ciclo de produção e a necessidade de mão-de-obra intensiva (GORINI; CORREA, 1999).

Em alguns casos, onde deseja-se a criação de efeitos de decoração na peça já esmaltada, é utilizada uma técnica com terceira queima, de modo que o produto esmaltado e decorado é recolocado no forno sob temperaturas mais baixas para obtenção do design definitivo. Esta técnica permite a decoração de pequenas

quantidades de peças sem variação de tonalidade e a obtenção de produtos com efeitos especiais como, por exemplo, pinturas metálicas, alto-relevo etc. (GORINI; CORREA, 1999).

Inicialmente, os porcelanatos eram produzidos através de um processo de queima a 1200°C durante períodos de 40 a 50 horas. No entanto, entre os anos 70 e 80, a substituição dos fornos possibilitou a redução do tempo de queima para ordem de 35 a 90 minutos (HOFFMANN; SANTOS; MORELLI, 2012). Foi após o desenvolvimento dessa queima rápida que o porcelanato passou a ganhar maior destaque no mercado devido às suas características modernas e técnicas que permitem versáteis aplicações.

A temperatura e o tempo do ciclo de queima são as principais variáveis operacionais da etapa de queima e, segundo Menegazzo (2001), dependendo da composição, do grau de moagem da massa e do grau de compactação das peças, a temperatura de queima para os porcelanatos pode variar de 1190 a 1250°C e as peças devem permanecer em temperatura máxima por cerca de 5 a 7 minutos.

Durante a sinterização, quando há, dentre as matérias-primas, a presença de quartzo, é importante que o controle da temperatura seja maior. O quartzo apresenta a transformação da fase α para a β em temperatura próxima a 573°C e, esta transformação resulta em uma expansão linear de 0 a 45% do cristal e um aumento do volume da peça superior a 3%. Essa mudança volumétrica pode levar ao surgimento de trincas, portanto é necessário que, durante essa transformação, a taxa de aquecimento seja mais lenta (MORAES, 2007; RYAN, 1978).

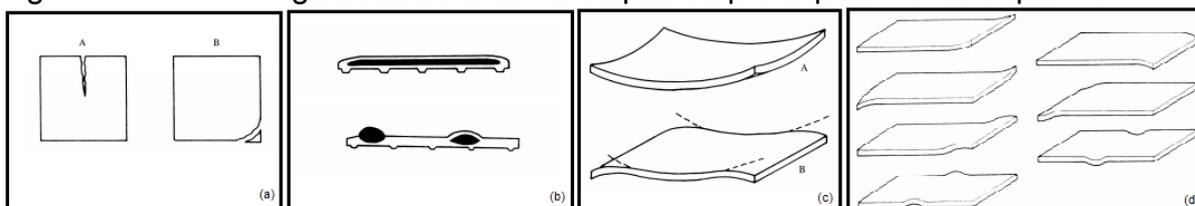
Após a sinterização, em consequência da densificação, é comum que ocorram retrações lineares nas peças, em geral, de 7 a 8% e, apesar de não ser comum, pode ocorrer a expansão das peças e este fato pode ser explicado pelas seguintes situações: homogeneização insuficiente das matérias-primas, o que gera um alto índice de porosidade devido a formação de pouca fase líquida; adição exagerada de minerais contendo óxidos alcalino-terrosos (Ca, Mg); e a utilização de feldspatos pouco fundentes em temperaturas menores que 1200°C (BERTHER, 1993 apud MORAES, 2007, p. 48; GIBERTONI, 2004).

Com o desenvolvimento tecnológico, a sinterização de porcelanatos passou a ser feita em fornos contínuos, a rolo, os quais consistem de um longo túnel com queimadores posicionados em sua lateral, por cima (câmara superior) e por baixo (câmara inferior) do plano que delimita os rolos e cuja exaustão dos gases é feita na

direção da saída para a entrada. Esses fornos são subdivididos em três zonas: a zona de pré-aquecimento, a zona de queima, onde se atinge a máxima temperatura e a zona de resfriamento, onde as peças são resfriadas lentamente pelo ar do interior do forno (DUTRA, 2007; MONFORT et al., 2013).

A regulagem dos parâmetros operacionais dos fornos merece grande atenção, pois uma regulagem incorreta pode acarretar em defeitos nas peças. Os defeitos gerados durante a queima podem ser subdivididos conforme a zona em que acontecem. No caso do pré-aquecimento, os problemas mais comuns são o aparecimento de trincas, “coração negro”, decomposição de carbonatos e defeitos geométricos. Já na zona de queima, é mais comum o aparecimento de defeitos de planaridade (SACMI-IMOLA, 1997). Esses defeitos podem ser observados na Figura 17 e são explicados conforme SACMI-IMOLA (1997):

Figura 17 - Defeitos gerados durante as etapas de pré-aquecimento e queima



Fonte: Adaptado de SACMI-IMOLA (1997).

Legenda: (a) Trincas de pré-aquecimento;
 (b) “Coração negro”;
 (c) Defeitos geométricos;
 (d) Defeitos de planaridade na zona de queima.

- a) Trincas de pré-aquecimento – Em geral, são menores que as trincas produzidas por choques mecânicos (30-40 mm) e nunca aparecem nos cantos da peça. Frequentemente, são formadas em peças localizadas em fileiras próximas às paredes do forno, no entanto, em condições de temperatura muito desfavoráveis, podem se formar em peças do centro do forno.
- b) “Coração negro” – Formado pela combustão incompleta de resíduos orgânicos e pode apresentar intensidades e formas variáveis conforme o contaminante da massa, sua tipologia e as variáveis do processo produtivo. Em peças brancas apresenta coloração entre amarelo-verde-cinza e em peças vermelhas entre amarelo-cinza-preto.

- c) Defeitos geométricos – Resulta em modificações, principalmente, na planaridade e ocorre quando o gradiente térmico no pré-aquecimento é excessivamente elevado, gerando tensões que levam a curvatura côncava ou convexa da peça.
- d) Defeitos de planaridade produzidos na zona de queima – Gerados pelo gradiente térmico heterogêneo, onde a parte superior da peça é submetida a temperaturas maiores que a parte inferior. Deste modo, a parte submetida à maior temperatura apresenta contração mais acentuada que a demais. Estes defeitos ocorrem, especialmente, nas zonas central e final do forno, onde há maior variação da temperatura.

A fase de resfriamento também merece atenção, uma vez que é nesta que se formam as tensões residuais que podem gerar desajustes entre o conjunto suporte/esmalte e curvaturas e trincas resultantes da heterogeneidade do resfriamento da peça (CANTAVELLA et al., 2008).

Entre 1250 e 1100°C, o resfriamento rápido evita a cristalização de cristobalita e favorece a formação de cristais transparente, no entanto resfriamentos demasiadamente rápidos aumentam o gradiente de temperatura no interior da peça provocando perfis de tensões em seu interior. Entre 573 e 200°C é necessário que o resfriamento seja realizado de forma lenta para que as transformações do quartzo não gerem trincas no interior do produto. (CANTAVELLA et al., 2008; MORAES, 2007).

4.2.3.8.1 Reações de queima

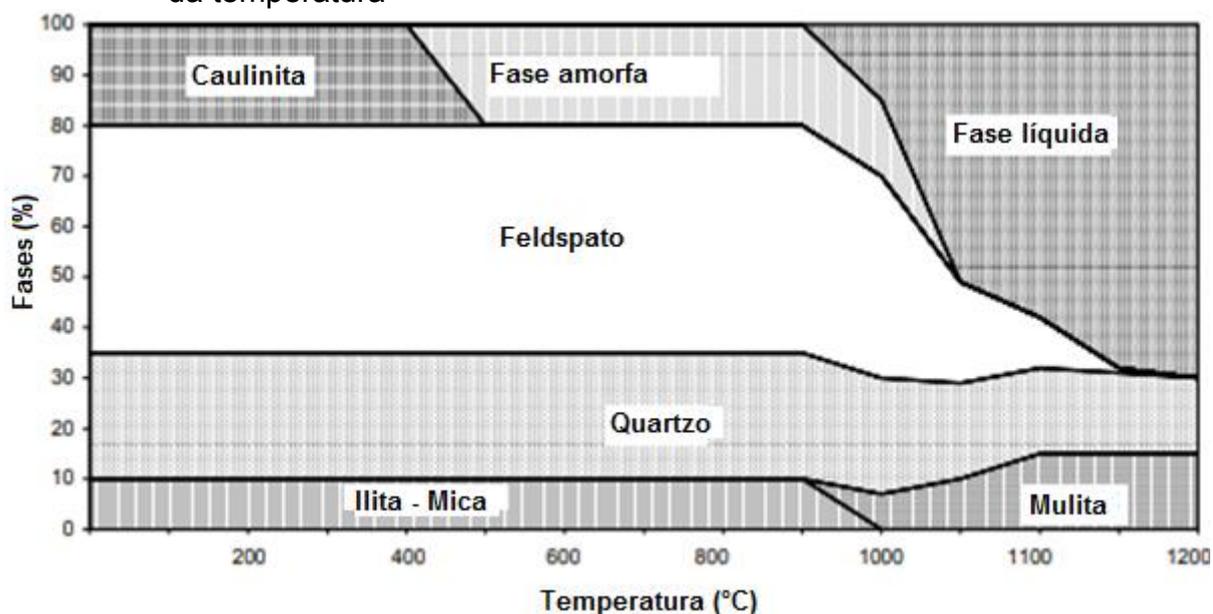
As propriedades e características dos porcelanatos dependem da microestrutura formada durante a queima, a qual depende das transformações de fases em função da composição e da temperatura. Os processos de transformações de fase que ocorrem durante a sinterização são fatores fundamentais e envolvem a decomposição de minerais argilosos, a formação de fases amorfas, a fusão parcial de feldspatos e quartzo em composições eutéticas e a solução/precipitação de mulita. Essas transformações são responsáveis pela formação da microestrutura do produto final (ZANELLI et al., 2003).

Embora os processos de fabricação do porcelanato e da porcelana sejam semelhantes, a diferença de tempo entre os processos leva a grandes diferenças na percentagem de fases cristalinas nos produtos finais, de modo que a porcelana

possua maior quantidade de mulita, enquanto que no porcelanato o quartzo seja mais abundante que a mulita (MARTÍN-MÁRQUEZ; RINCÓN; ROMERO, 2008).

A Figura 18 representa o diagrama da evolução das fases de uma massa de porcelanato em função da temperatura. Nota-se que entre 400 e 600°C ocorre a quebra de minerais de argila, provocando a formação de fases amorfas (por exemplo, metacaulinita) e que entre 900 e 1000°C estas fases são convertidas em mulita + sílica (proveniente da metacaulinita) ou mulita + fase líquida rica em K (proveniente da ilita) (ZANELLI et al., 2003).

Figura 18 - Diagrama de evolução de fases de uma massa de porcelanato em função da temperatura



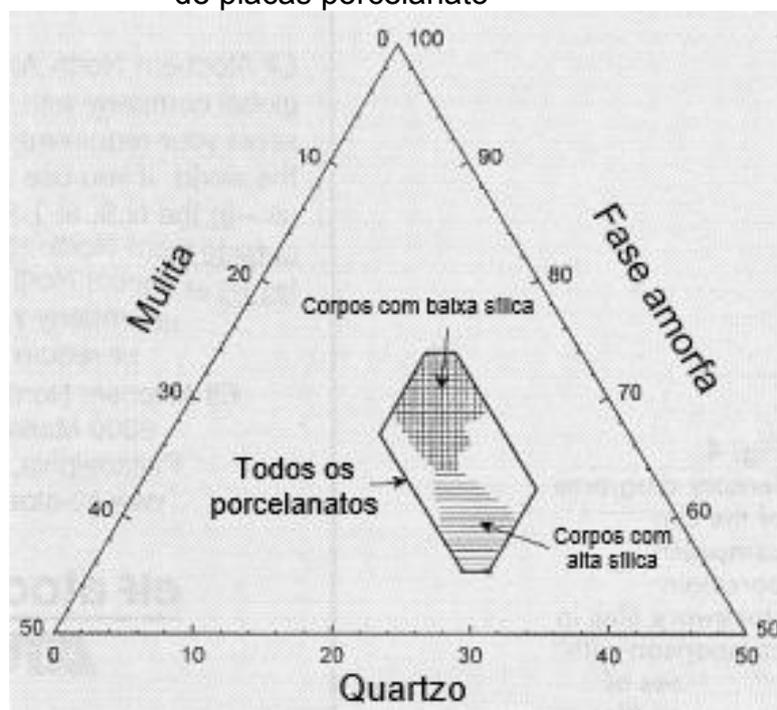
Fonte: Adaptado de ZANELLI et al. (2003).

Conforme observado no diagrama, em composições típicas de porcelanatos, as reações predominantes durante a queima são a formação de mulita e de fase vítrea e a composição de fases do grés porcelanato consiste, basicamente, nas fases formadas durante a queima (mulita e fase amorfa) e nas fases residuais presentes no corpo original não queimado.

A Figura 19 mostra um diagrama ternário da composição de fases presente nos porcelanatos e, como pode-se observar, a fase mais abundante é a amorfa, que apresenta variação entre 52-70% em massa, com maiores valores em produtos ricos em MgO. O quartzo está presente em percentuais que variam de 15 a 29% em massa, com maiores valores frequentes em corpos ricos em sílica e menores valores em

amostras ricas em MgO. A mulita exibe uma variabilidade de 8-17% em massa com a maioria dos valores entre 12 e 16% em massa (DONDI et al., 1999).

Figura 19 - Diagrama ternário da composição da fase de placas porcelanato



Fonte: Adaptado de DONDI et al. (1999).

4.2.3.8.1.1 Formação de mulita

A mulita é uma fase de solução sólida de alumina e sílica comumente encontrada em cerâmicas e de rara ocorrência como um mineral natural. Trata-se de uma fase intermediária do sistema $Al_2O_3.SiO_2$ estável à pressão atmosférica, a qual pode ser fabricada em formas granulares transparentes, translúcidas e opacas (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008).

A mulita é um composto com relação molar aproximada de 3:2 de alumina e sílica obtida como produto de aquecimento de argilas caulíníficas. O processo se inicia quando a caulinita, submetida a temperaturas próximas a $980^\circ C$, se decompõe em fases de espinélio, de mulita primária e de silicatos de alumínio vítreos. Com o aumento da temperatura, o espinélio se transforma em mulita primária e a fase de silicato de alumínio permite a nucleação e o crescimento da mulita secundária (GIBERTONI, 2004).

A Figura 20 mostra um diagrama de fases para um sistema sílica-alumina em

temperatura a partir de 1500°C e exemplifica as reações formadas conforme variação da temperatura e da porcentagem de SiO₂ e Al₂O₃. Em temperaturas inferiores, a ordem das reações acontece da seguinte forma (SHACKELFORD; DOREMUS, 2008):

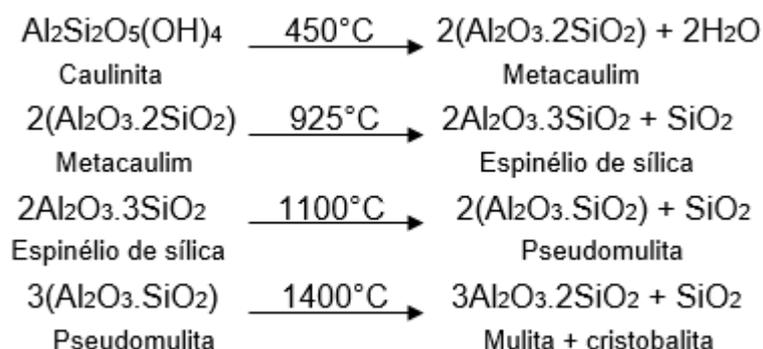
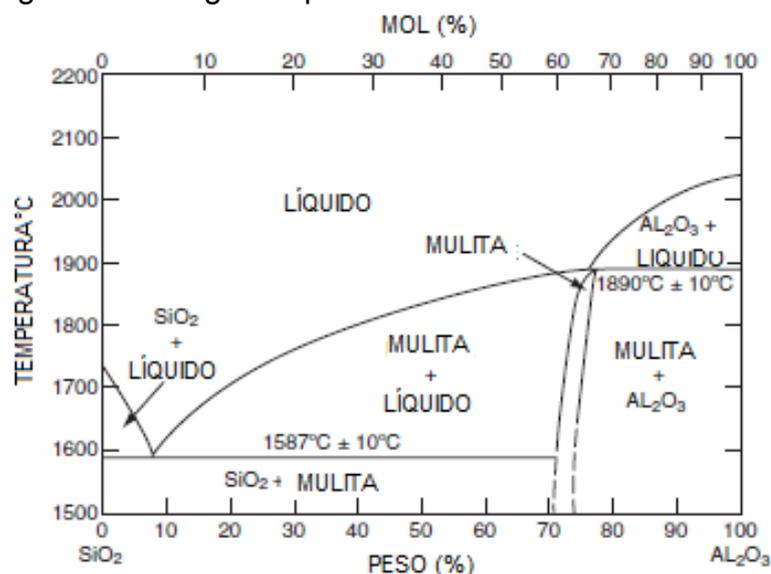


Figura 20 - Diagrama para o sistema alumina-sílica



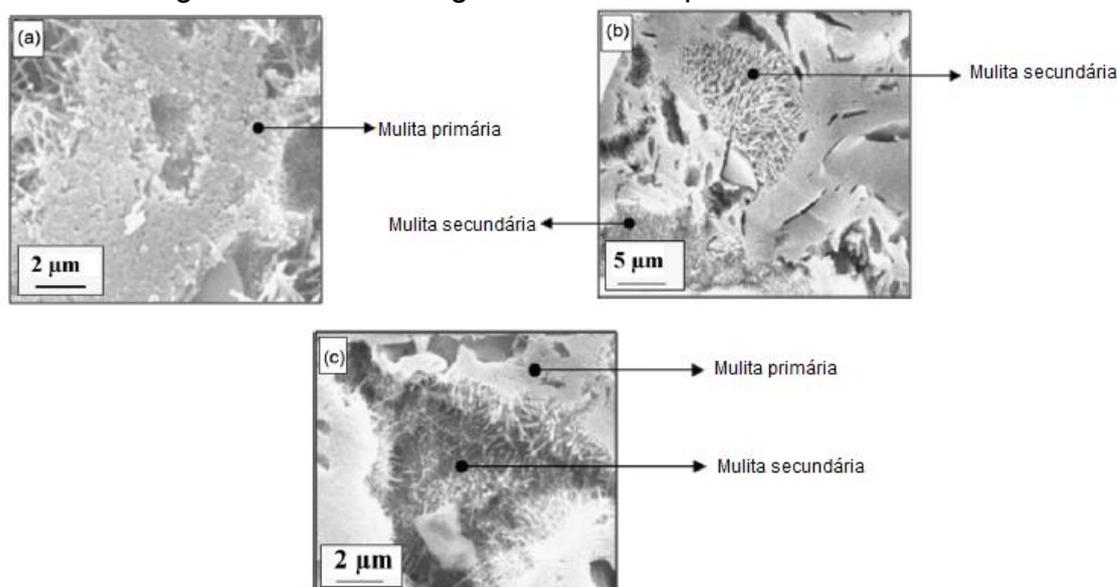
Fonte: Adaptado de SHACKELFORD e DOREMUS (2008).

A mulita secundária, formada em temperaturas mais elevadas, se caracteriza por sua estrutura de cristais aciculares com comprimento consideravelmente maiores do que sua espessura. A Figura 21 mostra um conjunto de imagens microscópicas de regiões de uma peça porcelanato onde é possível observar a presença de cristais de mulita primária e secundária.

A formação dos cristais aciculares da mulita secundária acontece a partir das fases líquidas de maior viscosidade e, como a distribuição dos componentes dessa fase é aleatória, a formação das agulhas acontece em todas as direções, se

entrelaçando e formando uma rede tridimensional que aumenta a resistência da peça (GIBERTONI, 2004).

Figura 21 - Imagens de MEV de região com mulita primária e secundária



Fonte: Adaptado de MARTÍN-MÁRQUEZ, RINCÓN e ROMERO (2010).

Legenda: a) Região com presença de mulita primária;
 b) Região com presença de mulita secundária;
 c) Região com presença de mulita primária e secundária.

4.2.3.8.1.2 Formação de fase vítrea

A fase vítrea se forma pela fusão dos minerais alcalinos e do quartzo presentes na massa cerâmica e sua formação deve ocorrer em tempo adequado para que permita a densificação sem proporcionar grandes deformações na peça (GIBERTONI, 2004).

Segundo Zanelli et al. (2003), considerando formulações de porcelanatos com variações na porcentagem de feldspato (predominantemente sódico ou potássico e misto de potássico-sódico), após a rápida fusão dos eutéticos de quartzo e feldspato, a principal alteração química da fase é um enriquecimento gradual em sílica sem variações relevantes na relação Na/K e para o intervalo de 1100 a 1200°C, as formulações sódicas exibem uma faixa de composição mais estreita em relação aos corpos potássicos, resultando em um produto mais rico em sílica.

Dentre as propriedades físicas da fase, a viscosidade e o volume são as que

apresentam maior influência nas características finais da peça.

A viscosidade depende da temperatura e da composição química da fase. Com relação à temperatura, há uma diminuição da viscosidade conforme adição de calor. Conforme a composição química, composições ricas em potássio apresentam maior viscosidade do que composições sódicas ou mistas (ZANELLI et al., 2003).

A redução da viscosidade permite aumento da densificação, no entanto alta viscosidade previne grandes deformações na peça e aumentam a nucleação e o crescimento dos cristais de mulita. Portanto, a viscosidade da fase deve ser suficiente para que a densificação ocorra sem causar consideráveis deformações ao produto final (GIBERTONI, 2004).

O volume da fase líquida deve ser o mínimo suficiente para molhar os contornos de grãos, favorecer o processo de difusão e garantir a vitrificação e este varia conforme a porosidade inicial do corpo, de modo que quanto maior a porosidade, maior a retração, o volume requerido e o tempo necessário para a vitrificação e densificação (GIBERTONI, 2004).

4.2.3.9 Retífica e polimento

Após a queima, as peças são retificadas a fim de garantir que todas atendam ao padrão geométrico e que apresentem o mesmo tamanho. Esse processo é feito através de rolos diamantados que trabalham de lados contrapostos das placas e que são conduzidos por correias (BIFFI 2002 apud MORAES, 2007, p. 49; GIBERTONI, 2004).

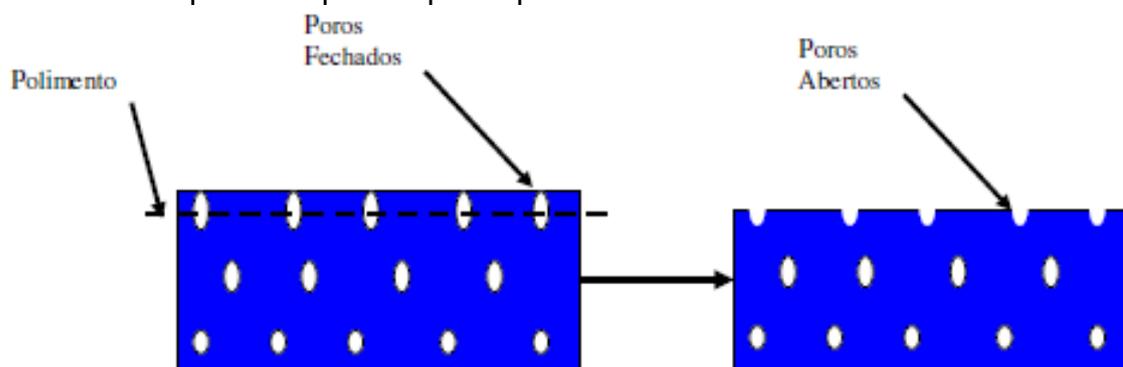
Para garantir melhor acabamento estético e brilho às peças, estas podem ser submetidas à etapa de polimento. Nesta fase, um equipamento contendo de 6 a 8 rebolos abrasivos, em geral, à base de carbetos de silício, rotacionam a alta velocidade sobre a superfície da peça (MENEGAZZO, 2001).

A etapa de polimento normalmente é dividida em três partes. A primeira é responsável pelo desgaste acentuado da peça, permitindo o nivelamento da superfície com abrasivos mais grossos (100 *mesh* a 200 *mesh*). A segunda utiliza abrasivos de 240 *mesh* a 700 *mesh* para apagar ranhuras deixadas pelas cabeças anteriores e uniformizar a peça, deixando-a lisa. A terceira etapa é o polimento propriamente dito, onde utiliza-se abrasivos finos (800 *mesh* a 3000 *mesh*) para conferir brilho a peça (ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005).

O controle da microestrutura é fundamental para garantir a qualidade das características finais da peça, uma vez que, no polimento, cerca de 0,5 a 1,0mm da superfície é removida, permitindo a abertura, na superfície, de poros antes fechados no interior do corpo. Isso diminui a resistência às manchas e pode possibilitar a deterioração da superfície (DONDI et al., 1999; ROSSO; CUNHA; ROJAS-RAMÍREZ, 2005). A Figura 22 exemplifica o processo de remoção da camada superficial durante o polimento e o aparecimento de poros aberto na superfície.

Uma das características do porcelanato polido é a presença de uma superfície lisa, de fácil limpeza e com baixa tendência ao acúmulo de sujeiras. No entanto, a abertura de poros durante o polimento pode permitir a penetração de partículas capazes de manchar a superfície. Assim, para amenizar este manchamento, algumas empresas realizam tratamentos denominados de "proteção anti-manchas", o qual consiste na aplicação de produtos que impeçam a penetração das partículas causadoras de tais manchas (MENEGAZZO, 2001).

Figura 22 - Remoção da camada superficial e surgimento de poros abertos na superfície após etapa de polimento



Fonte: MORAES (2007, p. 50).

4.3 ROCHAS POTÁSSICAS NA PRODUÇÃO DE PORCELANATOS

As rochas potássicas são aquelas formadas, essencialmente, por minerais ricos em potássio e que apresentam razão $K_2O/Na_2O > 1$. Tais rochas são compostas principalmente por feldspatos, feldspatoides e micas e apresentam vasta gama de aplicações (CARVALHO, 2011; LUZ; LINS, 2008).

De modo geral, as rochas potássicas são utilizadas como fonte de extração do potássio empregado na indústria como fertilizantes, como nutrientes para animais, na fabricação de produtos químicos e farmacêuticos e como fundente em massas

cerâmicas (LUZ; LINS, 2008).

Na indústria cerâmica, utiliza-se tais rochas como fonte de feldspato, o qual age como fundente e fonte de sílica em formulações de cerâmicas de revestimento. No Brasil, os pegmatitos são as principais rochas potássicas utilizadas como fonte de feldspato empregados na produção de porcelanatos (BARBATO; OGASAWARA; SAMPAIO, 2008).

Segundo Barbato, Ogasawara e Sampaio (2008), os pegmatitos utilizados como fontes de feldspatos para a indústria cerâmica são lavrados principalmente da região Nordeste brasileira e do Norte mineiro devido às suas características de pureza, abundância e tamanho dos cristais. No entanto, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2016), as indústrias cerâmicas brasileiras estão localizadas principalmente nas regiões Sul e Sudeste, o que acarreta um aumento no custo de produção resultante do frete para transporte da matéria-prima ao polo cerâmico. Assim, a busca por matérias-primas alternativas e com localização próxima às indústrias cerâmicas traz a possibilidade de redução de custos na produção.

Outras rochas potássicas que podem ser empregadas na indústria de cerâmicas de revestimento como fonte alternativa de feldspatos são os nefelina sienitos, granitos, aplitos, areia feldspática, fonólitos e filitos (LUZ; LINS, 2008).

O alto custo e a exaustão de reservas de melhor qualidade de feldspatos vem ganhando atenção da comunidade científica na busca por fontes de fundentes alternativos, mais econômicos e abundantes. Portanto, na literatura, é possível encontrar trabalhos cujos objetivos foram a busca por matérias-primas semelhantes e alternativas para a produção de cerâmicas de revestimento.

Pazniak et al. (2018), Hojamberdiev, Eminov e Xu (2011) e Hernández-Crespo e Rincón (2001) investigaram o uso de resíduos de rocha granítica em substituição ao feldspato em formulações tradicionais para fabricação de porcelanatos. Biondi e Marczyński (2004) avaliaram a possibilidade de uso de filitos na fabricação de cerâmicas de revestimento em geral. Naga et al. (2012) estudaram a utilização de granodioritos como fundente na produção de porcelanatos. Zanelli et al. (2018), Cruz et al. (2018), Kamseu et al. (2013), Bakop et al. (2013), Hoffmann (2011), Baucia Jr. (2010), Esposito et al. (2004) e Jazayeri et al. (2003) analisaram o potencial de utilização de nefelinas sienitos como fundente em formulações de porcelanatos através de análises de suas propriedades ou microestruturas.

Para o presente trabalho, os nefelina sienitos foram levados em maior

consideração, uma vez que estas se apresentam com composições, química e mineralogicamente, semelhantes aos pegmatitos e em quantidades significativas na região sul-mineira, especificamente, próximo às cidades de Poços de Caldas e Caldas, onde tem-se o Maciço Alcalino de Poços de Caldas (MAPC) e o Maciço Sienítico da Pedra Branca (MSPB) (GONÇALVES et al., 2016).

4.3.1 Maciço Sienítico da Pedra Branca (MSPB) e Maciço Alcalino de Poços de Caldas (MAPC)

O Maciço Sienítico da Pedra Branca (MSPB) abrange uma área de, aproximadamente, 90 km² e situa-se ao Sul de Minas Gerais, próximo às cidades de Caldas, Santa Rita de Caldas, Andradas e Ibitiura de Minas (WINTERS, 1981).

O MSPB é um plúton de forma semi-circular e idade neoproterozóica seccionado em sua metade ocidental por intrusões alcalinas do Maciço Alcalino de Poços de Caldas (CARVALHO, 2011).

De modo geral, o MSPB é formado, principalmente, por sienitos potássicos de estrutura fluidal, textura hipidimórfica inequigranular, granulação média a grossa e coloração com variações de rosa a acinzentada. Sua composição mineralógica essencial inclui ortoclásio, hornblenda, diopsídio ou aegirina-augita e biotita e, acessoriamente, podem ocorrer minerais como apatita, quartzo, oligoclásio, albita, titanita, zircão, clorita, opacos e nefelina (WINTERS, 1981).

Segundo Carvalho 2011, o plúton pode ser dividido em quatro unidades:

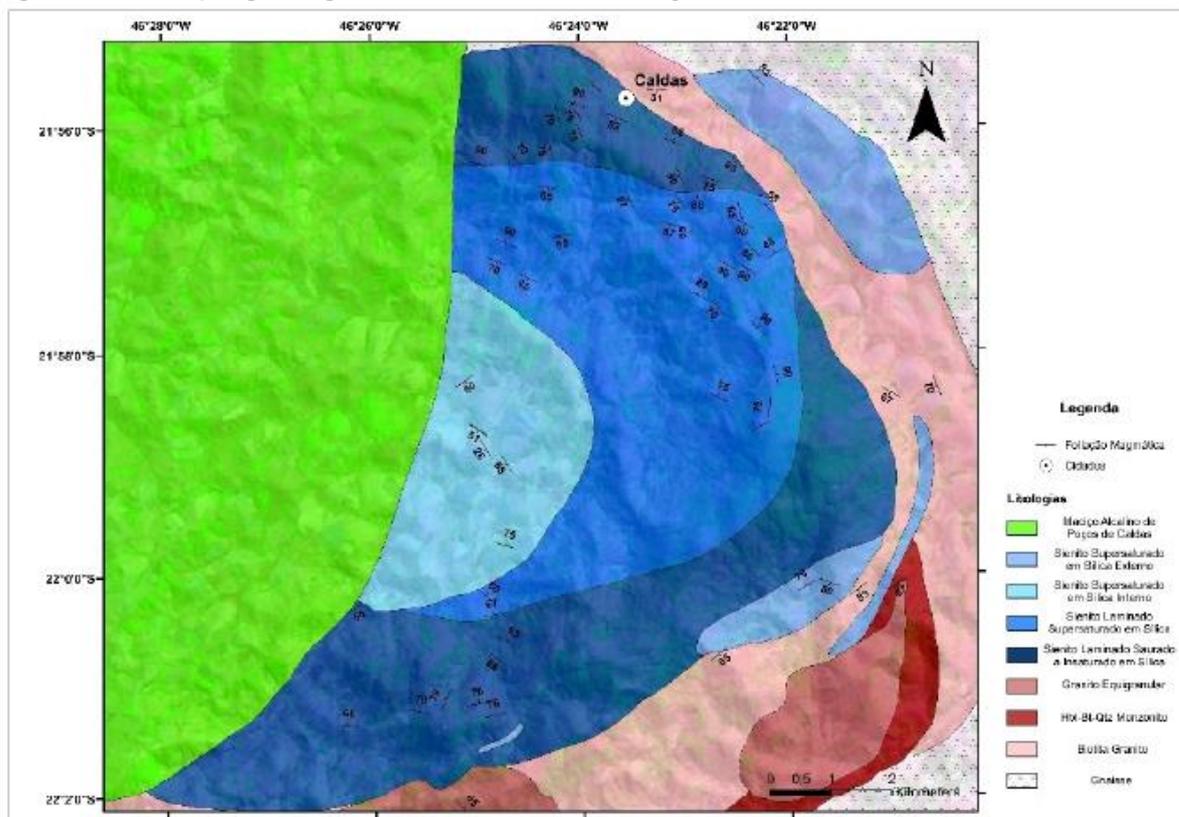
- A unidade SLSI (Sienito Laminado Saturado a Insaturado em Sílica) ocupa as bordas norte, sul e sudeste do corpo, encontrar-se em contato com gnaisses migmatíticos encaixantes e é isenta de quartzo. Os sienitos desta unidade apresentam coloração marrom-arroxeadada e textura inequigranular média a grossa e são constituídos essencialmente por feldspato alcalino, piroxênio e biotita, associados a titanita, óxidos de Fe-Ti e apatita.
- A unidade SLS (Sienito Laminado Supersaturado em Sílica) ocorre em contato intrusivo a SLSI, ocupa a maior parte do corpo e secciona a unidade externa. Tal unidade é composta por sienitos laminados inequigranulares com granulação média a grossa e coloração marrom arroxeadada que são formados, principalmente, por feldspato alcalino,

piroxênio, anfibólio, biotita, titanita, apatita e, em menores proporções, plagioclásio.

- O núcleo corresponde a unidade SSI (Sienito Supersaturado em Sílica Interno), a qual ocorre em contato intrusivo a SLS e trata-se de uma área de relevo rebaixado. Esta unidade é invadida por rochas do MAPC e é formada por sienitos supersaturados em sílica de coloração esverdeada e textura equigranulares com granulometria fina a média. Tais sienitos têm como minerais principais o feldspato alcalino, piroxênio, anfibólio, biotita, apatita e, em alguns casos, quartzo e plagioclásio.
- Separada do corpo principal por septos de granitos e a L-NE da ocorrência tem-se a unidade SSE (Sienito Supersaturado em Sílica Externo). Esta unidade é formada por corpos lenticulares de sienitos com quartzo e apresenta textura inequigranular fina a média e coloração rósea. Sua mineralogia principal é composta por feldspato alcalino, piroxênio e/ou anfibólio e biotita, com quartzo e plagioclásio como minerais acessórios (CARVALHO, 2011).

Dessa forma, o maciço se caracteriza, especialmente, pela orientação dos feldspatos alcalinos e pelas unidades que o constituem, sendo a parte externa formada por sienitos saturados a insaturados e, a parte interna, formada por sienitos e quartzo sienitos, em contato com o MAPC, conforme mostra o mapa geológico da Figura 23. Circundando as unidades externas, verifica-se a ocorrência de granitos equigranulares, monzonitos formados por hornblenda, biotita e quartzo, granitos-biotita e rochas gnáissicas (CARVALHO, 2011; ULBRICH, 1983).

Figura 23 - Mapa geológico e de zonas do Maciço Sienítico da Pedra Branca

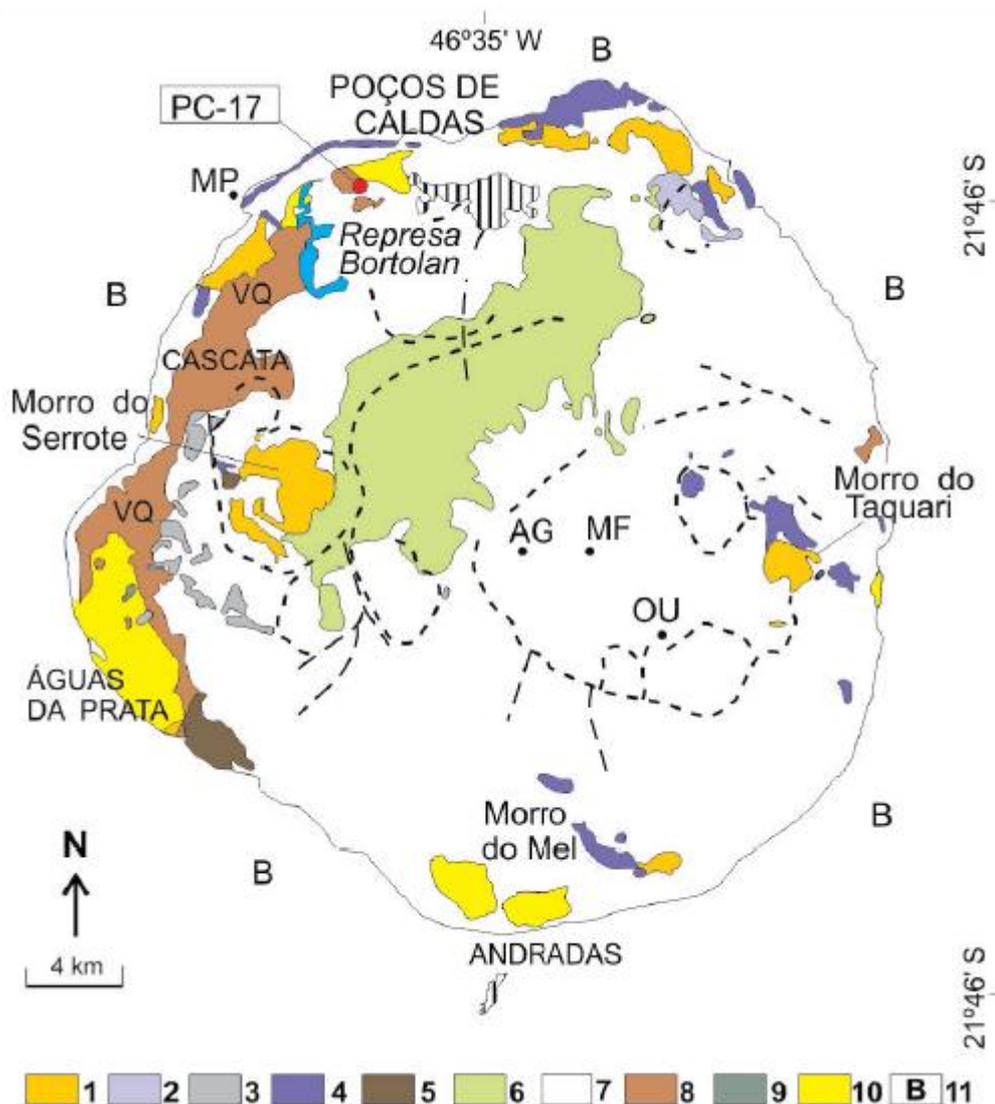


Fonte: CARVALHO (2011, p. 33).

O MAPC ocupa uma área de cerca de 800 km² e corresponde a um conjunto de rochas alcalinas vulcânicas, subvulcânicas e plutônicas (WABER; SCHORSCHER; PETERS, 1991).

O maciço possui forma elíptica e se localiza entre a Bacia Sedimentar do Paraná e a serra da Mantiqueira, no limite entre os estados de Minas Gerais e São Paulo, e é um dos maiores complexos alcalinos mundiais. Essa estrutura é de idade Mesozoica e é composta por rochas félsicas, com k-feldspato, nefelina e piroxênio sódico (aegirina) como minerais principais, associados a fases acessórias que apresentam grandes concentrações de U, Th e elementos terras raras (ETR) (FRAENKEL et al., 1985; ULBRICH et al., 2002). O mapa da Figura 24 mostra a localização e a geologia do MAPC.

Figura 24 - Mapa geológico e estrutural do Maciço Alcalino de Poços de Caldas



Fonte: Adaptado de VLACH et al. (2018) e ULBRICH et al. (2002).

Legenda: 1: Nefelina sienitos agpaíticos;
 2: Nefelina sienitos com pseudoleucitos;
 3: Nefelina sienitos porfiríticos;
 4: Nefelina sienitos cinza;
 5: Nefelina sienitos portadores de biotita;
 6: Fácies de nefelina sienito;
 7: Tinguaitos e fonólitos indiferenciados;
 8: Depósitos vulcanoclásticos;
 9: Diabásios da Formação Serra Geral;
 10: Arenitos da Formação Botucatu e rochas sedimentares da Bacia do Paraná;
 11: Embasamento cristalino;
 AG: Campo do Agostinho;
 MF: Morro do Ferro;
 MP: Pedreira Minas Pedras;
 OU: Mina de urânio Osamu Utsumi;

VQ: Vale do Quartel;
Linhas espessas: Falhas e fraturas;
Linhas pontilhadas: Estruturas geomorfológicas circulares.

Segundo Ulbrich et al. (2002), as principais rochas formadoras do MAPC são tinguaitas verde-acinzentadas, escuras e esbranquiçadas (fonólitos subvulcânicos) e fonólitos parcialmente violeta-acinzentados e amigdaloidais, os quais correspondem a cerca de 80% dos afloramentos. Já os corpos de nefelina sienitos, correspondem a 17% dos afloramentos e ocorrem na forma de intrusões aos tinguaitos com textura de grãos médios a grossos. Há ainda, na região do Vale do Quartel, uma faixa curva de rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas (brechas, tufo e aglomerados) e, na porção NW e SW do maciço, arenitos de quartzo de origem eólica e com presença de estratificação cruzada.

Nas regiões do Campo do Agostinho, da cava da mina Osamu Utsumi e do Morro do Ferro, observa-se a presença de alterações hidrotermais tardias. Essas alterações são responsáveis pelas ocorrências de zircão, caldasita, corpos de minério de U-Zr-Mo e de Th-ETR (ULBRICH et al., 2002).

Os nefelina sienitos cobrem aproximadamente 120 km² da área do maciço e podem ser divididos com base em suas características mineralógicas e geoquímicas em variedades agpaíticas e miasquíticas intermediárias, conforme a presença de minerais agpaíticos, especialmente a eudialita. No maciço, a eudialita ocorre principalmente em chibinitos, os quais são rochas leucocráticas, de granulação grossa e textura foiaítica e em lujauritos, os são rochas leucocráticas a mesocráticas, com forte foliação (ULBRICH et al., 2002; UBRICH, 1984; VLACH et al., 2018).

4.3.2 Nefelina sienito

Nefelina sienito é o nome dado a uma rocha ígnea rica em nefelina (Na,K)(AlSiO₄), o qual é um mineral aluminossilicato de sódio pertencente ao grupo dos feldspatóides. Sua estrutura e composição se assemelham às dos feldspatos. Contudo, ambos se diferem pelo conteúdo de sílica, sendo cerca de dois terços menor nos feldspatóides. Outras diferenças são os teores de sódio, potássio e alumina que são ligeiramente maiores nos feldspatóides (LUZ; LINS, 2005).

A rocha se forma através de magmas alcalinos com quantidades insuficientes de sílica para a reação com o sódio e o potássio para a formação de feldspatos e,

geralmente, ocorrem em corpos intrusivos irregulares, de tamanhos variados e com granulometria que varia de poucos milímetros a 100 μm (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2008).

Os nefelinas sienitos são compostas por cerca de 20 a 30% de nefelina e, em menores quantidades, plagioclásios sódicos, microclínio e minerais ferromagnesianos como, piroxênios, anfibólios e biotita. É possível encontrar, também, minerais acessórios ou traços como hornblenda, pirita, moscovita, magnetita, calcita, sodalita, cancrinita, granada, zircônio, apatita, coríndon, titanita, ilmenita, escapolita, calcita, turmalina, vesuvianita, clorita e zeólitas (SAMPAIO; FRANÇA; BRAGA, 2008).

As diferenças de teores não se mostram limitantes à aplicação da rocha na indústria cerâmica, portanto, devido à semelhança entre a nefelina e os feldspatos, na indústria cerâmica, a nefelina sienito pode ser empregada como substituta para fontes formadoras de fase vítrea, fontes de álcalis e como fundentes (LUZ; LINS, 2005).

4.4 MINERAÇÃO E IMPACTOS AMBIENTAIS

A ampla extensão territorial do Brasil permite que o país tenha destaque mundial no setor de mineração devido a vasta variabilidade de minérios disponíveis e sua distribuição. Assim, a mineração é um dos setores básicos da economia do país e corresponde a uma das atividades de maior impacto no PIB nacional.

O Estado de Minas Gerais é conhecido por sua abundância em recursos minerais e pelo alto número de empreendimentos da indústria extrativa mineral. Segundo a Agência de Promoção de Investimentos e Comércio Exterior de Minas Gerais (INDI) (2019), o Estado é responsável por 29% do total da produção mineral brasileira e abriga mais de 300 minas em operação.

Embora a mineração seja fundamental para o desenvolvimento econômico do país e contribua efetivamente para o bem-estar e a melhoria da qualidade de vida do ser humano, tal atividade ainda é responsável pela geração de impactos ambientais que englobam a poluição da água, do ar, sonora, visual e a subsidência do terreno. Estes impactos variam conforme o tipo de minério lavrado e as etapas necessárias para seu processamento (FARIAS, 2002).

As regiões do MSPB e do MAPC são conhecidas pela presença de grande número de reservas de minerais economicamente relevantes, o que levou a instalação de empreendimentos minerários produtores de metais, não-metais, rochas

ornamentais, água mineral e materiais para construção civil (areia e brita).

Na área do MSPB, a presença de grandes corpos de nefelina sienito, migmatitos, granitos e gnaisses com características específicas, levou à instalação de diversas minerações de rochas ornamentais e de materiais para a construção civil. Essas atividades geram quantidades significativas de resíduos sólidos que, na maioria das vezes, não recebem destinação adequada, sendo depositados em aterros, lagos e rios e causando danos ao meio ambiente (GOMES et al., 2019). Dessa forma, a busca pelo desenvolvimento de técnicas que minimizem tais impactos é cada vez mais frequente na comunidade acadêmica.

O padrão de fraturamento dos maciços, resultantes das intrusões de rocha, controlam a orientação da lavra e as dimensões dos blocos de rochas ornamentais. Em áreas muito fraturadas, é comum a obtenção de blocos pequenos e inviáveis à produção de placas que, muitas vezes, acabam sendo descartados como resíduos.

A Mineração Mercedes Ltda. é uma das empresas localizadas na área do MSPB responsável pela extração de rocha ornamental. Pela Figura 25 é possível ver parte da área pertencente à mineradora, onde os resíduos do processo de lavra são depositados. Nota-se a presença de um volume significativamente alto de blocos com tamanhos variáveis e inviáveis ao comércio de placas de revestimento, o que acarreta em impactos gerados pelo descarte e em perdas financeiras à empresa.

Uma maneira de diminuir o impacto causado pelo descarte indevido de resíduos e, em consequência, prolongar a vida útil das reservas de matérias-primas e aumentar o percentual de lucro das empresas é a introdução destes resíduos na produção de novos produtos (RODRIGUES et al., 2011).

Figura 25 - Área de deposição de resíduos da Mineração Mercedes Ltda



Fonte: Elaborada pela autora.

O alto teor de potássio presente nas rochas do MSPB e do MAPC e sua similaridade aos feldspatos utilizados na produção de cerâmicas de revestimento permite que estas sejam empregadas como fundentes alternativos na indústria cerâmica, reduzindo drasticamente o volume de resíduos descartados.

Outra vantagem relacionada ao uso das rochas do MSPB e do MAPC na produção de cerâmicas de revestimento está nas suas localizações, relativamente próxima às indústrias cerâmicas. Essa proximidade possibilita a redução de gastos com frete e, conseqüentemente, dos custos de produção e do valor de comércio do revestimento.

4.5 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

4.5.1 Composição química e mineralógica

As características e propriedades dos revestimentos cerâmicos dependem da natureza dos minerais presentes nas matérias-primas utilizadas, de seu estado de degradação e das proporções adotadas. Assim, as análises química e mineralógica permitem o controle das variações que podem prejudicar a obtenção de peças com características específicas (BARBA et al., 1997).

Para análise química dos materiais, a técnica mais utilizada é a fluorescência de raios X, a qual é uma técnica instrumental, rápida e precisa que se baseia na determinação da intensidade e comprimento de onda das radiações eletromagnéticas emitidas pelos elementos químicos quando submetidos a raios X de alta energia.

A fluorescência de raios X permite determinar quali-quantitativamente os elementos químicos que compõe amostras sólidas ou líquidas. Dessa forma, seu resultado se dá na forma de porcentagens em peso dos óxidos presentes na amostra analisada.

Para análise mineralógica, o método mais utilizado é a difração de raios X. Tal técnica permite identificar e quantificar as espécies minerais presentes e avaliar as características cristal químicas dos mesmos. A mesma se baseia na incidência de raios X colimados e de comprimento de onda conhecidos sobre uma lâmina de amostra. Esta amostra gira sob ângulos pré-estabelecidos e, como consequência, permite a difração e reflexão do raio X com ângulos que são característicos de cada retículo cristalino. Seu resultado se dá na forma de difratogramas (BARBA et al., 1997).

4.5.2 Massa específica (ME)

A massa específica consiste em uma grandeza definida pela razão entre a massa e o volume geométrico de uma amostra. Assim, seus valores podem ser determinados conforme a Equação (1), em que m_s é a massa seca e V é o volume da peça.

$$ME(g/cm^3) = \frac{m_s}{V} \quad (1)$$

4.5.3 Absorção de água (AA)

A absorção de água representa a porcentagem de massa de água que uma placa cerâmica é capaz de absorver quando em contato com umidade. A mesma fornece informações a respeito da porosidade aberta do material, ou seja, o volume de poros que são conectados com o meio exterior e capazes de serem preenchidos por fluídos a pressão atmosférica.

Tal grandeza tem influência direta sobre a resistência mecânica do material e pode, também, indicar a eficiência do processo de queima e da compactação das peças.

Sua determinação se dá conforme as metodologias disponibilizadas nas normas ISO 13006:2012 e NBR 13818:1997, sendo seus valores obtidos através da Equação (2), em que m_u é a massa úmida e m_s é a massa seca de cada peça.

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

4.5.4 Massa específica aparente (MEA)

A massa específica aparente é a razão entre a massa e o volume de uma amostra, levando-se em consideração o volume total de poros fechados presentes no interior da mesma e pode ser determinada tomando-se como base a lei de Arquimedes. Assim, tal grandeza pode ser obtida através da Equação (3), em que m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida e m_i é a massa submersa de cada peça.

$$MEA(g/cm^3) = \frac{m_s}{(m_u - m_i)} \times \rho_{\text{água}} \quad (3)$$

4.5.5 Porosidade aparente (PA)

A porosidade aparente consiste na medida, em percentagem, do volume de poros abertos presente em uma amostra em relação ao volume total da peça. Tal grandeza pode ser obtida, considerando o princípio de Arquimedes, por meio da Equação (4), em que m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida e m_i é a massa submersa de cada peça.

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \times 100 \quad (4)$$

4.5.6 Retração linear de queima (RL)

A retração linear de queima consiste na avaliação da variação linear das dimensões da peça cerâmica após a etapa de queima. Seu valor, em percentagem, é obtido através da Equação (5), em que L_0 é o comprimento do corpo seco e L_1 é o comprimento do corpo pós-queima.

$$RL(\%) = \frac{(L_0 - L_1)}{L_1} \times 100 \quad (5)$$

Uma variação positiva de RL aponta que o corpo sofreu expansão, enquanto uma variação negativa indica que o corpo sofreu retração após o processo.

4.5.7 Curva de gresificação

Uma curva de gresificação consiste em uma representação gráfica dos valores de absorção de água e retração linear em função da temperatura de queima das peças cerâmicas.

Conhecendo-se a faixa de absorção de água desejável, bem como a variação dimensional admissível para o produto final, a curva de gresificação permite identificar a temperatura ótima capaz de alcançar tais características. Tal curva permite, também, avaliar o comportamento da massa utilizada conforme variações da temperatura e do processamento e, portanto, pode ser considerada uma excelente ferramenta de controle de qualidade (MELCHIADES; QUINTEIRO; BOSCHI, 1996).

Além disso, a análise simultânea do comportamento da absorção de água e da retração linear permite identificar composições capazes de gerar peças com AA abaixo de 0,5% e integridade física. Para isso, é importante que não haja redução ou aumento, significativos, da RL na faixa que abrange a AA mínima.

Dessa forma, a confecção de curvas de gresificação permite determinar a temperatura ótima, capaz de atender aos valores normativos de absorção de água e retração linear para porcelanatos, tal como monitorar as variações do comportamento da massa conforme modificações na composição e nas variáveis do processo de fabricação.

4.5.8 Resistência mecânica a flexão (RMF)

A resistência mecânica é uma das propriedades mais importantes, as quais devem ser consideradas para a classificação de porcelanatos, visto que a mesma está diretamente relacionada ao desempenho do produto. Tal grandeza é consequência da microestrutura da peça e, conseqüentemente, da composição e do processamento da peça, podendo ser um indicativo da efetividade da etapa de queima (MENEGAZZO, 2001; OLIVEIRA; HOTZA, 2011).

Os porcelanatos, assim como os demais materiais cerâmicos, são característicos por apresentarem fratura frágil, com pouca ou nenhuma deformação plástica. Entretanto, os porcelanatos se caracterizam por apresentarem ótima resistência à flexão, tendo seu módulo de resistência à flexão de 35 a valores superiores a 45 MPa, segundo a norma ABNT NBR 15463:2013 (OLIVEIRA; HOTZA, 2011; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013).

O módulo de resistência a flexão, é uma característica intrínseca do material, que permite avaliar a coesão interna do mesmo e está diretamente relacionado à porosidade total, à composição e à compactação do material antes e após a etapa de queima. Sua determinação para placas cerâmicas é realizada conforme o procedimento especificado na norma ABNT NBR13818:1997 e calculada a partir da Equação (6), na qual F é a força de ruptura em N, L é a distância entre as barras de apoio em mm, b é a largura do corpo-de-prova ao longo da ruptura após o ensaio em mm e e_{min} é a espessura mínima do corpo-de-prova em mm, seguindo-se (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

$$MRF(MPa) = \frac{3F \times L}{2b \times e_{min}^2} \quad (6)$$

4.5.9 Ensaio de piroplasticidade

Outra forma de avaliar a efetividade do processo de queima é através da deformação piropelástica, a qual corresponde às alterações geradas na planaridade das peças em decorrência da alta temperatura de sinterização e da ação da gravidade (CONSERVA, 2016).

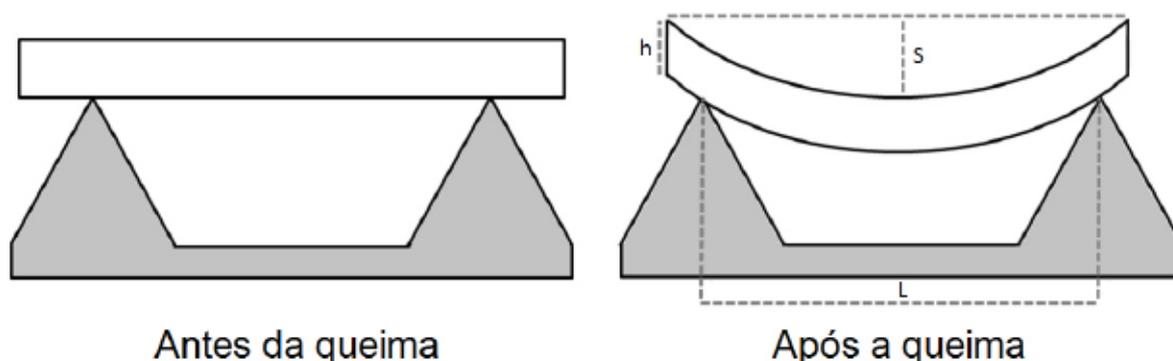
A deformação piropelástica permite avaliar o volume e a viscosidade da fase

vítrea através da formação de um arqueamento ocasionado pela força da gravidade, uma vez que, tal deformação está relacionada ao excesso de fase líquida e sua baixa viscosidade. A partir da deformação, é possível verificar, também, de forma indireta, a formação adequada de cristais de mulita secundária, uma vez que, quanto maior o percentual de agulhas, maior a probabilidade de entrelaçamento das mesmas e menor a deformação das peças (SANTOS et al., 2019).

A avaliação da deformação piropoplástica é feita por meio do Índice de Piropoplaticidade (IP), o qual indica a tendência que a peça apresenta à deformação quando submetida a condições específicas de queima que envolvem às forças da gravidade.

O IP é determinado através da realização de um ensaio qualitativo, no qual utiliza-se duas placas refratárias triangulares, dispostas paralelamente e afastadas entre si. Dessa forma, as amostras de placas cerâmicas a serem avaliadas são posicionadas, de forma horizontal, sobre as placas refratárias e submetidas à queima, conforme ilustrado nas Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 - Posicionamento e forma da amostra, antes e após a queima, para o ensaio de piropoplaticidade



Fonte: CONSERVA (2016, p. 39).

Figura 27 - Disposição e forma das placas cerâmicas após ensaio de piropoplaticidade



Fonte: SANTOS et al. (2019, p. 28).

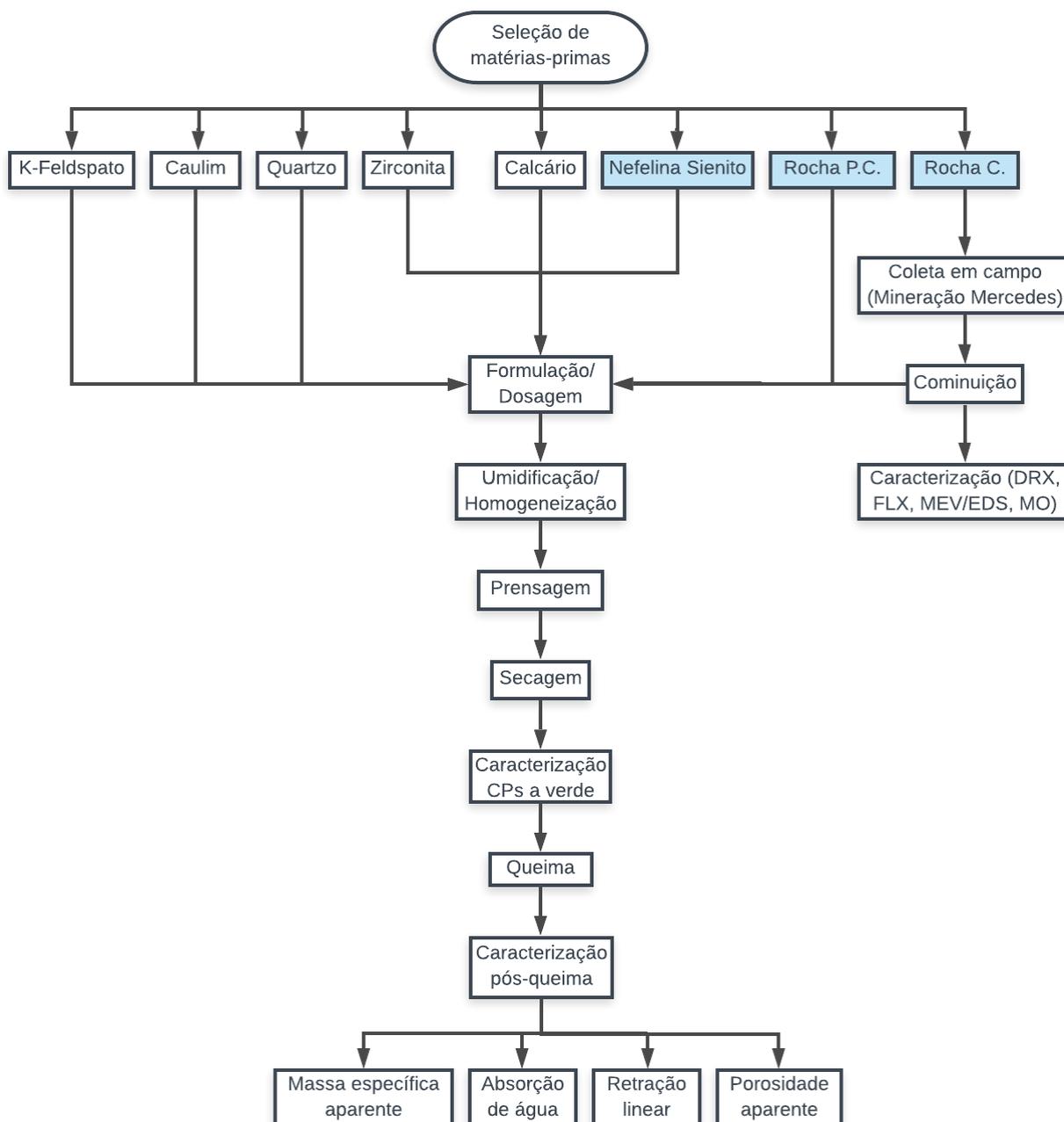
Assim, determina-se ao IP a partir da medida da flecha da curvatura do corpo-de-prova após a queima (S), da sua espessura (h) e da distância entre os apoios (L), utilizando-se a Equação (7).

$$IP(cm^{-1}) = \frac{4 \times h^2 \times S}{3 \times L^4} \quad (7)$$

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental adotada para o desenvolvimento do presente trabalho é apresentada esquematicamente no fluxograma da Figura 28. As matérias-primas destacadas correspondem aos fundentes alternativos utilizados em substituição ao K-Feldspato.

Figura 28 - Fluxograma de metodologia experimental



Fonte: Elaborado pela autora.

5.1 SELEÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS

As formulações de massas cerâmicas foram realizadas utilizando-se as matérias-primas apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Matérias-primas utilizadas para formulações avaliadas

Matéria-prima	Origem
Caulim	Endeka Ceramics
K-Feldspato	Endeka Ceramics
Rocha C.	Mineração Mercedes
Rocha P.C.	Mineração Curimbaba
Quartzo	Endeka Ceramics
Zirconita	Endeka Ceramics
Calcário	Endeka Ceramics
Nefelina sienito	Endeka Ceramics

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras de origem da Endeka Ceramics são matérias-primas comerciais utilizadas na fabricação de porcelanatos e cujas composições química e mineralógica foram disponibilizadas pela própria empresa. Tais amostras foram concedidas em embalagens lacradas por meio de parceria.

A matéria-prima denominada “Rocha P.C.” foi fornecida pela Mineração Curimbaba Ltda. e utilizada em trabalho anterior (GOUVÊA JUNIOR; MAESTRELLI; ROVERI, 2018), para formulação de fritas e esmaltes. Portanto, sua seleção no presente trabalho foi para uso em formulação padrão como fundente alternativo à substituição total do “K-Feldspato” e como parâmetro comparativo.

A “Rocha P.C.” corresponde a uma rocha sienítica rica em potássio e oriunda da região do Chapadão no MAPC. Tal rocha foi caracterizada do ponto de vista químico, mineralógico e petrográfico por Gonçalves (2014), onde verificou se tratar de uma rocha rica em feldspato potássico.

As matérias-primas “K-Feldspato” e “Nefelina sienito” são comerciais e, portanto, obtidas de forma beneficiada e conforme parâmetros de controle estabelecidos pela empresa. Tais matérias-primas, foram empregues na formulação de composições padrões, cuja função foi a comparação com as demais formulações.

A matéria-prima “Rocha C.” foi coletada, em campo, na área da Mineração Mercedes Ltda., localizada na área do MSPB e pertencente ao Grupo Quaglio. A mesma foi utilizada em substituição, parcial e total, ao “K-Feldspato” como fundente alternativo.

5.2 COLETA E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras de “Rocha C.” foram coletadas na área da Mineração Mercedes Ltda., pertencente ao Grupo Quaglio no dia 28 de janeiro de 2019.

A mineradora localiza-se da Fazenda Bocaina s/nº, na zona rural de Caldas, Minas Gerais, próximo às cidades de Poços de Caldas/MG (55,1 km), Caldas/MG (17 km) e Ibitiúra de Minas/MG (7,5 km).

A entrada principal da mineração situa-se nas coordenadas $22^{\circ}01'20.7''S$ e $46^{\circ}26'18.4''W$, o que indica que a mesma se encontra na unidade SSLI do MSPB. A Figura 29 mostra uma imagem, via satélite, de parte da área pertencente à mineradora e o círculo em vermelho representa a área aproximada do local onde as amostras foram coletadas.

Figura 29 - Imagens de satélite da Mineração Mercedes Ltda. e demarcação da área de coleta das amostras



Fonte: Elaborado pela autora.

Foram coletadas duas amostras de rocha, totalizando 13,4 quilogramas. Estas

estavam dispostas na pilha de rejeitos, se tratando de materiais não aproveitados comercialmente, e aparentavam pouca alteração visualmente observada.

A amostra de maior massa, foi inicialmente cominuída, com o uso de uma marreta, até uma granulometria adequada ao GAP dos britadores de mandíbulas, Pavitest I4198 e Protec UL4943/I, utilizados, posteriormente, para redução da granulometria.

Para separação de alíquotas representativas, o material britado foi disposto em pilha longitudinal (Figura 30) de onde retirou-se alíquotas para caracterização química e mineralógica e para preparação das composições cerâmicas.

As alíquotas separadas para análise química e preparo das formulações foram moídas, por via seca, em moinho planetário, do tipo “periquito”, modelo Servitech MA360/P, utilizando-se jarros e corpos moedores de alumina para fins de evitar contaminações, por 10 minutos. Após moído, o material foi classificado em malha de 325 *mesh*.

Figura 30 - Pilha longitudinal para amostragem



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Análises quali-quantitativas da composição química e mineralógica da matéria-prima denominada “Rocha C.” foram realizadas por meio de ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X e por microscopias óptica e eletrônica de varredura com sistema de análise de espectroscopia por dispersão de energia.

As composições químicas e mineralógicas das matérias-primas provenientes da Endeka Ceramics foram fornecidas pela própria empresa e, tais composições referentes à matéria-prima denominada “Rocha P.C.” foram determinadas em estudo anterior (GOUVÊA JUNIOR; MAESTRELLI; ROVERI, 2018).

5.3.1 Fluorescência de raios X

Para determinação da composição química da “Rocha C.”, uma fração de aproximadamente 100 gramas de rocha com granulometria menor que 325 *mesh* foi enviada ao setor de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, do Laboratório de Geoquímica (LABOGEO), do Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), da Universidade Estadual Paulista (UNESP), *campus* Rio Claro. As análises foram realizadas em aparelho de marca Philips modelo PW 2510, utilizando pastilhas vitrificadas, seguindo os métodos de Nardy et al. (1997). Amostras com alto teor de carbonatos foram preparadas pelo método da pastilha prensada, para melhorar a precisão da análise. Tais análises permitiram determinar de forma quali-quantitativa os principais óxidos presentes na “Rocha C.”.

Segundo Gouvêa Jr., Maestrelli e Roveri (2018), a determinação da composição química da “Rocha P.C.” foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Mineração Curimbaba utilizando-se um espectrofotômetro modelo Philips 1000 pertencente à empresa.

5.3.2 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X foi realizado no setor de Difração de Raios X, do LABOGEO/DPM/IGCE da UNESP, *campus* Rio Claro, utilizando-se um Difratômetro de Raios X da marca PANalytical Empyrean, sendo as medidas realizadas com radiação Co (WL= 1,7893Å). A velocidade do goniômetro foi definida com passo igual a 0,05 graus e tempo de exposição de 0,8s por cada passo. Os resultados foram interpretados por meio do software XPERT Plus.

Para a caracterização, utilizou-se uma porção da rocha com granulometria inferior a 325 *mesh* para confecção de lâmina de pó usada para identificação das fases minerais presentes na mesma.

Segundo Gouvêa Jr., Maestrelli e Roveri (2018), a análise mineralógica da “Rocha P.C.” foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Mineração Curimbaba utilizando-se um difratômetro Rigaku Ultima.

5.3.3 Microscopia óptica petrográfica

A descrição petrográfica da “Rocha C.” foi realizada no Laboratório Multiusuário 3 do Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL) *campus* de Poços de Caldas, por meio de análise em microscópio petrográfico marca Carl Zeiss, modelo Axioscope Scan A.1 com uso de lâmina delgada.

A lâmina analisada foi confeccionada, por meio de fragmentos da amostra de rocha, enviados ao Laboratório de Laminação do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP, *campus* Rio Claro.

As análises foram feitas através de aumentos de 50 e 100 vezes, com uso de luz transmitida e utilizando-se nicóis paralelos e cruzados. As imagens foram obtidas por meio do *software* AxioVision LE.

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

Para avaliação das fases minerais presentes na “Rocha C.” e de suas disposições na mesma, bem como sua análise química quantitativa, amostras de pó e de fragmento da rocha foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura acoplada com sistema de espectroscopia dispersiva de energia em microscópio JEOL modelo com canhão de Emissão de Elétrons por Efeito de Campo de Alta Resolução, modelo 6330F de 40 kV, equipado com um espectrômetro de dispersão de energia de raios X Link, modelo eXL e com canhão de emissão por efeito de campo Quanta 200 FEG (FEI), de 200 V a 30 kV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do DPM/IGCE/UNESP Rio Claro.

As amostras em pó, abaixo de 325 *mesh* foram recobertas por uma fina camada de carbono, através de um metalizador de marca Balzers, modelo SCD 004, a fim de se obter uma superfície condutora de elétrons e, posteriormente, analisadas com feixe de elétrons incidentes.

Para análise da rocha compacta, fragmentos de aproximadamente 2 x 2 x 1 cm foram serrados com o uso de uma serra circular portátil Makita. Tais amostras podem ser observadas na Figura 31.

Figura 31 - Fragmentos serrados da amostra de mão



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: a) Vista vertical;
b) Vista horizontal.

Para melhor qualidade da análise, as amostras serradas foram lixadas, polidas e recobertas com carbono. Por fim, foram analisadas com feixe de elétrons incidentes.

5.4 FORMULAÇÃO E DOSAGEM

Foram preparadas sete formulações preliminares, as quais foram denominadas FP1, FP2, FP3, FP4, FP5, FP6 e FP7. Dentre estas, a formulação FP1 foi considerada como padrão e serviu como parâmetro comparativo, uma vez que foi preparada com base na composição disponibilizada por Baucia Jr. (2010) na literatura, a qual se refere a uma composição comumente utilizada para produção de porcelanatos comerciais.

As formulações de FP2 à FP5 foram preparadas conforme a substituição gradativa de 25% do fundente “K-Feldspato” pela “Rocha C.”, de modo que FP5 fosse constituída somente pela “Rocha C.”. Por fim, as formulações FP6 e FP7 foram preparadas com substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha P.C.” e pela “Nefelina sienito”, respectivamente e, assim como FP1, tais formulações foram utilizadas como parâmetros comparativos.

Os testes preliminares não resultaram em produtos com as características desejáveis e, portanto, um novo processo foi realizado segundo alterações na dosagem das formulações, na pressão de prensagem e nas variáveis da queima (taxa de aquecimento e patamar).

A reformulação foi realizada com base, exclusivamente, na composição química da massa industrial disponibilizada por Baucia Jr. (2010). Tal método de

reformulação foi avaliado por Xavier et al. (2008) e se mostrou uma boa alternativa, embora não seja o mais eficiente.

As peças a verde conformadas a partir das formulações preliminares mostraram-se frágeis e com expansão linear pós-queima. Assim, para aumento da resistência mecânica dos corpos a verde, 1% em massa de CMC foi adicionado às formulações e, para aumento da retração linear de queima, as porcentagens de calcário e quartzo foram reduzidas em 66,7% e 28,6%, respectivamente. Tais reduções se fizeram necessárias uma vez que estes componentes podem ser responsáveis pela formação de fases cristalinas de maior volume o que, conseqüentemente, causa expansão das peças. As formulações secundárias foram denominadas FS1, FS2, FS3, FS4, FS5, FS6 e FS7 e foram preparadas conforme a substituição do fundente “K-Feldspato” pela “Rocha C.” (FS2 à FS5), pela “Rocha P.C.” (FS6) e pela “Nefelina sienito” (FS7) assim como nas formulações preliminares.

Embora as peças produzidas a partir das formulações secundárias tenham apresentado resultados mais satisfatórios, estes ainda não atenderam às especificações normativas. Assim, seguindo o mesmo método de reformulação que toma como base a composição química da massa industrial e mantendo as substituições do “K-Feldspato”, foram dosadas formulações terciárias denominadas FT1, FT2, FT3, FT4, FT5, FT6 e FT7.

As peças a verde produzidas a partir das formulações secundárias mostraram-se mais resistentes e apresentaram maior retração linear evidenciando a relação entre a resistência mecânica e pressão de prensagem. No entanto, ainda apresentaram valores de massa específica inferiores aos usuais e, quando submetidas a queimas em temperaturas mais baixas, ainda apresentaram expansão linear pós-queima, resultando em valores de absorção de água e porosidade aparente acima dos valores normativos. Dessa forma, para evitar a expansão, as formulações terciárias foram produzidas sem a adição de calcário. Já, para aumento da densidade das peças, manteve-se a adição de 1% em massa de CMC e alterou-se, novamente, a pressão de prensagem.

Portanto, destaca-se que as formulações preliminares e secundárias foram de extrema importância, uma vez que serviram como base para a adequação dos parâmetros para as formulações terciárias.

A Tabela 8 demonstra as composições das formulações preliminares, secundárias e terciárias, levando-se em consideração as matérias-primas utilizadas,

e permite a comparação entre ambas.

Tabela 8 - Composições, conforme matérias-primas, das formulações

Composição	Matérias-primas								
	Quartzo	Feldspato	Rocha C.	Rocha P.C.	Nefelina Sienito	Caulim	Calcário	Zircônio	
Formulação preliminar	FP1	35,0	35,0	0,0	0,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP2	35,0	26,2	8,8	0,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP3	35,0	17,5	17,5	0,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP4	35,0	8,8	26,2	0,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP5	35,0	0,0	35,0	0,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP6	35,0	0,0	0,0	35,0	0,0	25,0	3,0	2,0
	FP7	35,0	0,0	0,0	0,0	35,0	25,0	3,0	2,0
Formulação secundária	FS1	25,0	35,0	0,0	0,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS2	25,0	26,2	8,8	0,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS3	25,0	17,5	17,5	0,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS4	25,0	8,8	26,2	0,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS5	25,0	0,0	35,0	0,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS6	25,0	0,0	0,0	35,0	0,0	37,0	1,0	2,0
	FS7	25,0	0,0	0,0	0,0	35,0	37,0	1,0	2,0
Formulação terciária	FT1	25,0	40,0	0,0	0,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT2	25,0	30,0	10,0	0,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT3	25,0	20,0	20,0	0,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT4	25,0	10,0	30,0	0,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT5	25,0	0,0	40,0	0,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT6	25,0	0,0	0,0	40,0	0,0	33,0	0,0	2,0
	FT7	25,0	0,0	0,0	0,0	40,0	33,0	0,0	2,0

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a formulação das massas cerâmicas, utilizou-se as matérias-primas com distribuição granulométrica inferior a 200 mesh (74 μm). Além disso, a dosagem foi realizada com base na produção de 1 kg de cada formulação. Para isso, cada matéria-prima foi pesada em balança analítica Digimed modelo DG – 5000.

As matérias-primas pesadas foram adicionadas a 10% em massa de água para ajuste da umidade à condição adequada às etapas de granulação e prensagem. Em seguida, cada formulação foi passada duas vezes em peneira 48 *mesh* para granulação e homogeneização, de forma manual. Após a granulação, as formulações foram dispostas em sacos plásticos lacrados e armazenadas durante um período mínimo de 24 horas para homogeneização completa da umidade.

5.5 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA

O preparo dos corpos de prova foi realizado a partir da pesagem do material granulado em balança semi analítica Digimed DG - 5000 (cerca de 18 gramas para cada amostra), seguida da compactação do pó em molde retangular, de aço inoxidável tratado e com dimensões de 70 x 20 mm. A compactação foi realizada por meio de prensagem em prensa hidráulica uniaxial MPH – 10 – MARCON, com capacidade de 10 toneladas.

Foram confeccionados 5 corpos de prova (CPs) referentes a cada formulação, totalizando 35 CPs referentes a cada temperatura de queima estudada.

No teste preliminar a compactação foi realizada sob uma pressão de 180 kgf/cm². No entanto, tal pressão resultou em peças a verde com baixa resistência mecânica, tornando necessário o aumento da mesma. Assim, para o segundo ensaio, as peças foram conformadas adotando-se uma pressão de 320 kgf/cm².

Embora as peças resultantes do segundo teste tenham apresentado maiores valores de massa específica e maior resistência mecânica a verde, estes ainda se mostraram inferiores aos valores usuais. Portanto, para o terceiro ensaio, as peças foram conformadas utilizando-se uma pressão de 360 kgf/cm².

Os CPs prensados foram secos a 110°C por 24 horas em estufa modelo SL 102/221 da SOLAB e caracterizados conforme suas dimensões e densidade.

No primeiro ensaio, as amostras secas foram queimadas em forno elétrico EDG 1800 em temperaturas de 1100, 1150 e 1180°C, com uma taxa de aquecimento de 7°C/min e um patamar de 120 minutos. Para o segundo e terceiro teste optou-se por uma queima mais rápida, caracterizada por uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um patamar de 60 minutos.

Com base nos resultados dos testes preliminar e secundário, verificou-se a necessidade de elevação da temperatura de queima para as formulações terciárias. Assim, foram adotadas as temperaturas de 1100, 1150, 1180, 1200, 1220, 1240, 1260, 1280, 1300 e 1320°C. No entanto, somente as formulações com absorção de água acima de 0,5% foram submetidas às temperaturas subsequentes.

Após o processo de queima, as peças foram resfriadas naturalmente, dentro do forno, até atingirem a temperatura ambiente para então serem retiradas, secas e caracterizadas.

5.6 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As propriedades avaliadas, tanto para os CPs a verde quanto para a caracterização pós-queima, foram determinadas para cada CP. Assim, para melhor representação dos dados, para cada formulação adotada, foram calculadas as médias e desvios padrões, conforme as Equações (8) e (9), respectivamente.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (8)$$

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})}{n} \quad (9)$$

5.6.1 Massa específica (ME)

A massa específica foi determinada para as peças antes e após a etapa de queima para verificação da efetividade do processo de compactação via prensagem e da densificação resultante da sinterização.

Para determinação da massa seca, os CPs foram secos, durante 24 horas em estufa modelo SL 102/221 da SOLAB a 110°C. Em seguida, foram mantidos em um dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e então pesados em balança analítica Digimed modelo DG – 5000.

Após pesados, os CPs tiveram suas medidas de comprimento, largura e espessura aferidas com o uso de um paquímetro de 0,02 mm de precisão para determinação de seus volumes.

Por fim, foram calculados, através da Equação (1), os valores de massa específica para cada CP antes e após a etapa de queima.

5.6.2 Absorção de água (AA)

A determinação da absorção de água foi realizada para os CPs após a etapa de queima, conforme as metodologias especificadas nas normas ISO 13006:2012 e ABNT NBR 13818:1997.

Os corpos cerâmicos, após saírem do forno, foram mantidos por 24 horas em estufa modelo SL 102/221 da SOLAB a 110°C para eliminar a umidade proveniente

da atmosfera. Após este período, as peças foram mantidas em um dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, cada peça foi retirada e pesada, separadamente, em balança analítica Digimed modelo DG – 5000 com precisão de 0,01% para determinação da massa do corpo seco (m_s).

Após pesadas, as peças foram dispostas, verticalmente e espaçadas entre si, em um banho sorológico modelo SL-151 e cobertas com água até uma altura aproximada de 5 cm acima das placas. A Figura 32 demonstra a disposição das placas dentro do banho, durante a execução do ensaio de absorção de água.

Figura 32 - Disposição das placas cerâmicas durante execução do ensaio



Fonte: Elaborado pela autora.

As peças imersas foram aquecidas e mantidas em ebulição durante 2 horas, tomando-se o cuidado de manter constante o nível de água durante todo o processo. Em seguida, o aquecimento foi cessado e as placas mantidas sob circulação de água para resfriamento até a temperatura ambiente. Maiores detalhes podem ser vistos na norma ABNT NBR-13818:1997.

Com o uso de uma flanela ligeiramente úmida, as peças foram suavemente e superficialmente secas e então, novamente pesadas em balança analítica, determinando-se, então, a massa úmida dos corpos (m_u).

Por fim, determinou-se a AA, para cada CP, conforme a Equação (2).

5.6.3 Massa específica aparente (MEA)

Para o cálculo da massa específica aparente, o mesmo procedimento adotado

para a determinação da absorção de água foi aplicado. No entanto, para determinação da massa do corpo submerso (m_i), utilizou-se um aparato montado sobre a balança de modo que, seu porta amostra fosse mantido totalmente submerso em água. Assim, efetuou-se a medida da massa da peça submersa. Essa medida foi realizada logo após a mesma atingir a temperatura ambiente e antes da determinação da massa úmida (m_u).

Dessa forma, através da Equação (3), determinou-se o valor de massa específica aparente para cada amostra.

5.6.4 Porosidade aparente (PA)

Os valores de porosidade aparente foram determinados utilizando-se a Equação (4). Para isso, utilizou-se da mesma metodologia adotada para a aferição da massa submersa (m_i) utilizada para a determinação da massa específica aparente, a qual se baseia no princípio de Arquimedes. Da mesma forma, para a aferição das massas seca (m_s) e úmida (m_u), utilizou-se a mesma metodologia empregada para a determinação da AA.

5.6.5 Retração linear de queima (RL)

A variação dimensional sofrida pelos CPs após a etapa de queima foi verificada de forma volumétrica, ou seja, aferindo-se suas três dimensões (comprimento, largura e espessura). Assim, ambas as peças foram medidas com um paquímetro de precisão de 0,02 mm, antes e após o processo de queima.

Para maior precisão, as medidas de largura e espessura foram coletadas nas duas extremidades da peça, sendo o valor adotado, a média entre os dois valores.

Embora a variação dimensional tenha sido aferida de forma volumétrica, a retração linear baseada no comprimento é de maior interesse para placas cerâmicas uma vez que apresenta maior intensidade e comportamento semelhante às demais dimensões. Assim, determinou-se a retração linear de queima considerando a variação dimensional do comprimento, referente a cada CP, através da Equação (5).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE QUÍMICA

Na Tabela 9 estão dispostas as análises químicas, obtidas por fluorescência de raios X, das matérias-primas utilizadas nas formulações estudadas. É notável que as matérias-primas comerciais (Quartzo, K-Feldspato, Nefelina sienito, Caulim e Zirconita) apresentam quantidades pouco significativas de contaminações. Assim, a utilização de tais materiais para a finalidade proposta é aceitável, uma vez que seus valores de contaminações não são considerados prejudiciais e permitem a obtenção de produtos com características desejáveis.

Tabela 9 - Composição química das matérias-primas utilizadas (% em massa)

Elementos	Matéria-Prima							
	Quartzo	K-Feldspato	Nefelina sienito	Argila	Calcário	Zircônio	Rocha C.	Rocha P.C.
SiO ₂	99,81	65,17	63,2	46,89	0,36	33	54,7	59,2
Al ₂ O ₃	0,12	19,09	19,6	38,05	0,07	0,1	26,5	18,2
Fe ₂ O ₃	0,08	0,03	0,23	0,46	0,04	0,1	1,41	4,95
CaO	-	0,1	0,38	0,02	55,3	-	0,15	0,04
Na ₂ O	0,03	2,85	6,9	0,03	-	-	0,45	0,65
K ₂ O	0,06	11,63	8,3	1,14	-	-	11,6	13,4
TiO ₂	0,07	0,01	0,14	0,03	-	0,15	0,61	1,28
MgO	-	0,02	0,01	-	0,26	-	0,12	0,04
ZrO ₂	-	-	-	-	-	66	-	0,25

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a Tabela 9 é possível realizar a comparação entre as composições das principais matérias-primas fundentes estudadas. Comparando-se o “K-Feldspato” com a “Nefelina sienito”, nota-se que a maior discrepância se encontra no teor de álcalis (Na₂O, K₂O, CaO e MgO), de modo que a “Nefelina sienito” apresenta maior teor de Na₂O e menor teor de K₂O.

Ao comparar a composição do “K-Feldspato” com a “Rocha C.”, percebe-se maiores variações, especialmente nos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e Na₂O, de modo que, a rocha apresenta menores teores de sílica e sódio e maiores valores para alumina e ferro. A diminuição da porcentagem de álcalis gerada pela menor

porcentagem de Na_2O pode tornar necessário o uso de temperaturas de queima mais elevadas para a obtenção das propriedades desejadas. Além disso, dentre estes, o ferro merece considerável atenção, uma vez que tal valor pode influenciar na coloração das peças, gerando produtos de tons mais escuros.

De forma semelhante, a “Rocha P.C.” apresentou menores teores de sílica e sódio e maiores valores para alumina e ferro, quando comparada com o “K-Feldspato”. No entanto, comparando-se as composições para as duas rochas, nota-se que a “Rocha P.C.” apresenta maiores porcentagens de sílica, ferro e álcalis e menor porção de alumina. Assim, era esperado que os produtos obtidos com o uso dessa rocha necessitassem de uma menor temperatura de queima e exibissem coloração de tonalidade mais escura quando comparados aos produtos fabricados com a “Rocha C.”.

A Tabela 10 apresenta a composição química referente a cada formulação adotada para os testes realizados. Nota-se que, em ambas as formulações, conforme aumento do percentual de “Rocha C.” e, conseqüentemente, a diminuição da porção de “K-Feldspato”, houve uma diminuição dos teores de SiO_2 e Na_2O . Em contrapartida, a substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” resultou no aumento dos teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e MgO . Os demais óxidos não apresentaram significativas variações.

Percebe-se que, dentre as formulações preliminares, FP1 e FP7 apresentaram maior semelhança composicional, distinguindo-se apenas nas porcentagens de álcalis, sendo maior em FP7. Além disso, FP6 apresentou um maior teor de Fe_2O_3 quando comparada às demais formulações sendo então esperado que tais peças apresentassem coloração mais escura.

Tabela 10 - Composições químicas referentes às formulações

Composição		Elementos										Total
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	ZrO ₂	PF	
Formulação preliminar	FP1	70,14	16,24	0,16	1,70	1,02	4,38	0,04	0,01	1,32	4,89	99,89
	FP2	69,28	16,91	0,28	1,70	0,81	4,39	0,09	0,02	1,32	5,19	99,99
	FP3	68,30	17,54	0,40	1,71	0,60	4,37	0,14	0,03	1,32	5,49	99,90
	FP4	67,45	18,21	0,52	1,71	0,39	4,38	0,20	0,04	1,32	5,79	100,00
	FP5	66,47	18,83	0,64	1,72	0,18	4,37	0,25	0,05	1,32	6,08	99,90
	FP6	68,05	15,93	1,88	1,68	0,25	5,00	0,48	0,02	1,41	5,26	99,95
	FP7	69,45	16,42	0,23	1,80	2,43	3,21	0,08	0,01	1,32	4,65	99,60
Formulação secundária	FS1	65,77	20,79	0,20	0,60	1,02	4,51	0,04	0,01	1,32	5,59	99,84
	FS2	64,85	21,44	0,32	0,60	0,80	4,50	0,09	0,02	1,32	5,89	99,84
	FS3	63,94	22,09	0,44	0,60	0,60	4,50	0,14	0,03	1,32	6,18	99,85
	FS4	63,03	22,73	0,56	0,61	0,39	4,50	0,19	0,04	1,32	6,48	99,85
	FS5	62,11	23,39	0,69	0,61	0,18	4,50	0,25	0,04	1,32	6,78	99,85
	FS6	63,69	20,48	1,93	0,57	0,25	5,13	0,48	0,02	1,41	5,96	99,90
	FS7	65,09	20,97	0,27	0,69	2,43	3,34	0,08	0,01	1,32	5,35	99,55
Formulação terciária	FT1	67,15	20,22	0,19	0,05	1,16	5,04	0,03	0,01	1,32	4,65	99,83
	FT2	66,11	20,97	0,32	0,05	0,92	5,04	0,09	0,02	1,32	4,99	99,83
	FT3	65,06	21,71	0,46	0,06	0,68	5,04	0,15	0,03	1,32	5,33	99,84
	FT4	64,01	22,45	0,60	0,06	0,44	5,03	0,21	0,04	1,32	5,67	99,84
	FT5	62,97	23,19	0,74	0,07	0,20	5,03	0,27	0,05	1,32	6,01	99,84
	FT6	64,77	19,87	2,15	0,02	0,28	5,75	0,54	0,02	1,42	5,08	99,90
	FT7	66,37	20,43	0,27	0,16	2,78	3,71	0,09	0,00	1,32	4,38	99,50

Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando as composições químicas adotadas para os testes preliminar e secundário nota-se uma diminuição nos teores de CaO e SiO₂. Essa diminuição fez-se necessária, pois, quando em excesso, a sílica e o CaO reagem dando origem a uma fase cálcica de anortita (MARINO; BOSCHI, 1998; SELLI, 2015). Tal fase apresenta maior volume e, portanto, pode ser responsável pela expansão das peças e pelo aparecimento de trincas após a sinterização. Em contrapartida, houve um aumento na porcentagem de alumina nas formulações secundárias. Esse aumento é resultante do aumento da porção de caulim e teve como objetivo atingir a relação necessária para a formação de fases de mulita, a qual é responsável pela resistência mecânica dos produtos.

Embora o percentual de CaO tenha sido reduzido para as formulações secundárias, as peças ainda apresentaram expansão linear quando queimadas em baixas temperaturas. Portanto, para aumento da retração linear, não foi utilizado o calcário nas formulações terciárias resultando na diminuição do teor de CaO nestas composições. Além disso, para que ocorresse uma maior densificação, resultante da formação de fase líquida, elevou-se o percentual de álcalis em tais formulações.

O aumento do percentual das matérias-primas fundentes nas formulações terciárias e, conseqüentemente, a redução da porção de caulim resultaram no aumento de SiO₂ e na diminuição de Al₂O₃ quando comparadas às formulações secundárias. Tais modificações possibilitaram a obtenção de peças com menores deformações pós-queima.

6.2 ANÁLISE MINERALÓGICA

6.2.1 Difração de raios X

A Tabela 11 apresenta as principais fases cristalinas presentes nas matérias-primas alternativas e no caulim utilizado para as formulações avaliadas. Conforme resultados dos espectros de difração de raios X. Percebe-se a presença de hematita, magnetita e goetita na “Rocha P.C.”, os quais são minerais férricos e explicam o maior percentual de Fe₂O₃ observado na análise química para tal matéria-prima. Na “Rocha C.” nota-se a presença somente de hematita, indicando que o alto teor de Fe₂O₃ demonstrado pela análise química se atribui a tal fase mineral.

Segundo Sandrolini (1976) citado por Escardino, Amorós e Enrique (1981) a

hematita, quando submetida à elevadas temperaturas, se decompõe em magnetita e essa decomposição resulta em um aumento na pressão dos gases presentes nos poros das peças. Além disso, a presença de ferro reduz a viscosidade da fase líquida e essa baixa viscosidade em conjunto com a maior pressão dos gases geram deformações piropásticas (PRADO, 2007). Portanto, era esperado que os produtos resultantes de composições formadas pelas rochas C. e P.C. apresentassem menor integridade física e maiores deformações após a sinterização.

É notável, também que, pela análise de difração de raios X, não foram detectadas fases do feldspatoide nefelina na “Rocha C.”. Tal fato está relacionado ao limite de detecção da técnica e à disposição dos cristais do mineral na amostra que dificultam sua identificação. Assim, com base na presença, em maior abundância, do feldspato potássico, pode-se afirmar que, tal mineral é a principal fonte de potássio disponível nesta rocha.

No caso do Caulim, a análise mineralógica foi realizada e fornecida pela Endeka Ceramics. Nota-se que, entre as fases mineralógicas, não há a presença de caulina, a qual segundo Prado (2007) se caracteriza por manter a integridade física das peças cerâmicas. Portanto, considerando a matéria-prima utilizada, era esperado que os produtos apresentassem maiores variações de RL e deformações após a queima.

Tabela 11 - Principais fases cristalinas presentes nas matérias-primas

Fases mineralógicas	Caulim	Nefelina Sienito	Rocha P.C.	Rocha C.
Quartzo	x			x
Hematita			x	x
Goetita			x	
Magnetita			x	
Nefelina		x	x	
Leucita		x		
K-Feldspato	x	x	x	x
Gibbsita	x	x	x	
Muscovita	x	x	x	x
α -Alumina				

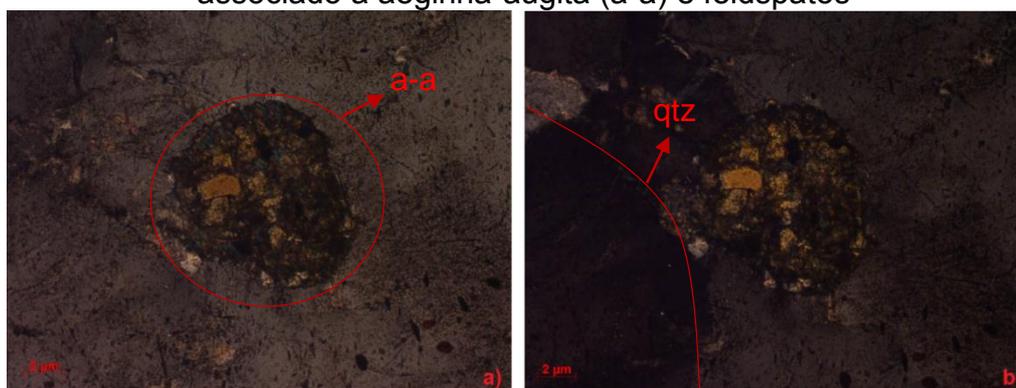
Fonte: Elaborado pela autora.

6.2.2 Microscopia óptica

De forma geral, a análise em luz transmitida mostrou a presença de feldspatos, quartzo, aegirina-augita, hornblenda, nefelina e minerais opacos.

Embora a rocha pertença à unidade SLSI, característica pelo baixo teor de sílica, pode-se observar, através da Figura 33, a presença de cristais de quartzo dispersos pela amostra e sua observação é facilitada pela característica de baixa birrefringência do mineral, que o leva a apresentar interferências nas cores, variando de preto a branco, quando rotacionado e observado em presença de filtros polarizadores (nicóis) cruzados. A presença do mineral pode ser explicada pelo fato de a área da mineradora, onde as amostras de rocha foram coletadas, se localizar próxima ao limite entre as unidades SLSI e SLS.

Figura 33 - Imagem em nicóis cruzados de cristal de quartzo (qtz) associado a aegirina-augita (a-a) e feldspatos



Fonte: Elaborado pela autora.

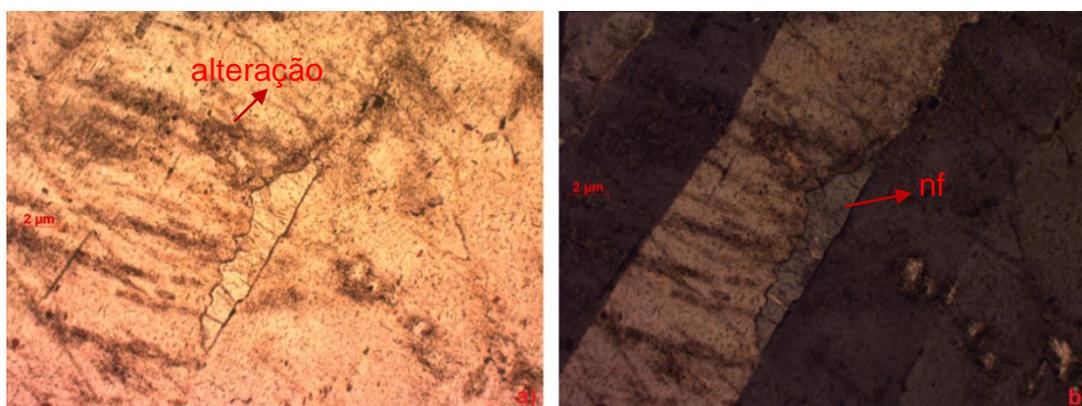
Legenda: a) Imagem em posição inicial;
b) Imagem rotacionada.

O feldspato é o mineral em maior abundância na “Rocha C.”, correspondendo a, aproximadamente, 75% da composição total da rocha. Pela Figura 34, nota-se que, em certas zonas, tal mineral apresenta aspecto “sujo”, característico pela presença de alterações na fase e pela presença de inclusões de minerais opacos.

Associados a cristais de feldspato alterado, encontram-se pequenos cristais de nefelina intersticial. Estes cristais apresentam baixa abundância ao longo da rocha e são formados devido a alterações de feldspatos sódicos. Na mesma figura, este mineral apresenta coloração acinzentada e ao ser rotacionado, em presença de nicóis

cruzados, apresenta variação entre cinza claro e escuro em sua tonalidade.

Figura 34 - Cristal de nefelina (nf) associado a feldspatos alterados



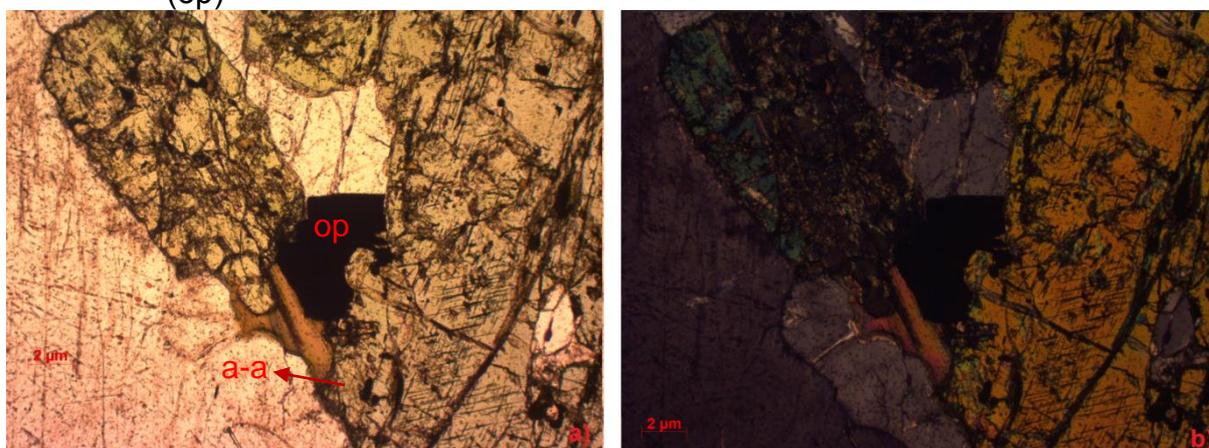
Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: a) Imagens com nicóis paralelos;
b) Imagem com nicóis cruzados.

Na Figura 35, os cristais em tonalidade verde claro correspondem a fases do clinopiroxênio aegerina-augita. Sua ocorrência é dispersa pela amostra e em uma proporção aproximada de 15 a 20%.

Conforme pode-se observar, associado aos cristais de aegerina, encontram-se a maior parte dos minerais opacos. Tais minerais apresentam baixa proporção de ocorrência na rocha e coloração preta devido a característica de absorção de luz.

Figura 35 - Aegerina-augita intrusiva em feldspato e com intrusões de minerais opacos (op)



Fonte: Elaborado pela autora.

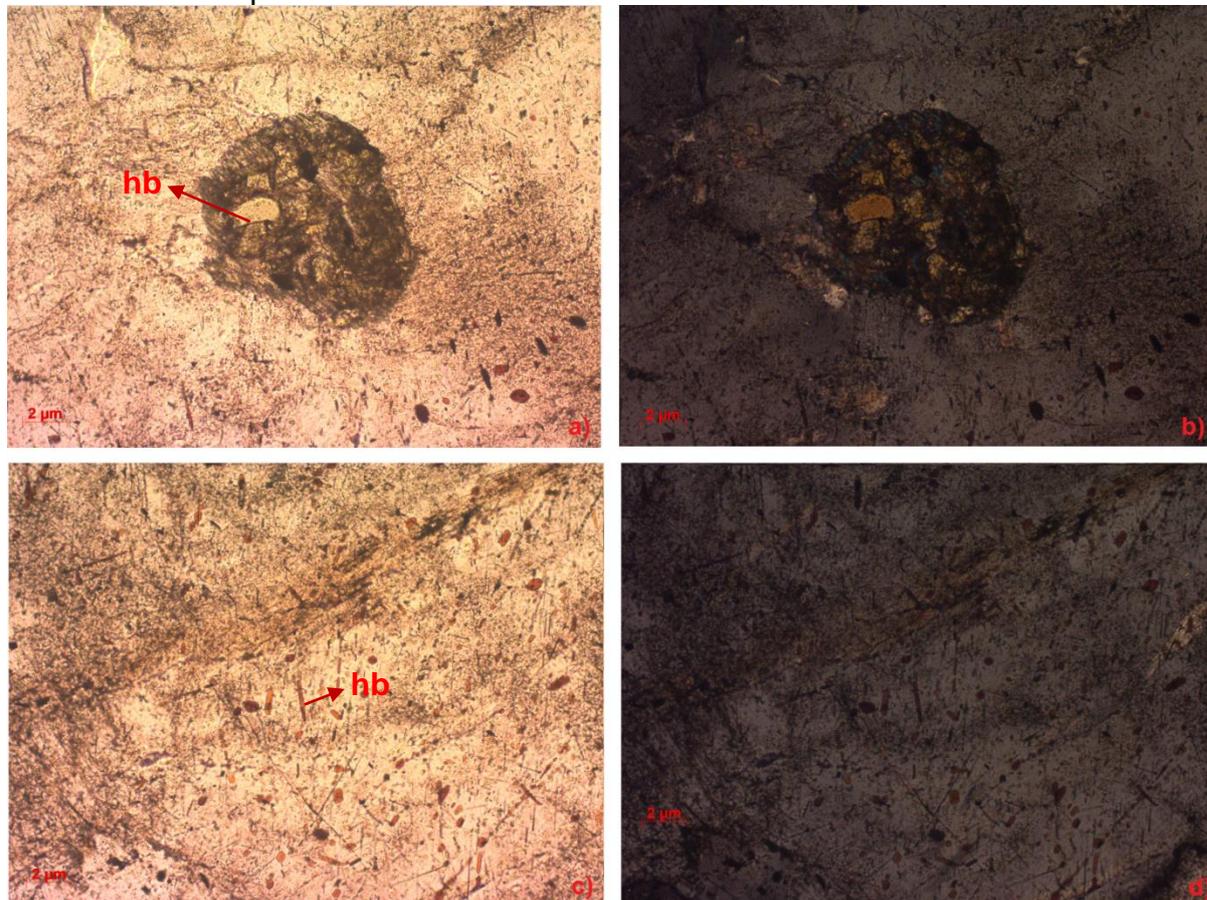
Legenda: a) Imagens com nicóis paralelos;
b) Imagem com nicóis cruzados.

Pela análise de difração de raios X (Tabela 11), nota-se a maior presença de hematita na “Rocha C.”. Assim, pode-se afirmar que a maioria dos minerais opacos presentes na rocha corresponde a tal fase e, embora sua presença seja pouco desejada para a produção de porcelanatos, o fato de estarem associadas a cristais de aegerina facilita sua remoção durante o beneficiamento, quando necessário. Embora a hematita seja o mineral opaco mais comum, alguns cristais de magnetita em ilmenita podem ser encontrados.

Em poucas áreas da amostra é possível verificar a presença de opacos intersticiais ao feldspato e, pela Figura 36, pode-se verificar que, nestes casos, a percepção do aspecto sujo do feldspato é mais intensa.

Associada à aegerina e aos minerais opacos, há fases alaranjadas correspondentes ao anfibólio hornblenda. A fase se apresenta na forma de lamelas intersticiais ao piroxênio e, às vezes, ao feldspato (Figura 36).

Figura 36 - Lamelas de hornblenda (hb) associados a cristais de aegerina-augita e feldspato



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: a) Cristal de aegirina em imagem com nicóis paralelos;
 b) Cristal de aegirina em imagem com nicóis cruzados;
 c) Cristal de feldspato em imagem com nicóis paralelos;
 d) Cristal de feldspato em imagem com nicóis cruzados.

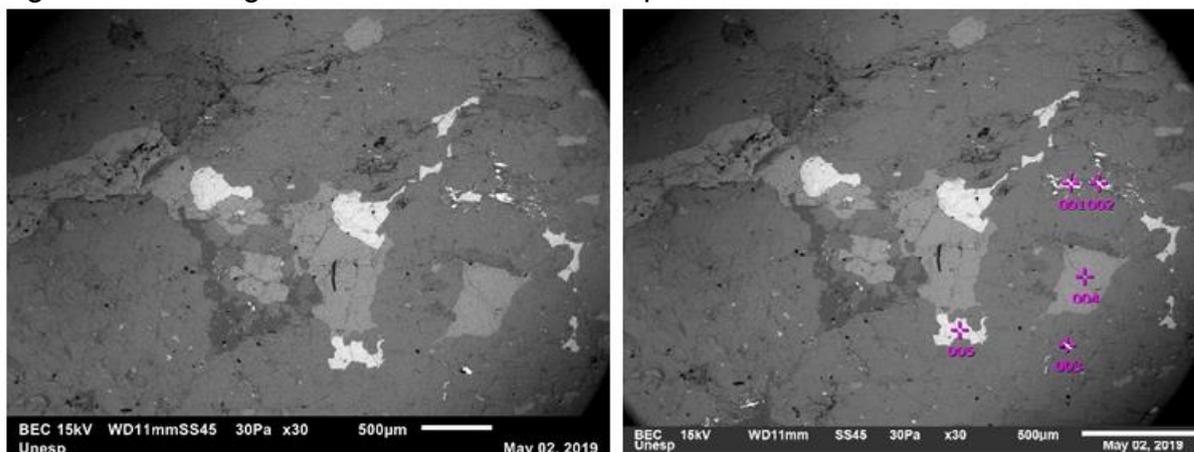
Embora a Tabela 11, referente à análise de difração de raios X, tenha apontado a presença de muscovita, a visualização desta fase em microscópio óptico foi pouco perceptível devido à sua forma e orientação.

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva

A fim de complementar a análise petrográfica realizada em microscópio óptico e verificar a composição mineralógica e química, bem como sua distribuição na rocha, análises de imagens de MEV/EDS foram realizadas.

A Figura 37 mostra micrografias da amostra de “Rocha C.” obtidas com aumento de 30 vezes. Pelas imagens é possível verificar parte das fases minerais presentes na amostra.

Figura 37 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Elaborado pela autora.

Para determinação específica das fases e de suas composições, realizou-se análise por meio de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) dos pontos selecionados na Figura 37 e a composição de óxidos referente aos mesmos encontra-se disposta da Tabela 12.

Tabela 12 - EDS dos pontos em destaque na Figura 37

Pontos	O	CO ₂	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₄	CaO	FeO	BaO
1	0,00	0,00	2,79	11,22	0,00	0,00	3,63	82,36	0,00
2	0,00	0,00	5,38	22,97	0,00	16,01	7,36	8,10	40,18
3	0,00	0,00	11,91	54,86	0,00	0,00	22,56	10,66	0,00
4	0,00	19,64	0,00	4,59	34,60	0,00	41,17	0,00	0,00
5	0,00	0,00	2,24	8,15	0,00	0,00	3,44	86,17	0,00

Fonte: Elaborado pela autora.

Nos pontos 1 e 5, percebe-se a presença de elevado teor de óxido de ferro com menores porções de MgO, SiO₂ e CaO. Assim, trata-se de uma fase de mineral férreo e, como a maior abundância de ferro corresponde a hematita, tais pontos podem corresponder a este mineral.

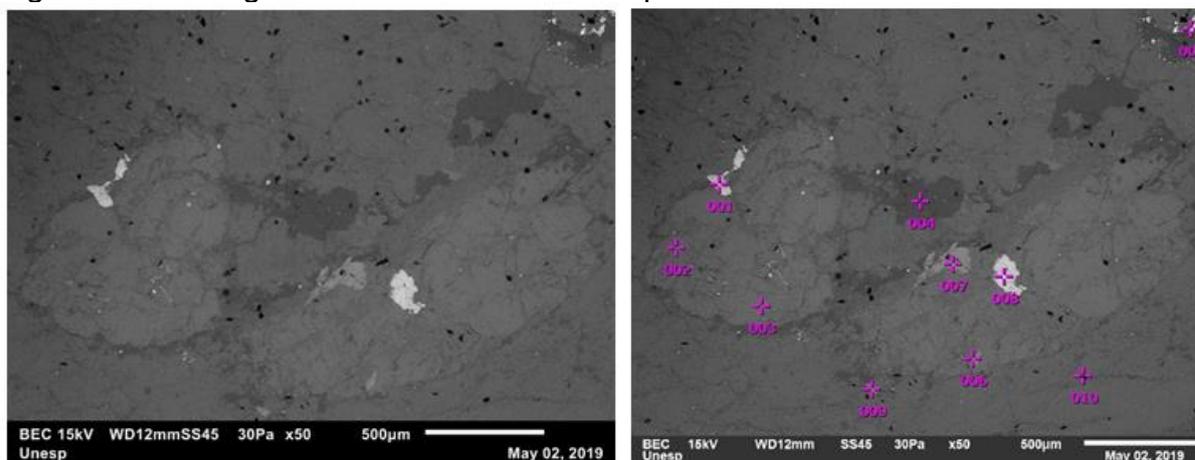
No ponto 2, o maior percentual de óxido corresponde ao BaO. Considerando os demais óxidos referentes à fase avaliada, esta pode ser uma variação entre a barita e feldspatos de bário. Esta fase é considerada como acessório por se apresentar em quantidades muito pequenas na “Rocha C.”.

A fase referente ao ponto 3 se trata de um silicato de magnésio, cálcio e ferro, possivelmente correspondente ao mineral diopsídio, uma vez que este mineral é de ocorrência comum na unidade SLS.

O ponto 4 indica a presença de fases de apatita. A apatita é um mineral acessório cuja ocorrência é comum na região sob a forma de pequenas agulhas inclusas em feldspatos potássicos.

De forma semelhante, a Figura 38 apresenta micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Nesta, as imagens foram obtidas utilizando-se um aumento de 50 vezes e uma nova região da amostra foi avaliada.

Figura 38 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando-se a análise por EDS, a composição de óxidos referente aos pontos selecionados na Figura 38 foi determinada e encontra-se disposta da Tabela 13.

Os pontos 1 e 8 apresentam composição química semelhante, sendo formados, essencialmente, por TiO_2 . Na área, os principais minerais formados pelo óxido (ilmenita e a titanita) ocorrem como minerais acessórios. A ilmenita é um óxido de ferro e titânio que ocorre em pequenas proporções e em forma de lamelas associadas à hematita. A titanita é um silicato de titânio e cálcio cuja ocorrência se dá na forma de cristais ou como bordas dos minerais opacos.

Os pontos 2, 3 e 6 também apresentam composição química semelhante, distinguindo-se apenas pela presença de FeO em 6, a qual pode estar relacionada a interferências de fases férreas vizinhas, e pela presença de CO_2 em 3, possivelmente em consequência do recobrimento feito na amostra. As fases correspondentes aos pontos analisados são silicatos de cálcio, magnésio e titânio.

Tabela 13 - EDS dos pontos em destaque na Figura 38

Pontos	O	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
1	0,00	19,20	0,00	1,19	2,32	10,01	1,09	2,01	64,18	0,00
2	0,00	0,00	0,00	12,44	0,00	56,38	0,00	20,95	10,23	0,00
3	0,00	25,33	0,00	9,18	0,00	42,62	0,00	15,99	6,89	0,00
4	0,00	25,71	7,64	0,00	12,87	49,66	1,46	2,67	0,00	0,00
5	0,00	25,02	8,45	0,00	14,23	50,52	1,78	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,00	0,00	8,74	0,00	49,38	0,00	18,58	14,99	8,32
7	0,00	16,60	0,00	0,00	2,49	32,39	1,38	21,65	25,48	0,00
8	0,00	0,00	0,00	2,24	1,77	12,09	0,00	1,90	82,00	0,00
9	0,00	43,51	0,00	0,00	3,11	21,41	1,60	11,93	16,59	1,84
10	0,00	0,00	0,00	0,00	18,74	66,58	14,67	0,00	0,00	0,00

Fonte: Elaborado pela autora.

Os pontos 4 e 5 correspondem a fases de feldspatos alcalinos, cujo percentual de Na₂O é maior em comparação ao K₂O. Dentre as fases feldspáticas com maior caráter sódico estão a albita e o anortoclásio e, considerando que, na unidade é comum a presença de cristais de albita como intrusões em feldspatos potássico, há uma maior probabilidade de que o mineral seja correspondente aos pontos avaliados.

As fases referentes aos pontos 7 e 9, embora apresentem teores diferentes, são quimicamente semelhantes e correspondem a silicatos de cálcio e titânio, podendo se referir a fases de titanita.

A fase referente ao ponto 10 trata-se de um aluminossilicato de potássio correspondente ao mineral ortoclásio. Tal mineral pertence ao grupo dos feldspatos e é um dos mais abundantes na rocha analisada.

6.3 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DOS CORPOS DE PROVA

6.3.1 Massa específica (ME)

Para ambos os testes, após secagem, a massa específica dos CPs foi calculada conforme a Equação (1) e, a fim de verificar se a densificação resultante da etapa de sinterização foi efetiva e propiciou a obtenção de peças com maior densidade após o processo de queima, determinou-se, também, as massas específicas a seco pós-queima para cada formulação. Dessa forma, é possível verificar os valores

médios de ME para cada formulação e seus respectivos desvios padrões através da Tabela 14.

Nota-se que, dentre os testes realizados, as peças resultantes das formulações preliminares foram as que apresentaram menores valores de massa específica. Em contrapartida, aquelas produzidas a partir das formulações terciárias foram as que se mostraram mais densas, uma vez que foi aumentada a pressão de prensagem do teste preliminar para o secundário e, posteriormente, para o terciário.

Tabela 14 - Massa específica (g/cm³) pré e pós-queima

Formulações		Massa específica (g/cm ³)										
		Pré-queima	Pós-queima									
			Temperaturas (°C)									
			1100	1150	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320
Formulação preliminar	FP1	1,53 ± 0,02	1,30 ± 0,02	1,31 ± 0,01	1,35 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
	FP2	1,57 ± 0,03	1,31 ± 0,02	1,37 ± 0,01	1,52 ± 0,06	-	-	-	-	-	-	-
	FP3	1,55 ± 0,03	1,31 ± 0,02	1,33 ± 0,04	1,58 ± 0,14	-	-	-	-	-	-	-
	FP4	1,58 ± 0,04	1,34 ± 0,02	1,36 ± 0,02	1,51 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FP5	1,60 ± 0,03	1,38 ± 0,03	1,38 ± 0,03	1,81 ± 0,09	-	-	-	-	-	-	-
	FP6	1,58 ± 0,04	1,55 ± 0,01	1,66 ± 0,04	2,00 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FP7	1,58 ± 0,03	1,52 ± 0,04	1,58 ± 0,03	1,83 ± 0,12	-	-	-	-	-	-	-
Formulação secundária	FS1	1,61 ± 0,04	1,21 ± 0,02	1,24 ± 0,02	1,26 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
	FS2	1,64 ± 0,03	1,21 ± 0,03	1,29 ± 0,03	1,32 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FS3	1,74 ± 0,03	1,54 ± 0,04	1,62 ± 0,03	1,90 ± 0,30	-	-	-	-	-	-	-
	FS4	1,75 ± 0,05	1,78 ± 0,07	2,10 ± 0,21	2,28 ± 0,15	-	-	-	-	-	-	-
	FS5	1,70 ± 0,03	1,66 ± 0,03	2,03 ± 0,01	2,10 ± 0,21	-	-	-	-	-	-	-
	FS6	1,62 ± 0,03	1,54 ± 0,02	1,74 ± 0,05	1,84 ± 0,11	-	-	-	-	-	-	-
	FS7	1,61 ± 0,02	1,55 ± 0,01	1,64 ± 0,09	1,87 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
Formulação terciária	FT1	1,90 ± 0,11	1,77 ± 0,05	1,87 ± 0,04	1,97 ± 0,02	2,04 ± 0,03	2,05 ± 0,04	2,09 ± 0,07	2,13 ± 0,04	2,18 ± 0,05	2,18 ± 0,12	2,15 ± 0,04
	FT2	1,83 ± 0,04	1,80 ± 0,02	2,14 ± 0,11	2,27 ± 0,03	2,37 ± 0,05	2,32 ± 0,09	2,32 ± 0,09	2,31 ± 0,02	2,26 ± 0,06	-	-
	FT3	1,82 ± 0,04	1,84 ± 0,08	2,33 ± 0,04	2,44 ± 0,07	2,40 ± 0,05	2,27 ± 0,13	1,94 ± 0,05	-	-	-	-
	FT4	1,83 ± 0,23	1,86 ± 0,07	2,31 ± 0,12	2,47 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FT5	1,82 ± 0,03	1,93 ± 0,14	2,45 ± 0,03	2,48 ± 0,11	-	-	-	-	-	-	-
	FT6	1,78 ± 0,03	1,77 ± 0,05	1,92 ± 0,12	2,13 ± 0,04	2,27 ± 0,04	2,27 ± 0,04	2,37 ± 0,05	2,45 ± 0,06	2,48 ± 0,05	2,38 ± 0,10	-
	FT7	1,78 ± 0,03	1,82 ± 0,02	2,04 ± 0,08	2,29 ± 0,04	2,37 ± 0,11	2,39 ± 0,02	2,40 ± 0,04	-	-	-	-

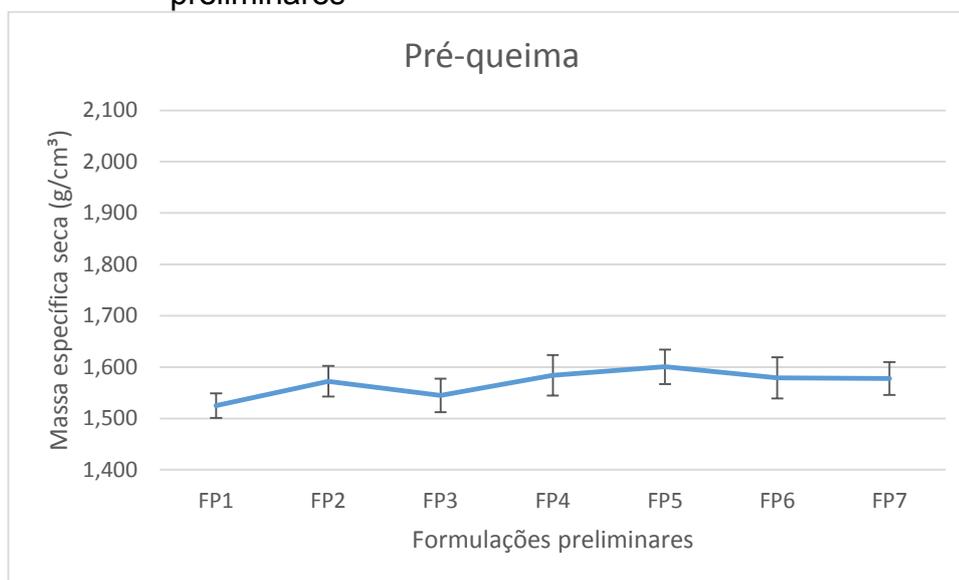
Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 5 demonstra os valores de ME pré-queima obtidos para as formulações preliminares. Nota-se que, tais valores variaram entre, aproximadamente, 1,53 e 1,60 g/cm³ e que, conforme aumento do percentual de “Rocha C.” adicionado às formulações, houve um aumento na ME das peças. Além disso, percebe-se que as formulações FP6 e FP7 apresentaram comportamento semelhante àquelas com maior porção de “Rocha C.”.

Uma possível explicação para o aumento da ME como consequência da substituição do “K-Feldspato” pelas matérias-primas alternativas pode ser o fato de o “K-Feldspato” apresentar menor massa específica real, o que implicaria na produção de peças menos densas.

Uma segunda explicação pode estar relacionada à granulometria das formulações, onde as formulações contendo a “Rocha C.”, possivelmente, apresentam uma faixa granulométrica mais ampla, propiciando a compactação das peças.

Gráfico 5 - Massa específica pré-queima (g/cm³) para formulações preliminares



Fonte: Elaborado pela autora.

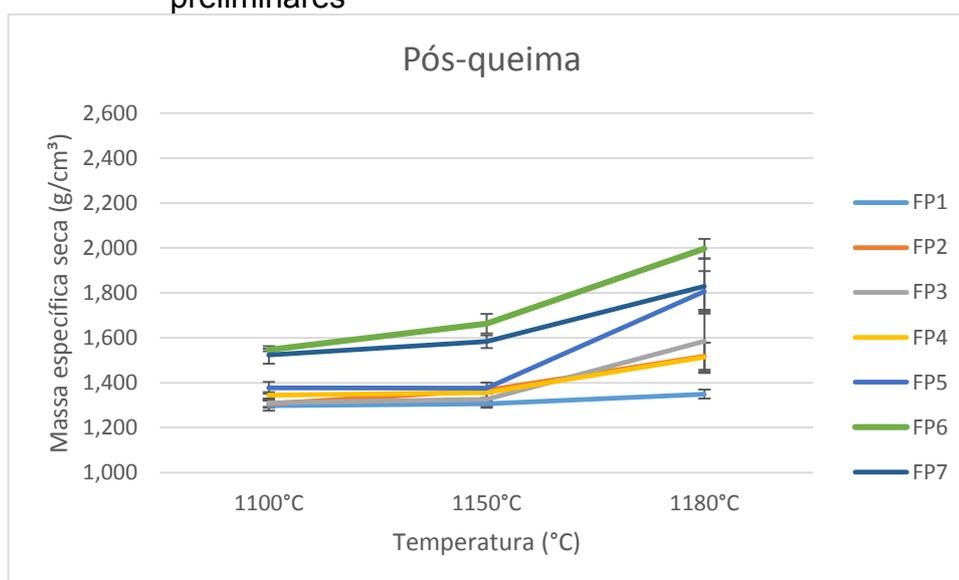
Os valores de ME pré-queima para as formulações preliminares se mostraram inferiores aos valores teóricos para porcelanatos (1,95 a 2,00 g/cm³, segundo Oliveira e Hotza (2015)) em consequência da baixa pressão de compactação adotada. Assim, a baixa densidade das peças originou CPs a verde frágeis e com baixa resistência mecânica, o que dificultou o transporte e a realização das etapas subsequentes à secagem, tornando necessária a modificação da pressão adotada para a prensagem

nos demais testes realizados.

Analisando o Gráfico 6, verifica-se que as formulações preliminares apresentaram ME pós-queima entre 1,30 e 2,00 g/cm³. Embora as peças tenham apresentado maiores valores de ME em função da substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.”, tais valores se mostraram inferiores aos dos CPs a verde devido ao aumento do volume em função da expansão linear resultante, demonstrando assim, a não efetivação do processo de densificação.

Conforme esperado, o aumento da temperatura de queima resultou em peças mais densas e os CPs com maiores valores de massa específica a verde (FP5, FP6 e FP7) também se mostraram mais densos após a etapa de queima.

Gráfico 6 - Massa específica pós-queima (g/cm³) para formulações preliminares



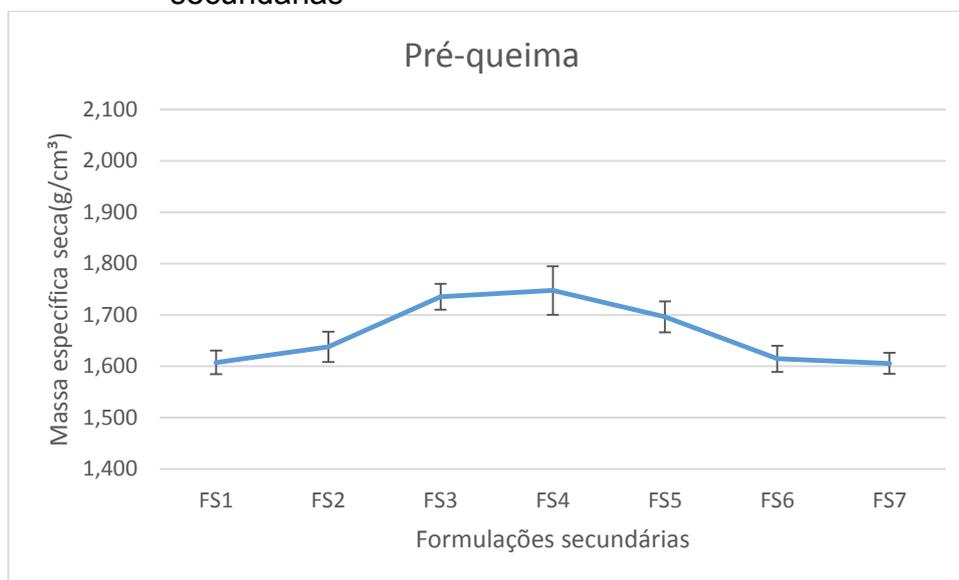
Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 7 mostra as ME para os CPs a verde confeccionados conforme as formulações secundárias. Constata-se que as modificações realizadas nas composições, bem como o aumento da pressão de compactação, permitiram alcançar valores mais elevados de massa específica, estando estes entre 1,61 e 1,75 g/cm³.

Vale ressaltar que, para as formulações FS5, FS6 e FS7, houve alteração no lote do caulim utilizado e, embora ambos sejam de mesma origem, a mudança de lote pode resultar em modificações em sua composição e propriedades. Portanto, embora fosse esperado que as formulações FS1 à FS5 apresentassem um padrão crescente nos valores de densidade relativa, a mudança no lote da matéria-prima pode ter

interferido nas propriedades das composições, e tal fato justifica a diminuição nos valores de ME para as formulações FS5 à FS7.

Gráfico 7 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulações secundárias



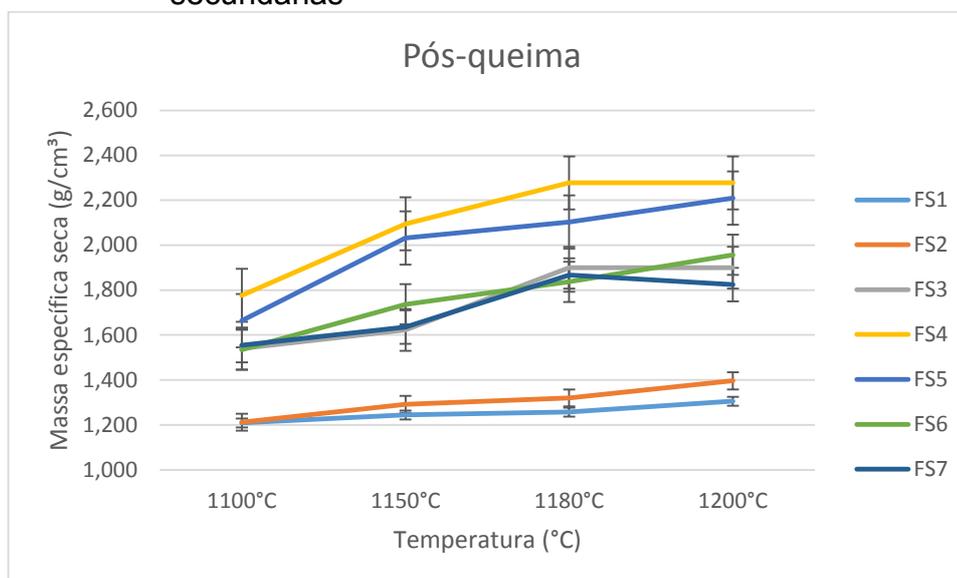
Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se através do Gráfico 8 que, após a queima, as peças resultantes das formulações secundárias apresentaram valores de ME variando entre 1,21 e 2,21 g/cm^3 .

Novamente, nota-se que houve, para a maioria das composições, uma maior densificação em função do aumento da temperatura, bem como em função da substituição do “K-Feldspato” pelas matérias-primas fundentes alternativas. No entanto, assim como no teste preliminar, em temperaturas mais baixas, a expansão linear das peças resultou em um aumento volumétrico e, conseqüentemente, na diminuição da massa específica quando comparada aos CPs a verde.

Comparando os resultados entre os testes preliminar e secundário, nota-se que as modificações no processamento resultaram na elevação da massa específica das peças produzidas a partir das formulações secundárias, com exceção de FS1 e FS2, as quais eram compostas por maiores percentuais de “K-Feldspato”.

Gráfico 8 - Massa específica pós-queima (g/cm^3) para formulações secundárias



Fonte: Elaborado pela autora.

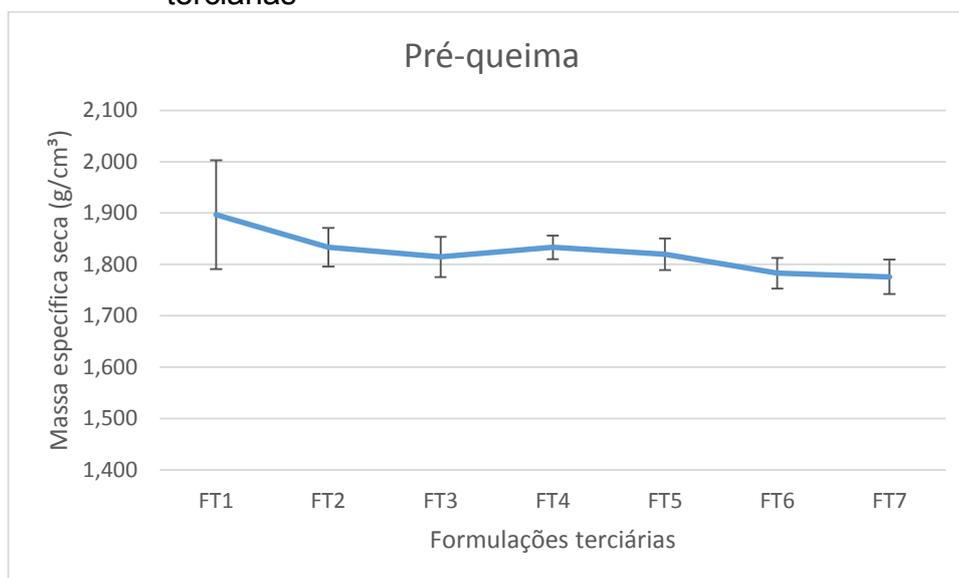
O Gráfico 9 demonstra os valores de ME pré-queima para as formulações terciárias, os quais variaram entre 1,78 e 1,90 g/cm^3 .

Comparando os resultados obtidos aos dos testes preliminar e secundário, nota-se que, conforme o esperado, as alterações na composição e o aumento da pressão de prensagem para o teste terciário propiciaram a formação de CPs a verde mais densos e com valores aproximados ao intervalo teórico estabelecido para porcelanatos. Dessa forma, como já esperado, verifica-se uma ligação diretamente proporcional entre a massa específica das peças e a pressão adotada durante a etapa de prensagem.

Neste caso, observa-se que a substituição do “K-Feldspato” pelos fundentes alternativos não resultou no aumento da massa específica das peças como nos testes preliminar e secundário.

Levando-se em consideração a hipótese de que as formulações contendo a matéria-prima “Rocha C.” apresentaram faixa de distribuição granulométrica mais ampla, o aumento da pressão de prensagem pode ter atenuado o efeito da distribuição granulométrica sobre a compactação, tornando-o imperceptível e explicando o fato de não ter sido observado o aumento da ME para essas formulações.

Gráfico 9 - Massa específica pré-queima (g/cm^3) para formulações terciárias

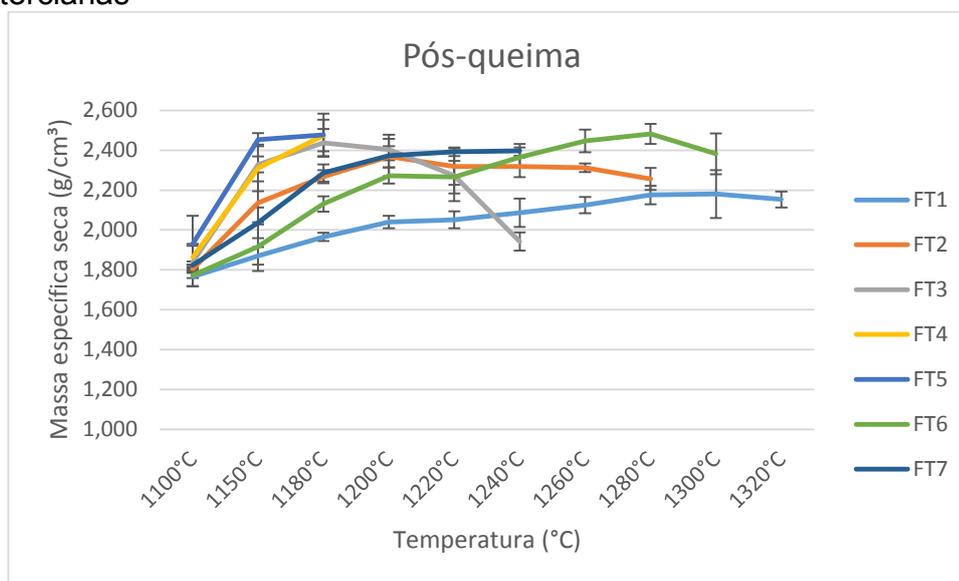


Fonte: Elaborado pela autora.

Após a queima, as massas específicas das formulações terciárias apresentaram variação entre 1,77 e 2,48 g/cm^3 (Gráfico 10).

De forma geral, nota-se que os valores de MES pós-queima se mostraram maiores do que as médias pré-queima, representando uma efetivação do processo de sinterização. Assim como nos demais testes realizados, o aumento da temperatura e a substituição do “K-Feldspato” pelos fundentes alternativos resultaram na maior densificação das peças.

Gráfico 10 - Massa específica pós-queima (g/cm^3) para formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.2 Massa específica aparente (MEA)

A fim de avaliar a massa específica das peças após o processo de queima e levando-se em consideração o volume de poros, foram determinados os valores de massa específica aparente, conforme a Equação (3), para ambas as formulações avaliadas e suas respectivas médias e desvios padrões (Tabela 15).

Nota-se que, assim como a massa específica seca, dentre os testes realizados, as peças resultantes das formulações preliminares foram as que apresentaram menores valores de MEA, enquanto que aquelas produzidas a partir das formulações terciárias foram as que se mostraram mais densas e, conseqüentemente, com menores volumes de poros.

Tabela 15 - Massa específica aparente (g/cm³) referente às formulações testadas

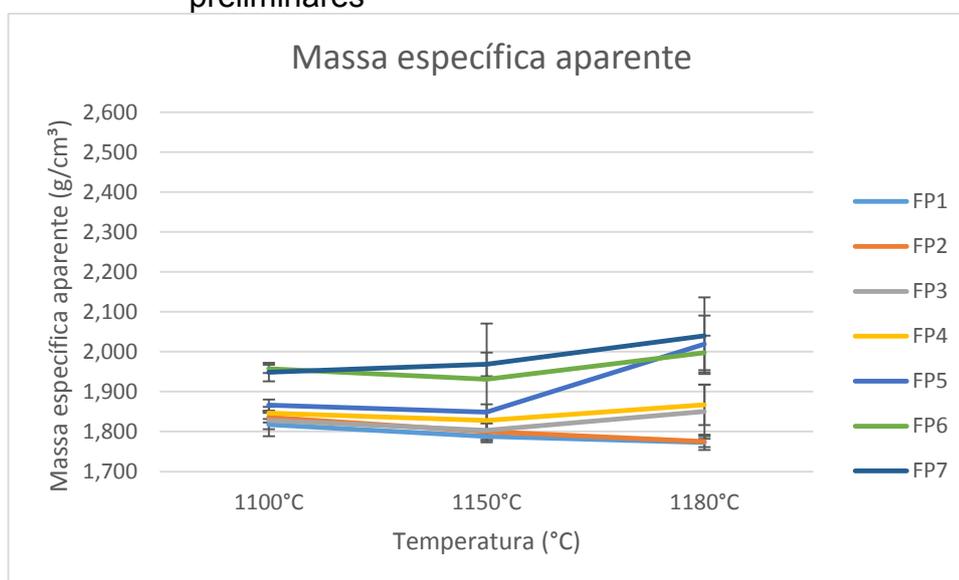
Formulações		Massa específica aparente (g/cm ³)									
		Temperaturas (°C)									
		1100	1150	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320
Formulação preliminar	FP1	1,82 ± 0,03	1,79 ± 0,01	1,77 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
	FP2	1,84 ± 0,01	1,80 ± 0,02	1,78 ± 0,01	-	-	-	-	-	-	-
	FP3	1,83 ± 0,02	1,80 ± 0,03	1,85 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FP4	1,85 ± 0,02	1,83 ± 0,02	1,87 ± 0,05	-	-	-	-	-	-	-
	FP5	1,87 ± 0,01	1,85 ± 0,02	2,02 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FP6	1,96 ± 0,01	1,93 ± 0,14	2,00 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FP7	1,95 ± 0,02	1,97 ± 0,03	2,04 ± 0,10	-	-	-	-	-	-	-
Formulação secundária	FS1	1,78 ± 0,01	1,79 ± 0,02	1,80 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
	FS2	1,80 ± 0,02	1,81 ± 0,02	1,84 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FS3	1,98 ± 0,04	2,01 ± 0,03	2,21 ± 0,10	-	-	-	-	-	-	-
	FS4	2,15 ± 0,07	2,30 ± 0,03	2,36 ± 0,17	-	-	-	-	-	-	-
	FS5	2,07 ± 0,03	2,27 ± 0,03	2,37 ± 0,20	-	-	-	-	-	-	-
	FS6	1,98 ± 0,44	2,08 ± 0,03	2,14 ± 0,08	-	-	-	-	-	-	-
	FS7	1,99 ± 0,02	2,03 ± 0,06	2,16 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	-
Formulação terciária	FT1	2,11 ± 0,04	2,16 ± 0,04	2,20 ± 0,03	2,23 ± 0,03	2,27 ± 0,04	2,27 ± 0,04	2,33 ± 0,04	2,32 ± 0,04	2,29 ± 0,08	2,27 ± 0,03
	FT2	2,14 ± 0,03	2,30 ± 0,08	2,37 ± 0,04	2,42 ± 0,05	2,43 ± 0,04	2,40 ± 0,05	2,41 ± 0,08	2,32 ± 0,05	-	-
	FT3	2,17 ± 0,05	2,40 ± 0,03	2,45 ± 0,04	2,43 ± 0,08	2,34 ± 0,07	2,05 ± 0,02	-	-	-	-
	FT4	2,21 ± 0,05	2,43 ± 0,13	2,49 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FT5	2,24 ± 0,10	2,50 ± 0,02	2,41 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FT6	2,11 ± 0,03	2,17 ± 0,08	2,29 ± 0,02	2,38 ± 0,05	2,39 ± 0,09	2,43 ± 0,03	2,47 ± 0,02	2,46 ± 0,06	2,42 ± 0,02	-
	FT7	2,14 ± 0,02	2,25 ± 0,07	2,38 ± 0,06	2,42 ± 0,06	2,44 ± 0,05	2,44 ± 0,06	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 11 demonstra o comportamento da massa específica aparente em função da temperatura de queima, para as formulações preliminares. Analisando-o é possível perceber que há um comportamento crescente conforme aumento da substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” e conforme aumento da temperatura de queima.

Observa-se que os valores médios de MEA variaram entre, aproximadamente 1,77 e 2,04 g/cm³, sendo estes inferiores ao intervalo teórico para porcelanatos (2,36 a 2,46 g/cm³, segundo Gibertoni (2004)) o que ressalta a necessidade de uma melhor compactação das peças.

Gráfico 11 - Massa específica aparente (g/cm³) para formulações preliminares



Fonte: Elaborado pela autora.

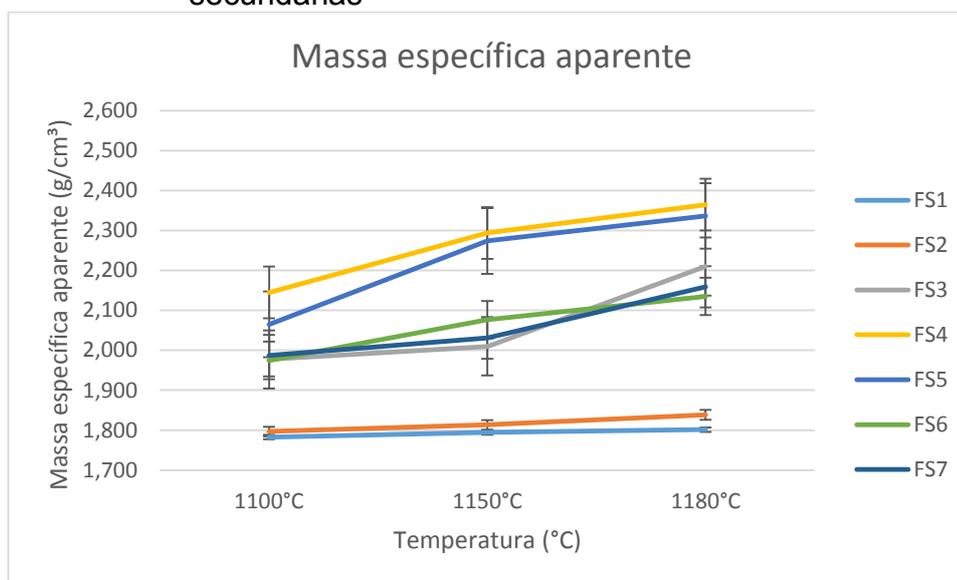
No Gráfico 12 são demonstrados os valores de MEA obtidos após a etapa de queima para as formulações secundárias. Assim como no Gráfico 8 as formulações FS5, FS6 e FS7 não seguem o padrão esperado devido a mudança no lote do caulim utilizado.

O gráfico mostra que através das modificações na composição e nas variáveis do processo foi possível atingir valores mais elevados e satisfatórios, estando estes entre, aproximadamente, 1,78 e 2,36 g/cm³. No entanto, estes valores ainda são inferiores àqueles usualmente obtidos para porcelanatos, indicando a densificação incompleta das peças.

Por fim, destaca-se que as formulações FS1 e FS2, as quais eram compostas

por maiores percentuais de “K-Feldspato”, foram as que atingiram menores valores médios de massa específica aparente e, quando comparados aos valores obtidos para o teste preliminar, estas exibiram variação pouco significativa.

Gráfico 12 - Massa específica aparente (g/cm^3) para formulações secundárias



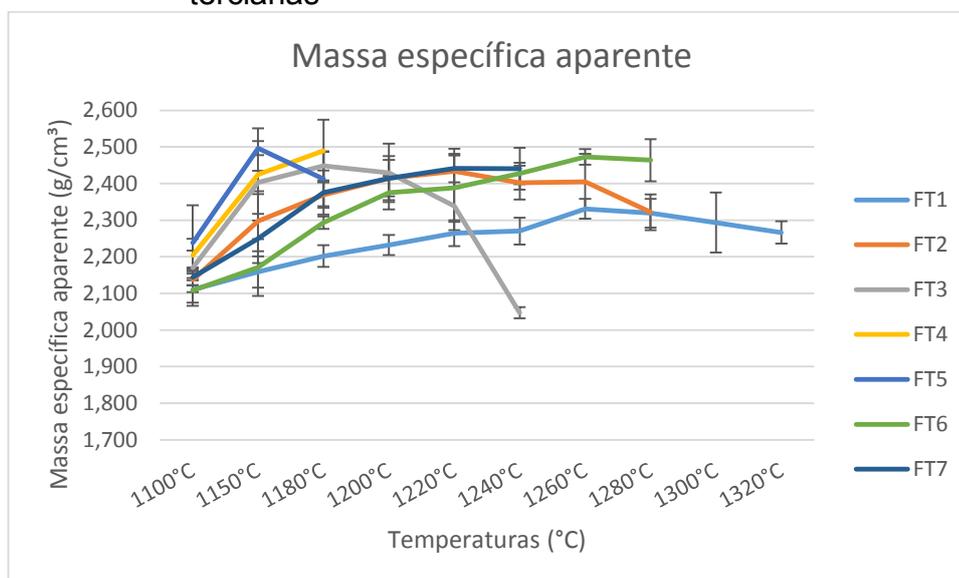
Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 13 demonstra os valores de MEA para as formulações terciárias. Comparando-os aos testes preliminar e secundário, nota-se que as modificações adotadas no processamento terciário resultaram em peças mais densas e com menor percentual de poros, uma vez que apresentaram um intervalo de variação entre 2,11 e 2,5 g/cm^3 . Tal intervalo mostrou-se compatível ao estabelecido para porcelanatos.

Novamente, é possível perceber que, de forma geral, houve um acréscimo da massa específica em função da temperatura e da substituição do “K-Feldspato” pelos fundentes alternativos. Além disso, as peças produzidas com uso da “Rocha C.” mostraram-se mais densas, exprimindo maiores valores de massa específica.

Embora haja uma tendência ao aumento da MEA em função do aumento da temperatura de queima, nota-se que este crescimento é mais intenso em temperaturas mais baixas e que, em temperaturas elevadas a MEA tende a se tornar constante.

Gráfico 13 - Massa específica aparente (g/cm^3) para formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.3 Retração linear (RL)

A retração sofrida pelas peças pode ser avaliada de forma volumétrica, conforme as três dimensões (comprimento, largura e espessura) ou linear, considerando somente o comprimento. No entanto, como ambas apresentam comportamentos significativamente semelhantes e o comprimento corresponde a dimensão de maior interesse, optou-se somente pela análise linear.

A Tabela 16 demonstra os valores médios de retração linear de queima, calculados conforme a Equação (5), representados em função da temperatura de queima para todas as formulações testadas.

Tabela 16 - Retração linear de queima (%) referente às formulações testadas

Formulações		Retração linear (%)									
		Temperaturas (°C)									
		1100	1150	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320
Formulação preliminar	FP1	-1,58 ± 0,36	-0,97 ± 0,30	-0,17 ± 0,17	-	-	-	-	-	-	-
	FP2	-1,59 ± 0,43	-1,10 ± 0,09	1,60 ± 0,47	-	-	-	-	-	-	-
	FP3	-1,67 ± 0,15	-1,36 ± 0,13	2,43 ± 1,21	-	-	-	-	-	-	-
	FP4	-1,71 ± 0,15	-1,21 ± 0,16	1,77 ± 0,50	-	-	-	-	-	-	-
	FP5	-1,48 ± 0,09	-1,16 ± 0,11	6,14 ± 1,06	-	-	-	-	-	-	-
	FP6	-0,01 ± 0,26	2,77 ± 0,36	8,12 ± 0,35	-	-	-	-	-	-	-
	FP7	0,57 ± 0,17	1,74 ± 0,09	5,10 ± 1,29	-	-	-	-	-	-	-
Formulação secundária	FS1	-3,26 ± 0,15	-2,73 ± 0,32	-2,34 ± 0,24	-	-	-	-	-	-	-
	FS2	-3,50 ± 0,11	-2,70 ± 0,07	-1,32 ± 0,10	-	-	-	-	-	-	-
	FS3	-0,53 ± 0,05	0,16 ± 0,09	3,38 ± 2,16	-	-	-	-	-	-	-
	FS4	1,76 ± 0,60	6,48 ± 0,66	9,47 ± 0,45	-	-	-	-	-	-	-
	FS5	0,63 ± 0,19	6,33 ± 0,43	7,43 ± 1,92	-	-	-	-	-	-	-
	FS6	0,27 ± 0,02	3,64 ± 0,26	4,90 ± 0,86	-	-	-	-	-	-	-
	FS7	0,28 ± 0,08	2,40 ± 0,69	5,85 ± 0,11	-	-	-	-	-	-	-
Formulação terciária	FT1	0,16 ± 0,28	2,03 ± 0,30	3,32 ± 0,03	4,12 ± 0,06	4,67 ± 0,28	5,11 ± 0,53	4,90 ± 0,41	7,12 ± 0,12	8,45 ± 2,15	6,16 ± 0,21
	FT2	0,28 ± 0,20	6,18 ± 0,17	7,58 ± 0,04	8,61 ± 0,26	8,98 ± 0,24	9,68 ± 1,01	9,23 ± 0,24	8,51 ± 0,24	-	-
	FT3	2,01 ± 0,39	8,35 ± 0,14	9,69 ± 0,04	9,76 ± 0,28	8,85 ± 0,75	5,47 ± 0,82	-	-	-	-
	FT4	2,22 ± 0,30	8,29 ± 1,41	9,34 ± 0,04	-	-	-	-	-	-	-
	FT5	2,71 ± 1,77	10,64 ± 0,31	9,59 ± 0,07	-	-	-	-	-	-	-
	FT6	1,42 ± 0,10	3,94 ± 1,17	6,54 ± 0,02	8,16 ± 0,33	8,89 ± 0,38	9,37 ± 0,39	10,33 ± 0,09	11,00 ± 0,39	10,12 ± 0,38	-
	FT7	2,04 ± 0,42	5,39 ± 0,35	8,58 ± 0,06	9,57 ± 0,70	10,47 ± 0,50	10,43 ± 0,38	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

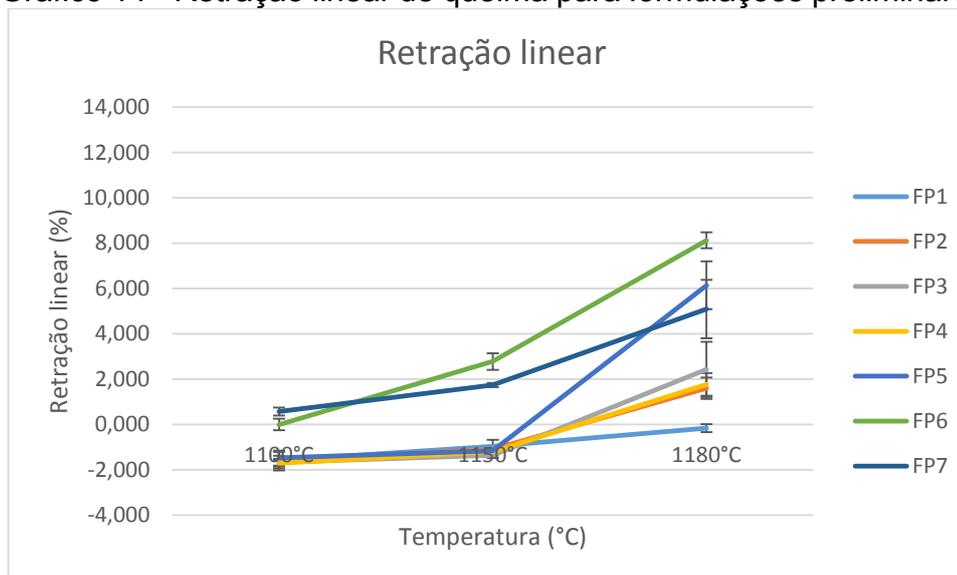
O Gráfico 14 representa o comportamento dos valores de RL referentes às formulações preliminares em função da temperatura. Nota-se um comportamento de tendência crescente conforme o aumento da temperatura de queima. Assim, ambas as composições referentes às formulações preliminares apresentaram RL máxima quando submetidas a queima a 1180°C.

Percebe-se, também, que as peças referentes a FP1 à FP5, quando submetidas a queimas a 1100 e 1150°C apresentaram valores negativos de RL, indicando que as mesmas sofreram expansão linear após a queima. Tal expansão pode ter sido consequência da formação de fases de anortita em decorrência do elevado teor de CaO ou da formação de poros como consequência da degradação de carbonatos. Além disso, a expansão pode estar atrelada a homogeneização insuficiente das matérias-primas e a utilização de matérias-primas pouco fundentes.

Em temperaturas mais baixas, a substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” não resultou em alterações significativas para as formulações de FP1 à FP5. No entanto, com o aumento da temperatura houve uma tendência ao aumento da RL conforme elevação do percentual de rocha, indicando uma maior densificação.

Considerando o intervalo usual de RL para porcelanatos (6 a 8%, segundo Gibertoni (2004)), nota-se que, dentre as peças queimadas a 1180°C, FP6 apresentou RL superior ao intervalo, FP5 apresentou valor dentro do intervalo e as demais apresentaram RL abaixo do intervalo.

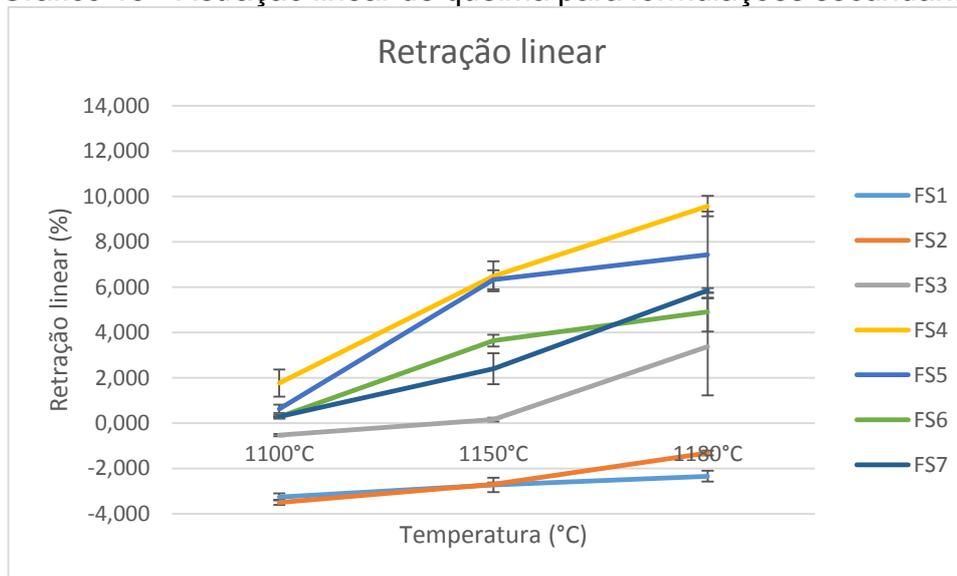
Gráfico 14 - Retração linear de queima para formulações preliminares



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme pode-se verificar pelo Gráfico 15, de forma geral, as alterações realizadas no processamento das formulações secundárias resultaram na elevação dos valores de RL. Além disso, as modificações adotadas evidenciaram a tendência de aumento da RL em função da substituição do “K-Feldspato” pelos fundentes alternativos. Tal fato se explica pela diminuição do percentual de sílica, a qual é responsável pelo controle da contração e deformação dos produtos.

Gráfico 15 - Retração linear de queima para formulações secundárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que, conforme o aumento da temperatura de queima, somente as formulações com menor percentual de “K-Feldspato” (FS1 e FS2) apresentaram expansão linear. Tais formulações apresentam maiores teores de CaO e sílica e, portanto, as peças produzidas a partir destas ainda podem ter apresentado a formação de fases cálcicas em sua microestrutura.

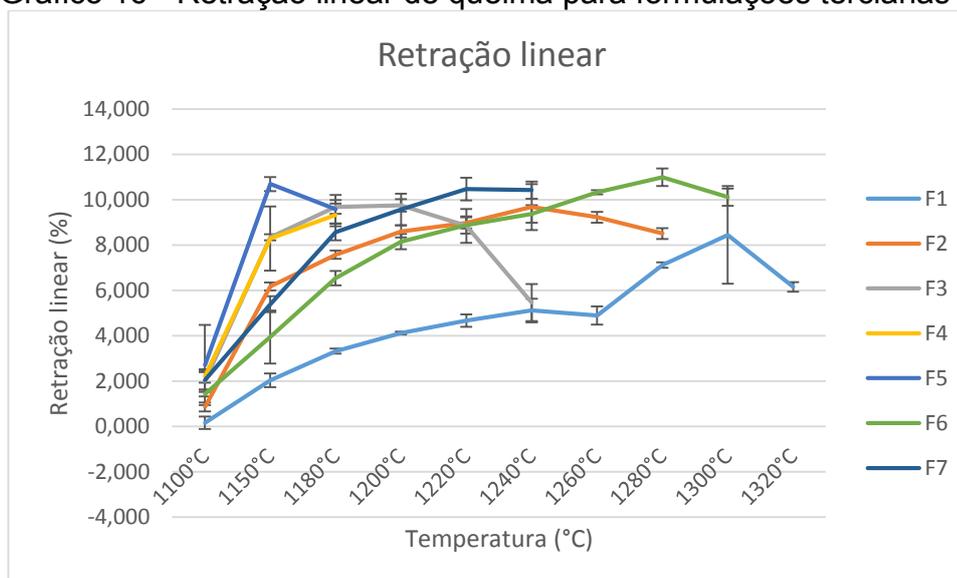
Comparando os resultados entre os testes preliminar e secundário, nota-se que, embora, de forma geral, as formulações secundárias tenham exibido maior RL, as peças produzidas a partir das formulações FS1 e FS2 apresentaram maior expansão em ambas as temperaturas testadas.

Além disso, o aumento da RL em função da substituição do “K-Feldspato” e do aumento da temperatura de queima foi mais evidente para as formulações secundárias. Portanto, observa-se que a formulação FS4 foi a que apresentou maior RL, a qual foi maior que o intervalo usual para porcelanatos.

O fato de as formulações de FS5 à FS7 terem sido produzidas a partir de uma matéria-prima de lote distinto, influenciou em seus resultados, uma vez que era esperado que tais peças apresentassem os maiores valores de RL, assim como no teste preliminar e, possivelmente, superiores ao intervalo para porcelanatos.

O Gráfico 16 demonstra o comportamento dos valores de RL referentes às formulações terciárias em função da temperatura.

Gráfico 16 - Retração linear de queima para formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que, assim como nos demais testes realizados, houve uma tendência de crescimento da RL em função da temperatura e da substituição do “K-Feldspato”. No entanto, ao serem queimadas em temperaturas suficientes para obtenção de AA menor ou igual a 0,5, as peças apresentaram queda nos valores de RL. Esta redução se deve a maior formação de fase líquida durante a sinterização em altas temperaturas, o que tem como consequência a maior deformação das peças.

Nota-se que a ausência do calcário possibilitou que as formulações terciárias apresentassem retração linear em todas as temperaturas adotadas, confirmando a hipótese de que as expansões lineares observadas nas peças produzidas a partir das formulações preliminares e secundárias foram consequência da formação de fases cálcicas de maior volume.

Comparando os valores obtidos para os três testes, percebe-se que as peças produzidas a partir das formulações terciárias sofreram maior contração, resultando em um maior intervalo médio de RL.

Além disso, considerando as RLs referentes às AAs mínima, observa-se que somente as formulações FT1 e FT3 apresentaram valores inferiores ou dentro do intervalo usual para porcelanatos. As demais peças apresentaram valores superiores ao intervalo.

6.3.4 Absorção de água (AA)

Os valores de absorção de água foram determinados a partir da Equação (2) e suas médias e desvios padrões podem ser verificados na Tabela 17.

Nota-se que, de forma geral, as formulações preliminares foram as que apresentaram maiores valores de AA, enquanto os menores valores de AA corresponderam às peças produzidas a partir das formulações terciárias. Tal fato comprova a efetividade das modificações adotadas para a realização dos testes secundário e terciário.

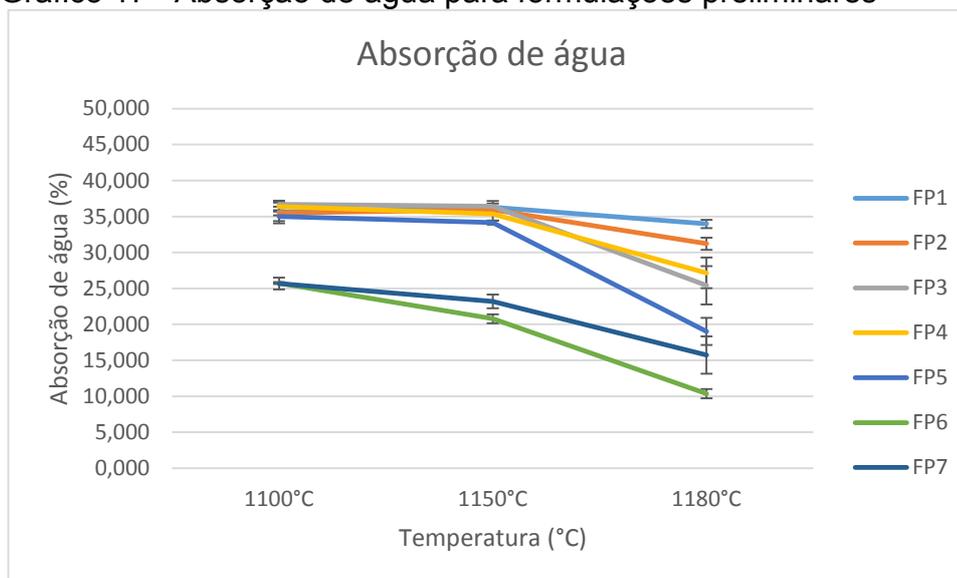
Para as formulações preliminares (Gráfico 17) os valores de AA variaram de, aproximadamente, 25,66 a 36,70% para as peças produzidas a 1100°C, de 20,78 a 36,43% para as queimadas a 1150°C e de 10,36 a 33,97% para as produzidas a 1180°C.

Tabela 17 - Valores médios de absorção de água referente às formulações testadas

		Absorção de água (%)									
Formulações		Temperaturas (°C)									
		1100	1150	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320
Formulação preliminar	FP1	35,64 ± 1,58	36,30 ± 0,51	33,97 ± 0,57	-	-	-	-	-	-	-
	FP2	33,48 ± 0,31	35,92 ± 0,16	31,21 ± 0,83	-	-	-	-	-	-	-
	FP3	36,70 ± 0,34	36,43 ± 0,71	25,42 ± 2,67	-	-	-	-	-	-	-
	FP4	36,40 ± 0,54	35,35 ± 0,95	27,16 ± 2,13	-	-	-	-	-	-	-
	FP5	35,02 ± 0,66	34,16 ± 0,30	19,01 ± 1,90	-	-	-	-	-	-	-
	FP6	25,74 ± 0,15	20,78 ± 0,62	10,36 ± 0,63	-	-	-	-	-	-	-
	FP7	25,66 ± 0,82	23,19 ± 0,96	15,75 ± 2,60	-	-	-	-	-	-	-
Formulação secundária	FS1	44,46 ± 0,94	42,39 ± 1,22	40,88 ± 0,91	-	-	-	-	-	-	-
	FS2	44,27 ± 0,87	40,11 ± 0,74	38,11 ± 1,46	-	-	-	-	-	-	-
	FS3	27,26 ± 0,95	24,67 ± 0,83	12,57 ± 2,10	-	-	-	-	-	-	-
	FS4	17,49 ± 1,55	9,42 ± 0,90	2,10 ± 0,49	-	-	-	-	-	-	-
	FS5	22,73 ± 0,43	10,57 ± 0,63	7,10 ± 3,42	-	-	-	-	-	-	-
	FS6	26,55 ± 0,41	19,67 ± 0,43	16,20 ± 1,89	-	-	-	-	-	-	-
	FS7	25,79 ± 0,39	22,25 ± 1,84	14,84 ± 0,31	-	-	-	-	-	-	-
Formulação terciária	FT1	17,77 ± 0,73	15,19 ± 1,20	12,67 ± 0,50	11,11 ± 0,59	9,79 ± 0,83	8,89 ± 1,00	6,01 ± 0,52	5,12 ± 0,43	4,48 ± 0,17	3,21 ± 0,26
	FT2	17,13 ± 0,31	9,00 ± 1,48	5,60 ± 0,21	3,45 ± 0,21	2,78 ± 0,19	1,36 ± 0,43	1,19 ± 0,62	0,45 ± 0,04	-	-
	FT3	15,74 ± 0,79	4,72 ± 0,60	1,79 ± 0,38	1,16 ± 0,70	0,82 ± 0,13	0,50 ± 0,04	-	-	-	-
	FT4	14,80 ± 1,03	4,67 ± 1,81	0,44 ± 0,37	-	-	-	-	-	-	-
	FT5	13,66 ± 2,34	1,14 ± 0,41	0,32 ± 0,11	-	-	-	-	-	-	-
	FT6	18,04 ± 1,00	14,86 ± 1,93	8,85 ± 0,39	5,54 ± 0,33	4,67 ± 0,63	2,90 ± 0,45	1,76 ± 0,17	1,57 ± 0,62	0,22 ± 0,03	-
	FT7	16,58 ± 0,37	11,24 ± 1,13	5,20 ± 0,89	3,22 ± 1,13	0,99 ± 0,57	0,33 ± 0,25	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 17 - Absorção de água para formulações preliminares



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que houve um decréscimo nos valores de AA em função do aumento da temperatura para ambas composições referentes às formulações preliminares, no entanto, as médias mínimas de AA obtidas se mostraram muito acima do valor normativo ($< 0,5\%$, segundo a ABNT NBR 13816:1997), evidenciando a necessidade de alterações no processamento.

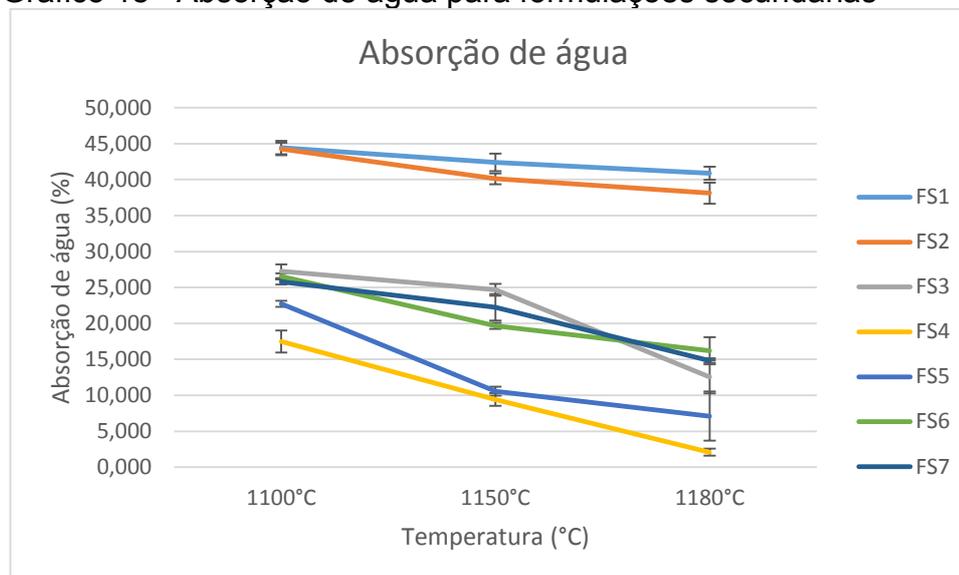
Para as três temperaturas utilizadas houve um decréscimo da absorção de água em função do aumento do percentual de substituição do “K-feldspato” pelos fundentes alternativos, o que indica que a sinterização ocorre em temperaturas inferiores em produtos gerados a partir de tais matérias-primas.

Para ambas as temperaturas adotadas, FP6 e FP7, compostas pela “Rocha P.C.” e por “Nefelina sienito”, respectivamente, foram as que apresentaram menores percentuais de AA.

No Gráfico 18 tem-se as variações de AA para as peças produzidas a partir das formulações secundárias. Os valores variaram de, aproximadamente, 17,49 a 44,46% para as peças produzidas a 1100°C, de 9,42 a 42,39% para as queimadas a 1150°C e de 2,10 a 40,88% para as produzidas a 1180°C.

Assim como no ensaio preliminar, houve uma diminuição da AA conforme aumento da temperatura de queima e do percentual de substituição do “K-Feldspato”. Assim, o fato de ser possível atingir valores significativamente baixos de AA por meio da adição de “Rocha C.”, indica que tal matéria-prima apresenta alto caráter fundente permitindo a redução da temperatura máxima necessária para a sinterização.

Gráfico 18 - Absorção de água para formulações secundárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os valores referentes aos ensaios preliminar e secundário, nota-se que, embora tenham sido obtidos valores inferiores para as reformulações de FS3 a FS7, houve um aumento na AA em FS1 e FS2. Além disso, embora a “Rocha P.C.” tenha se mostrado uma matéria-prima de alto caráter fundente, as alterações composicionais realizadas para as formulações secundárias, tiveram como consequência a redução no teor de álcalis em FS6. Portanto, embora tal formulação tenha mantido o padrão decrescente em função da temperatura, esta redução ocorreu de forma menos acentuada.

De uma forma geral, as modificações na composição e no processamento permitiram a redução da AA para as formulações secundárias, com exceção de FS1 e FS2. No entanto, em ambos os ensaios não foi possível obter produtos com AA inferior a 0,5%, impossibilitando a classificação como porcelanatos e evidenciando a necessidade de modificações nas variáveis de processamento.

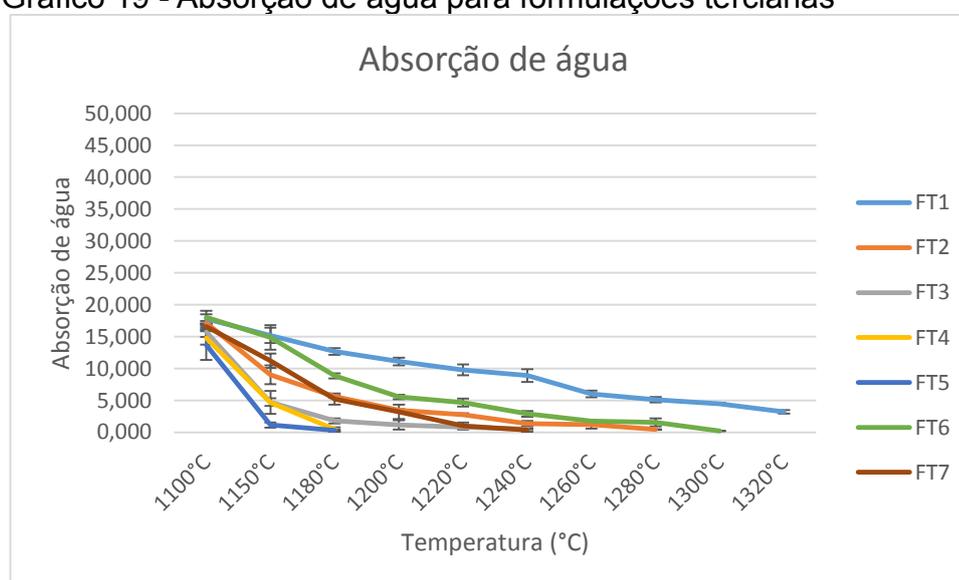
Como as formulações de FS5 à FS7 foram produzidas a partir de um lote diferente de caulim, seus resultados não acompanharam o padrão das demais formulações secundárias. Assim, com base nos resultados do teste preliminar, esperava-se que FS5 à FS7 apresentassem os menores valores de AA, podendo estes serem próximos à restrição normativa.

Ressalta-se que as temperaturas máximas de queima adotadas para os testes

preliminar e secundário foram inferiores às usualmente utilizadas para a fabricação de porcelanatos (1190 a 1250°C, segundo Menegazzo (2001)). No entanto, embora haja a tendência de redução da AA com o acréscimo da temperatura, considerando as temperaturas usuais, somente as formulações FS3 à FS7 seriam passíveis de atingir o valor normativo, evidenciando a necessidade de novas alterações na composição e variáveis de processamento.

As modificações na composição e nas variáveis de processamento adotadas para as formulações terciárias (Gráfico 19) resultaram na redução significativa da AA quando comparadas às AA resultantes dos ensaios preliminar e secundário.

Gráfico 19 - Absorção de água para formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Para este ensaio, cada formulação foi submetida ao acréscimo da temperatura de queima até que apresentassem AA igual ou inferior a 0,5, com exceção de FT1.

A formulação FT1 foi submetida à queima até 1320°C e apresentou AA média mínima de 3,21%. Embora o valor seja superior ao normativo para classificação como porcelanato, a queima em temperaturas superiores teria como consequência a elevação dos custos de produção, tornando-se inviável para fins comerciais.

Assim como nos testes preliminar e secundário, o aumento do percentual de “Rocha C.” resultou na diminuição da AA. Dessa forma, as formulações que atingiram AA desejável em menor temperatura (1180°C) foram FT4 e FT5, as quais foram produzidas com maiores percentuais de “Rocha C.” e apresentaram AA média mínima

de 0,45 e 0,32%, respectivamente.

Para as formulações FT3 e FT7 as AA médias mínimas, obtidas a 1240°C, foram de 0,50 e 0,34%. Já, a formulação FT2 atingiu valor mínimo de AA (0,45%) a 1280°C. Por fim, FT6 atingiu a AA mínima de 0,22% a 1300°C.

Assim como no teste secundário, as alterações composicionais adotadas para as formulações terciárias tiveram como consequência a redução no teor de álcalis em FT6, resultando em um decréscimo menos acentuado nos valores de AA, de modo que a mínima AA fosse obtida em alta temperatura (1300°C).

Dessa forma, considerando as temperaturas de queima usualmente utilizadas na fabricação de porcelanatos, somente as formulações FT3, FT4, FT5 e FT7 seriam viavelmente utilizáveis na produção comercial.

6.3.5 Porosidade aparente (PA)

Os dados demonstrados na Tabela 18 se referem às médias e aos desvios padrões dos valores de porosidades aparentes referentes aos CPs produzidos a partir das formulações avaliadas, as quais foram obtidas através da Equação (4).

Assim como nas demais propriedades avaliadas, de forma geral, as formulações preliminares foram as que exibiram maiores valores de PA, enquanto os menores valores de PA corresponderam às peças produzidas a partir das formulações terciárias.

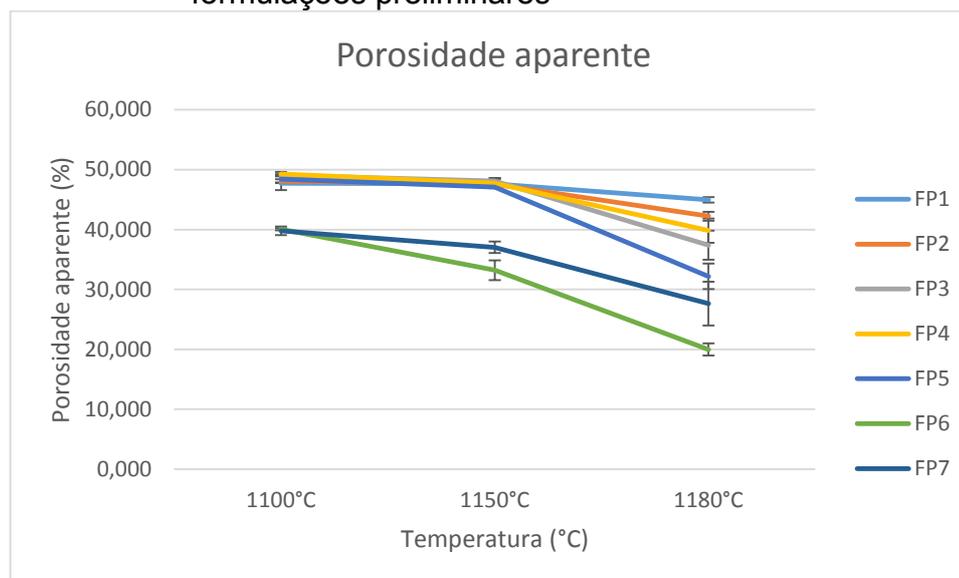
Tabela 18 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações testadas

Formulações		Retração linear (%)									
		Temperaturas (°C)									
		1100	1150	1180	1200	1220	1240	1260	1280	1300	1320
Formulação preliminar	FP1	47,73 ± 1,14	47,60 ± 0,28	44,96 ± 0,45	-	-	-	-	-	-	-
	FP2	48,08 ± 0,31	47,57 ± 0,40	42,21 ± 0,75	-	-	-	-	-	-	-
	FP3	49,09 ± 0,18	48,13 ± 0,49	37,40 ± 2,43	-	-	-	-	-	-	-
	FP4	49,28 ± 0,35	47,73 ± 0,69	39,82 ± 2,01	-	-	-	-	-	-	-
	FP5	48,40 ± 0,54	47,08 ± 0,17	32,19 ± 2,01	-	-	-	-	-	-	-
	FP6	40,04 ± 0,21	33,21 ± 1,64	19,99 ± 1,00	-	-	-	-	-	-	-
	FP7	39,79 ± 0,71	37,04 ± 0,96	27,64 ± 3,63	-	-	-	-	-	-	-
Formulação secundária	FS1	44,46 ± 0,94	53,40 ± 0,75	54,86 ± 0,61	-	-	-	-	-	-	-
	FS2	55,12 ± 0,52	51,91 ± 0,47	50,71 ± 0,94	-	-	-	-	-	-	-
	FS3	42,34 ± 0,87	39,76 ± 0,94	24,57 ± 3,70	-	-	-	-	-	-	-
	FS4	31,87 ± 2,00	19,72 ± 1,12	4,83 ± 0,99	-	-	-	-	-	-	-
	FS5	38,24 ± 0,57	21,73 ± 1,12	15,11 ± 6,11	-	-	-	-	-	-	-
	FS6	41,42 ± 0,37	34,12 ± 0,51	29,69 ± 2,49	-	-	-	-	-	-	-
	FS7	40,73 ± 0,37	36,91 ± 2,03	27,90 ± 0,43	-	-	-	-	-	-	-
Formulação terciária	FT1	31,83 ± 0,83	28,44 ± 1,61	24,75 ± 0,79	22,31 ± 0,94	20,18 ± 1,50	18,51 ± 1,76	13,21 ± 1,01	11,29 ± 0,83	11,24 ± 2,71	7,00 ± 0,51
	FT2	31,25 ± 0,41	18,92 ± 2,48	12,55 ± 0,44	8,05 ± 0,46	6,59 ± 0,39	3,23 ± 1,00	2,82 ± 1,48	1,03 ± 0,09	-	-
	FT3	29,49 ± 1,05	10,83 ± 1,24	4,29 ± 0,91	2,78 ± 1,68	1,91 ± 0,34	1,02 ± 0,08	-	-	-	-
	FT4	28,39 ± 1,44	10,73 ± 3,77	1,08 ± 0,89	-	-	-	-	-	-	-
	FT5	26,77 ± 3,65	2,81 ± 1,01	0,77 ± 0,29	-	-	-	-	-	-	-
	FT6	32,20 ± 1,21	28,01 ± 2,57	18,63 ± 0,74	12,46 ± 0,71	10,64 ± 1,28	6,84 ± 1,01	4,28 ± 1,01	3,81 ± 1,46	0,53 ± 0,08	-
	FT7	30,48 ± 0,43	22,70 ± 1,83	11,73 ± 1,76	7,49 ± 2,45	2,38 ± 1,36	0,82 ± 0,62	-	-	-	-

Fonte: Elaborado pela autora.

O Gráfico 20 representa o comportamento da porosidade aparente, referente às formulações preliminares, em função da temperatura. Para tais formulações, a PA variou entre, aproximadamente, 40,04 e 49,28% para as peças queimadas a 1100°C, entre 33,21 e 48,13% para 1150°C e entre 19,99 e 44,96% para 1180°C.

Gráfico 20 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações preliminares



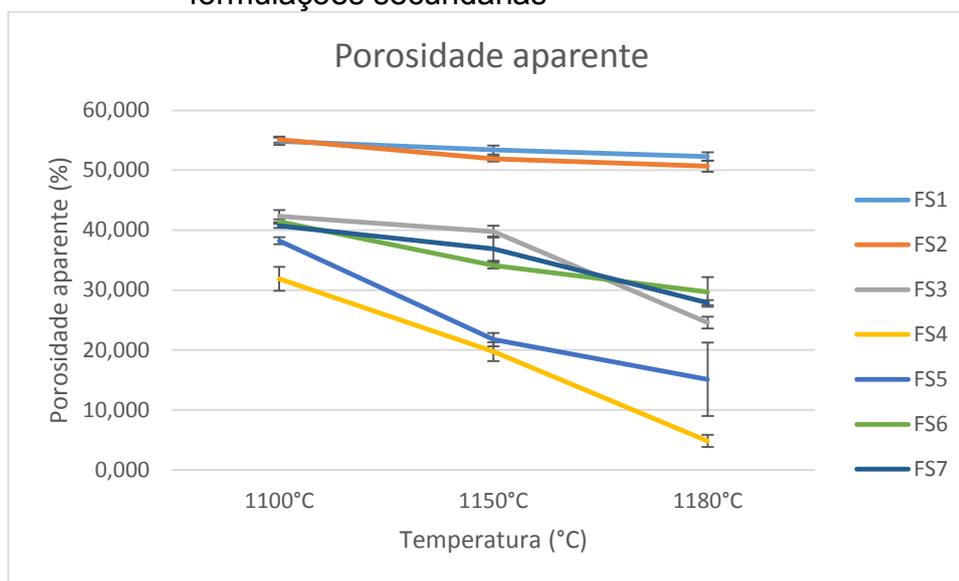
Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme o esperado, o comportamento da PA em função da temperatura se assemelha ao da AA, de modo que houve uma diminuição da porosidade aparente conforme a substituição do “K-Feldspato” e o aumento da temperatura de queima. Assim, as formulações FP1 e FP2 apresentaram maior PA e menor variação em função da temperatura máxima, enquanto FP6 exibiu a menor PA em ambas as temperaturas avaliadas.

A expansão dos CPs gera modificações em sua estrutura e ocasiona o aparecimento de poros e trincas em seu interior. Dessa, conforme esperados, as peças que apresentaram maiores valores de expansão linear corresponderam às com maiores percentuais de porosidade aparente.

O Gráfico 21 apresenta as curvas de PA para as peças produzidas a partir das formulações secundárias. Neste ensaio, os valores de PA variaram entre, aproximadamente, 31,87 e 55,12% para as peças queimadas a 1100°C, entre 19,72 e 53,40% a 1150°C e entre 4,83 e 54,86% a 1180°C, sendo os maiores valores referentes à FS1 e FS2 e os menores referentes à FS4.

Gráfico 21 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações secundárias



Fonte: Elaborado pela autora

Assim como na AA, os valores de PA referentes à FS1 e FS2 não apresentaram grandes variações em função do aumento das temperaturas de queima avaliadas.

Novamente, ressalta-se o fato de o comportamento divergente relacionado aos CPs FS5 à FS7 ser consequência do caulim utilizado, sendo esperado que FS5 apresentasse os menores valores de PA.

Comparando os resultados aos referentes ao ensaio preliminar, nota-se que, as modificações realizadas resultaram no aumento da PA para as amostras FS1 e FS2. Este aumento era esperado pelo fato de as peças referentes a tais composições terem exibido maior expansão linear. Em contrapartida, os produtos com maiores porcentagens de “Rocha C.” exibiram um decréscimo nos valores de PA quando comparados aos CPs sinterizados a partir das formulações preliminares, reafirmando o maior caráter fundente de tal matéria-prima.

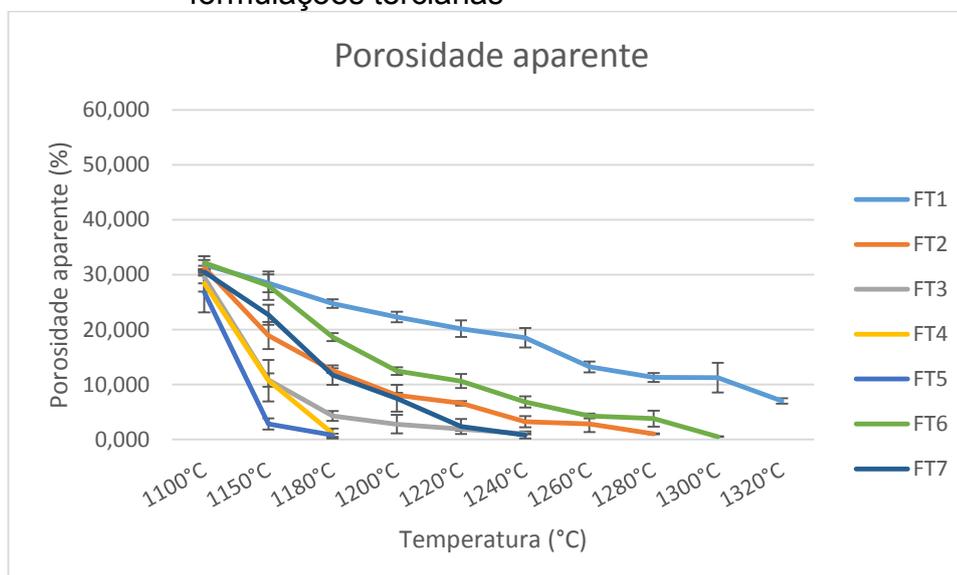
O Gráfico 22 representa as curvas de PA, referentes às formulações terciárias, em função da temperatura de queima. Nota-se que, assim como nos testes preliminar e secundário, a PA apresentou comportamento similar à AA, exibindo um padrão decrescente em função da temperatura e da substituição do “K-Feldspato”.

Sendo assim, ambas as formulações terciárias apresentaram porosidade mínima na máxima temperatura de queima. Logo, os valores de PA média mínima para FT1, FT2, FT3, FT4, FT5, FT6 e FT7, respectivamente, foram: 7,00% quando submetida à queima a 1320°C, 1,03% quando submetido à queima a 1280°C, 1,02%

submetido à queima a 1240°C, 1,08% quando submetido à queima a 1180°C, 0,77% quando submetido à queima a 1180, 0,53% quando submetido à queima a 1300°C e 0,82% quando submetido à queima a 1240°C.

Observa-se que, os produtos de FT4 e FT5 apresentaram PA mínima quando sinterizados em menor temperatura (1180°C) comprovando a hipótese de que, dentre os fundentes testados, a “Rocha C.” possui maior caráter fundente em temperaturas relativamente mais baixas, propiciando a efetividade da sinterização via fase líquida em menores temperaturas.

Gráfico 22 - Valores médios de porosidade aparente referentes às formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

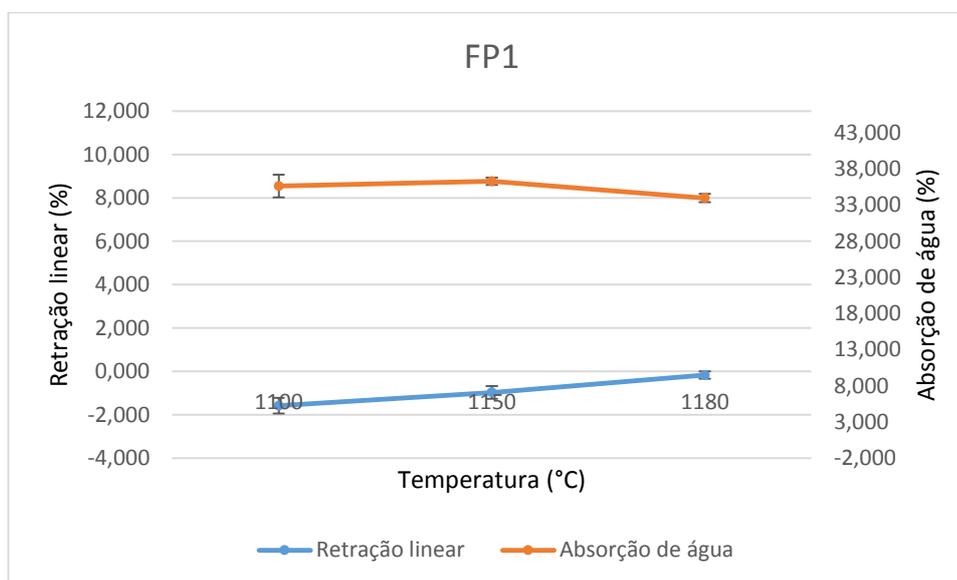
6.3.6 Curvas de gresificação

6.3.6.1 Formulação 100% “K-Feldspato” (FP1, FS1 e FT1)

A formulação FP1 é considerada uma composição padrão usualmente utilizada na produção de porcelanatos comerciais e foi adotada para fins de comparação com as demais formulações estudadas.

O Gráfico 23 apresenta a curva de gresificação da formulação FP1 e permite observar que, de 1100 a 1150°C, houve um pequeno aumento da AA e que o menor valor atingido correspondeu à queima em máxima temperatura (1180°C), sendo este igual a $33,97 \pm 0,57\%$, valor muito acima do valor normativo (0,5%).

Gráfico 23 - Curva de gresificação para formulação FP1



Fonte: Elaborado pela autora.

A RL apresentou acréscimo em função da temperatura e seu maior valor ($-0,17 \pm 0,17\%$) também correspondeu à máxima temperatura adotada. Tal valor se manteve abaixo do intervalo usual para porcelanatos (6 a 8%, segundo Oliveira e Hotza (2015)), evidenciando a não efetividade do processo de sinterização e, portanto, a necessidade de realização de novos testes, em temperaturas mais elevadas, para obtenção de peças com características desejadas.

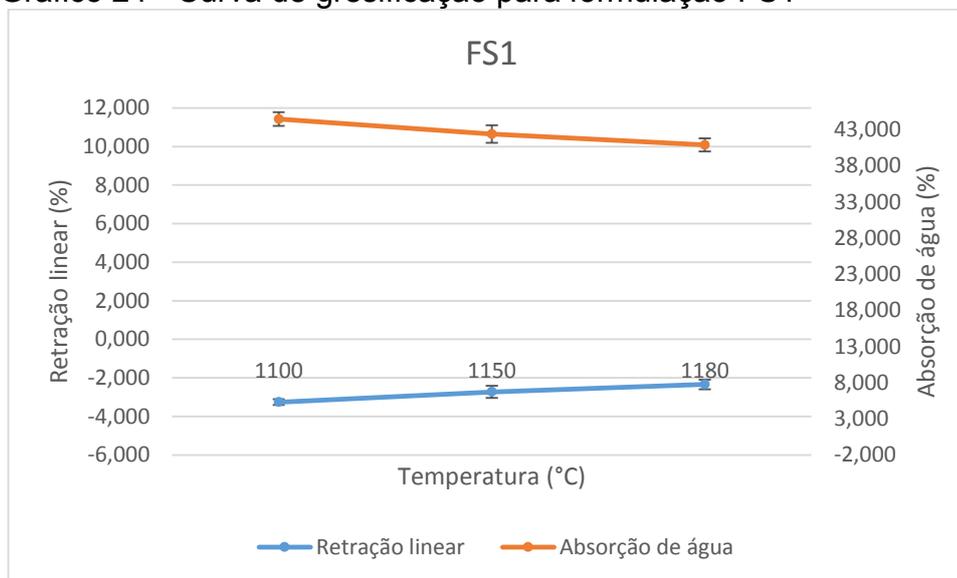
Percebe-se que, em ambas as temperaturas analisadas as placas sofreram expansão linear após a sinterização. Essa expansão resulta na elevação do volume de poros e trincas no interior das peças e, tem como consequência a elevação da AA, implicando na necessidade de modificações nos parâmetros de produção das mesmas.

O Gráfico 24 apresenta a curva de gresificação para a formulação FS1, a qual corresponde a uma formulação variável de FP1. Nota-se que as alterações na composição e nas variáveis de processamento resultaram no aumento dos valores de AA e na diminuição da RL.

Ambas as variáveis exibiram comportamento próximos ao linear, de modo que a AA tenha diminuído e a RL aumentado conforme elevação da temperatura. Assim como na formulação FP1, o menor valor de AA correspondeu à queima em máxima temperatura, sendo este igual a $40,88 \pm 0,91\%$.

Para essa composição, em ambas as temperaturas de queima, as peças sofreram expansão e o maior valor de retração linear, referente à máxima temperatura, foi de $-2,34 \pm 0,24\%$.

Gráfico 24 - Curva de gresificação para formulação FS1



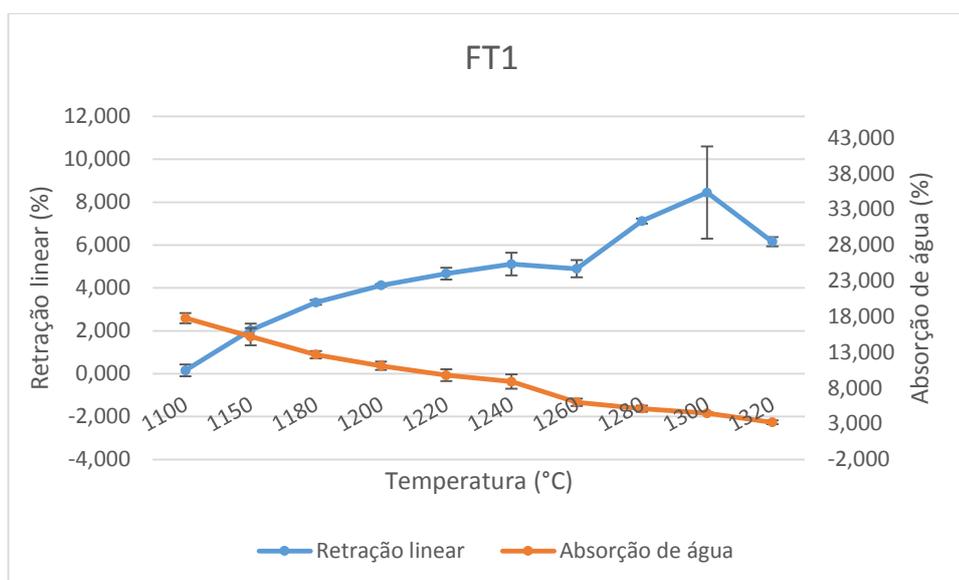
Fonte: Elaborado pela autora.

A obtenção de peças, através da formulação FS1, com AA superior ao valor normativo e expansão térmica após a queima resultaram na necessidade de modificações na composição e no processamento das placas cerâmicas. Dessa forma, a formulação FT1 corresponde a uma variável de FP1 e FS1.

Analisando a curva de gresificação referente à FT1 (Gráfico 25), nota-se que, assim como nas curvas de FP1 e FS1, há um comportamento crescente para a RL e decrescente para a AA em função do aumento da temperatura.

Dessa forma, a AA mínima obtida para as peças produzidas a partir de FT1 foi de $3,21 \pm 0,26\%$ referente àquelas queimadas a 1320°C . Já, com relação à RL máxima, percebe-se uma redução na RL entre as temperaturas de 1300 e 1320°C , a qual é consequência da maior deformação e irregularidade das peças queimadas a altas temperaturas. Assim, o valor médio de RL máxima foi igual a $8,45 \pm 2,15\%$, resultante da queima a 1300°C , enquanto a RL média referente à AA mínima foi de $6,16 \pm 0,21\%$.

Gráfico 25 - Curva de gresificação para formulação FT1

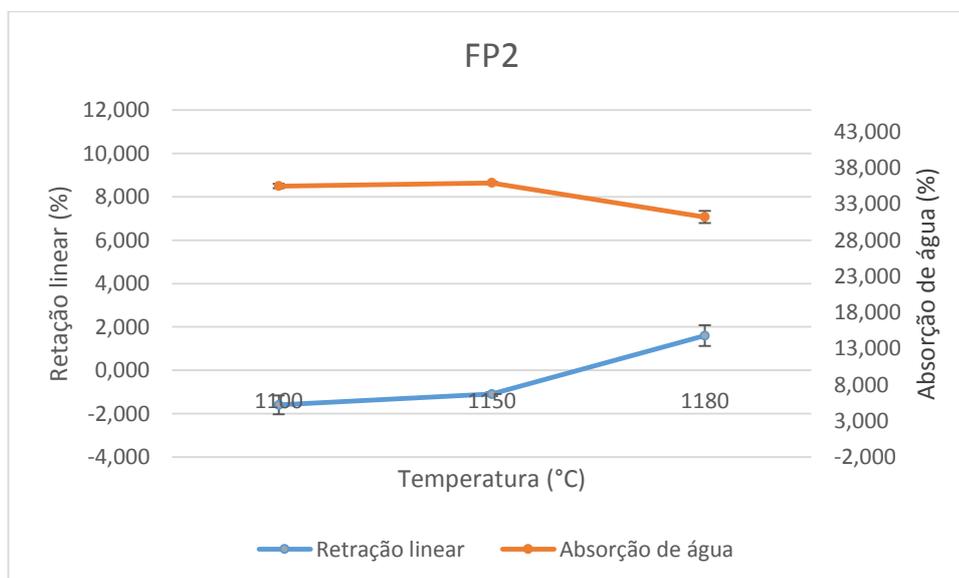


Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.6.2 Formulação 75% “K-Feldspato” e 25% “Rocha C.” (FP2, FS2 e FT2)

A formulação FP2 corresponde a uma variável de FP1, na qual 25% do “K-Feldspato” foi substituído pela “Rocha C.” Conforme pode-se observar pelo Gráfico 26, a adição de tal percentual de rocha à composição resultou na diminuição da AA e no aumento da RL, quando comparada à curva de FP1 (Gráfico 23).

Gráfico 26 - Curva de gresificação para formulação FP2



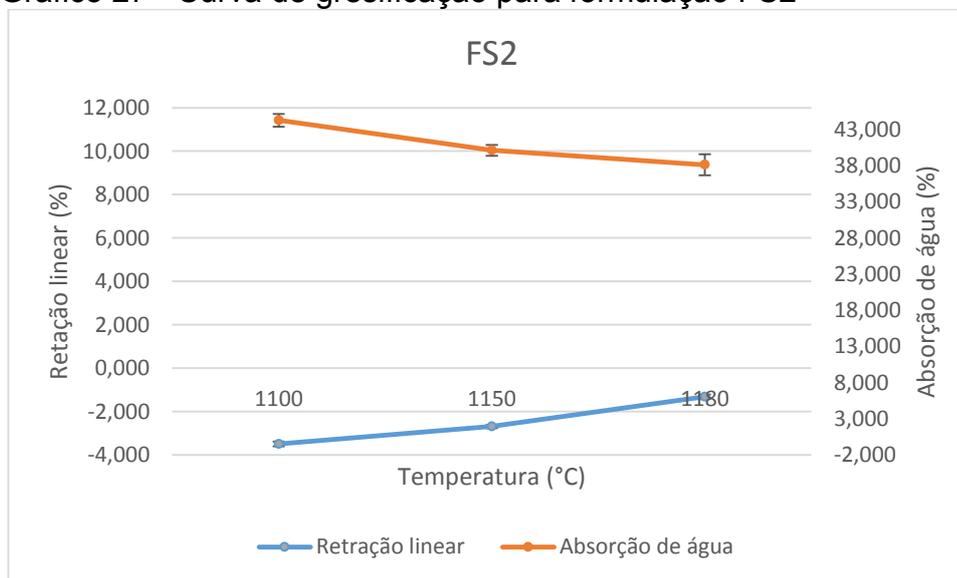
Fonte: Elaborado pela autora.

Nessa formulação, assim como em FP1, houve um suave aumento da AA entre as temperaturas de 1100 e 1150°C seguido por um decréscimo em 1180°C e, como esperado, novamente o valor mínimo de AA e máximo de RL corresponderam a máxima temperatura adotada, sendo estes, aproximadamente $31,21 \pm 0,83\%$ para a AA e $1,60 \pm 0,42\%$ para a RL.

Nota-se que, assim como nas demais formulações, de forma geral, FP2 apresentou um padrão decrescente para a AA e crescente para a RL conforme aumento da temperatura e, embora para as temperaturas menores as peças tenham se expandido, o aumento da temperatura até 1180°C gerou peças que se contraíram.

O Gráfico 27 mostra a curva de gresificação referente a composição FS2. Esta composição é resultante da substituição de 25% do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” e das modificações adotadas no processamento para as formulações secundárias. Nota-se que, tais modificações resultaram no aumento da AA e na diminuição da RL quando comparada à FP2 (Gráfico 26).

Gráfico 27 - Curva de gresificação para formulação FS2



Fonte: Elaborado pela autora.

Novamente, o aumento das temperaturas adotadas para a queima resultou em padrões de comportamento para as curvas, sendo decrescente para a AA e crescente para a RL.

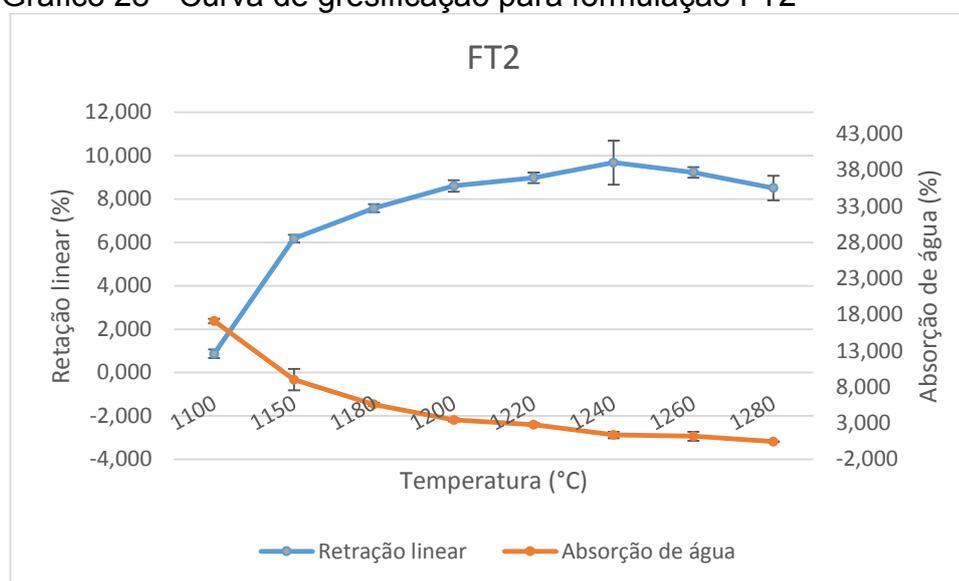
Para as peças produzidas a partir de FS2, a menor AA atingida ($38,11 \pm 1,45\%$) correspondeu a temperatura de queima de 1180°C, assim como a maior RL ($-1,32 \pm$

0,10%) e diferentemente de FP2, as placas se expandiram em ambas as temperaturas avaliadas.

Quando comparadas as curvas de FS1 (Gráfico 24) e FS2, percebe-se que houve uma leve redução dos valores de AA e um aumento da RL na composição FS2.

No Gráfico 28 tem-se a curva de gresificação referente à formulação FT2. Nota-se que a AA apresenta um comportamento decrescente em função da temperatura, de modo que o menor valor ($0,45 \pm 0,04\%$) fosse obtido para as peças produzidas na máxima temperatura de queima (1280°C).

Gráfico 28 - Curva de gresificação para formulação FT2



Fonte: Elaborado pela autora.

A RL apresentou padrão crescente para as peças produzidas a partir de queimas de 1100 a 1240°C . A partir de então, houve uma redução na RL, a qual pode ser consequência da ocorrência de super queima, a qual resulta em uma maior deformação e irregularidade dos produtos. Assim, a RL máxima foi de $9,68 \pm 1,01\%$ para as peças submetidas à queima a 1240°C .

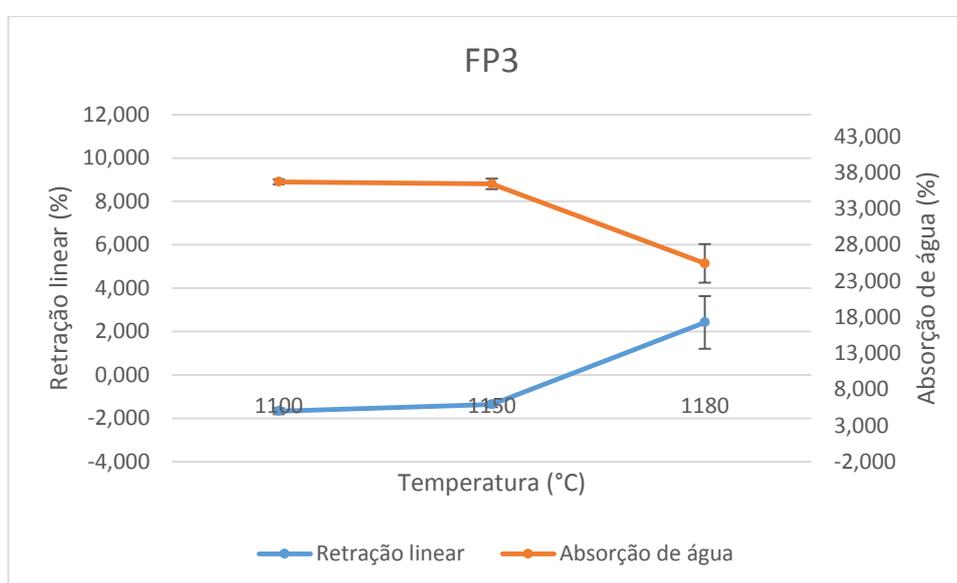
Comparando os resultados obtidos aos de FP2 e FS2, percebe-se uma diminuição significativa na AA, bem como um aumento na RL até valores aceitáveis à classificação de acordo com a norma para porcelanatos.

Da mesma forma, comparando-os à curva de FT1 (Gráfico 25), nota-se a redução na AA e o aumento da RL, possibilitando o alcance da AA mínima em menor temperatura de queima e comprovando a afirmação de que a matéria-prima fundente alternativa possui maior caráter fundente.

6.3.6.3 Formulação 50% “K-Feldspato” e 50% “Rocha C.” (FP3, FS3 e FT3)

A formulação FP3 trata-se de uma composição baseada em FP1, na qual 50% do “K-Feldspato” foi substituído pela “Rocha C.”. Pelo Gráfico 29, pode-se observar que este aumento no percentual de rocha à composição resultou na diminuição dos valores de AA e no aumento da RL, quando comparada à formulação FP2 (Gráfico 26).

Gráfico 29 - Curva de gresificação para formulação FP3



Fonte: Elaborado pela autora.

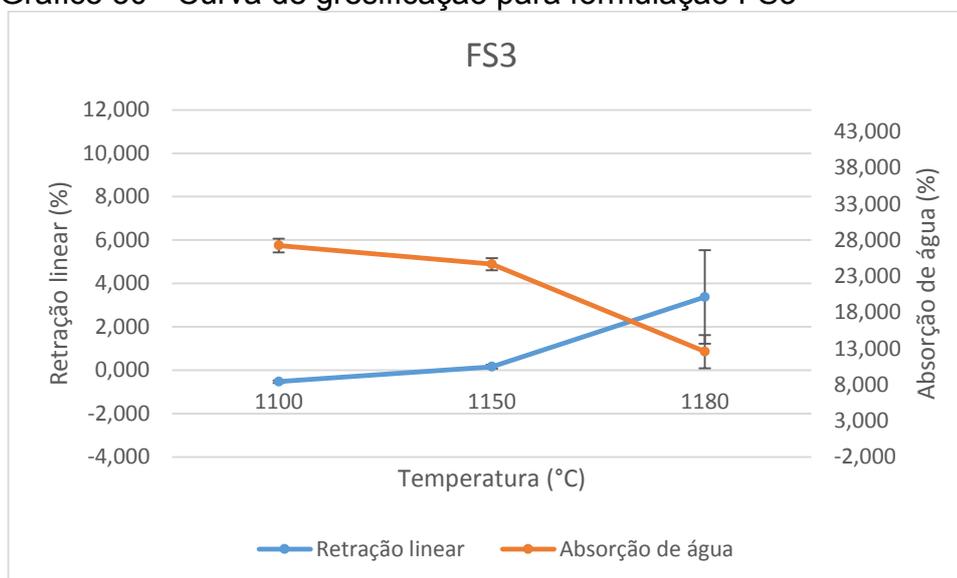
Nota-se que a RL apresentou um padrão crescente em função da elevação da temperatura, evidenciando a maior efetividade da sinterização e que, em consequência, houve um decréscimo da AA.

Embora a RL tenha aumentado para FP3, as placas produzidas a 1100 e 1150°C ainda apresentaram expansão e, somente os produtos resultantes da queima a 1180°C sofreram retração. Além disso, apesar de a curva mostrar padrões de comportamento nos valores de AA e RL, percebe-se que a variação foi mais acentuada entre 1150 e 1180°C e que os produtos resultantes da máxima temperatura apresentaram AA mínima igual a $25,42 \pm 2,67\%$ e RL máxima de $2,42 \pm 1,21\%$.

O Gráfico 30 mostra a curva de gresificação referente à formulação FS3. Tal composição trata-se de uma variável de FS1, na qual 50% do “K-Feldspato” foi

substituído pela “Rocha C.”. Nota-se que as modificações adotadas na dosagem de suas matérias-primas e em seu processamento resultaram na diminuição da AA e no aumento da RL, quando comparada a FP3 (Gráfico 29).

Gráfico 30 - Curva de gresificação para formulação FS3



Fonte: Elaborado pela autora.

Pela curva, percebe-se que a AA apresentou padrão decrescente, enquanto a RL apresentou padrão crescente em função do aumento da temperatura, sendo a variação mais acentuada entre 1150 e 1180°C, assim como em FP3.

A menor AA atingida ($12,57 \pm 2,30\%$) correspondeu a 1180°C, assim como a maior RL ($3,38 \pm 2,15\%$) e para essa composição, as placas se retraíram a partir de 1150°C.

Quando comparada a FS2 (Gráfico 27), FS3 apresentou redução no valor mínimo de AA e aumento no valor máximo de RL reafirmando a característica fundente da matéria-prima alternativa utilizada.

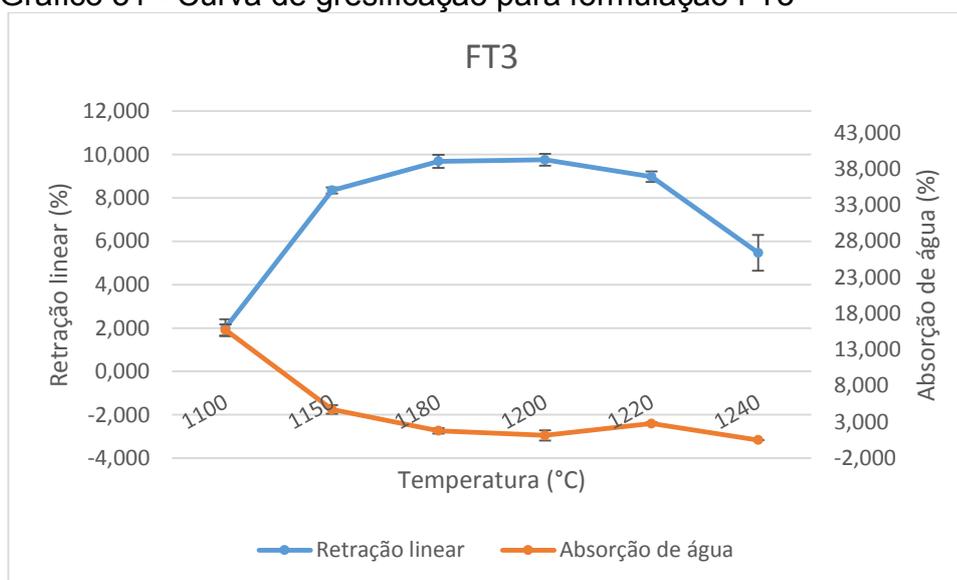
No teste terciário, a formulação composta por 50% de “Rocha C.” e 50% de “K-Feldspato” (FT3) apresentou redução da AA e aumento da RL, quando comparada a FP3 (Gráfico 29) e FS3 (Gráfico 30).

Nota-se pelo Gráfico 31 que, a curva de RL em função da temperatura apresentou um comportamento paraboloide. Assim, as peças com máxima RL ($9,76 \pm 0,28\%$) não foram obtidas a partir da queima em máxima temperatura (1240°C), mas sim à 1200°C.

O comportamento da curva de RL demonstra que há, relativamente, pouca

variação entre as temperaturas de 1150 a 1220°C o que demonstra uma maior integridade física das peças submetidas às queimas nessas temperaturas. Este seria um comportamento ideal para um porcelanato comercial, pois demonstra que a peça manteria sua integridade e características geométricas mesmo quando o forno da fábrica sofresse alguma variação dentro deste intervalo. No entanto, tais temperaturas não permitiram a obtenção de produtos com AA menor que 0,5%.

Gráfico 31 - Curva de gresificação para formulação FT3



Fonte: Elaborado pela autora.

De forma geral, a AA apresentou um comportamento decrescente em consequência da elevação da temperatura. Logo, a AA mínima ($0,50 \pm 0,04\%$) foi obtida para as peças submetidas a queima a 1240°C.

Comparando as curvas de FT3 e FT2 (Gráfico 28) percebe-se que o aumento no percentual de “Rocha C.” resultou na redução da AA, possibilitando a obtenção de peças com AA normativa por meio de queimas em menores temperaturas. Além disso, tal alteração composicional resultou em uma maior variação nos valores de RL para FT3, de modo que as peças com AA mínima apresentassem menor RL ($5,47 \pm 0,82\%$).

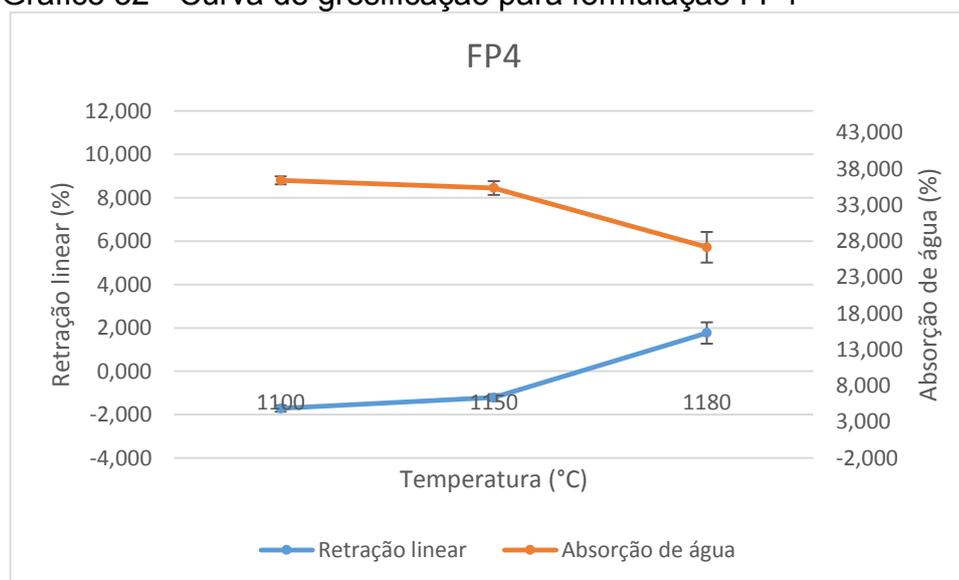
6.3.6.4 Formulação 25% K-Feldspato e 75% Rocha C. (FP4, FS4 e FT4)

A formulação FP4 foi dosada com base em FP1 com substituição de 75% do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” e, pelo Gráfico 32, pode-se observar que este aumento no percentual de rocha à composição resultou em variações suaves nos valores de

AA e RL quando comparada a FP3 (Gráfico 29).

Novamente, nota-se que as curvas de AA e RL apresentaram padrões inversos de comportamento, de modo que a AA decresceu e a RL aumentou em função da elevação da temperatura.

Gráfico 32 - Curva de gresificação para formulação FP4



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora a curva mostre padrões de comportamento nos valores de AA e RL, percebe-se que a variação foi mais acentuada entre 1150 e 1180°C e que os produtos resultantes da máxima temperatura apresentaram AA média e desvio padrão igual a $27,16 \pm 2,13\%$ e RL de $1,77 \pm 0,50\%$. Assim, comparando-os aos valores referentes à FP3, nota-se que, nesta composição, as placas exibiram menor RL e, conseqüentemente, maior AA.

De forma semelhante à FP3, as placas produzidas à 1100 e 1150°C ainda apresentaram expansão e somente os produtos resultantes da queima a 1180°C sofreram retração.

O Gráfico 33 mostra a curva de gresificação referente à formulação FS4. Esta composição é resultante da substituição de 75% do “K-Feldspato” em uma formulação baseada em FS1. As modificações adotadas em seu processo de produção e composição resultaram em produtos com menor AA e maior RL, quando comparada a FS3 (Gráfico 30).

A curva mostra que, assim como nas demais composições, a AA apresentou padrão decrescente, enquanto que a RL apresentou padrão crescente em função do

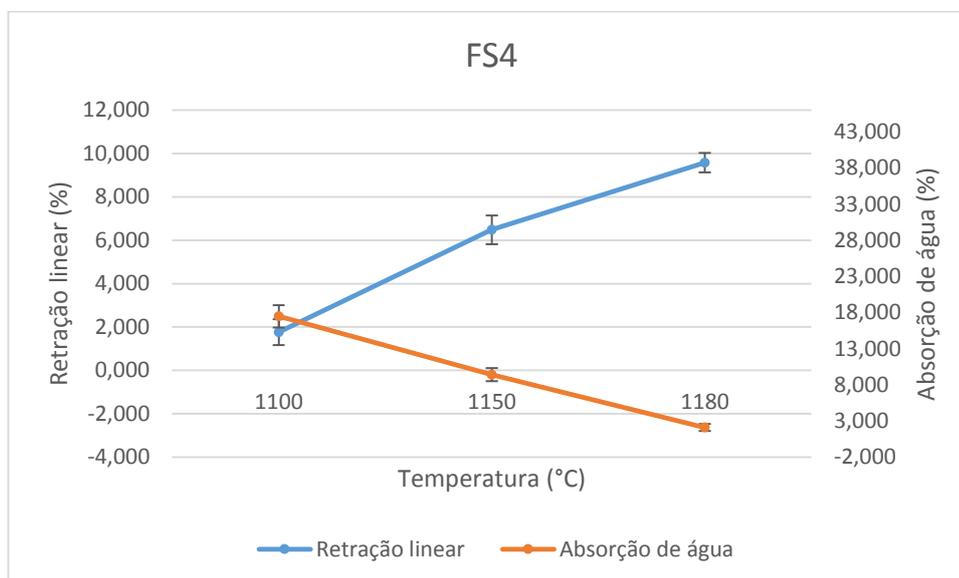
aumento da temperatura e a menor AA atingida ($2,10 \pm 0,49\%$) correspondeu a 1180°C , assim como a maior RL ($9,57 \pm 0,45\%$). Nesta composição as peças se expandiram em ambas as temperaturas estudadas.

Comparando os valores de AA e RL obtidos aos de FS3 nota-se que em FS4 houve um aumento 283,14% no valor de RL máxima média e uma diminuição de 16,7% no valor de AA mínima média.

Nesta composição atingiu-se o menor valor de AA dentre as formulações secundárias estudadas, no entanto, este ainda se manteve abaixo do valor normativo. Além disso, as placas com tal AA apresentaram RL média no limite do intervalo usualmente adotado na produção de porcelanatos.

Assim, a elevação da temperatura de queima poderia resultar em produtos com AA abaixo de 0,5%, no entanto, o baixo teor de sílica presente na composição, implicaria em peças com RL acima do intervalo usual e, possivelmente, com defeitos de planaridade, inviabilizando sua aplicação e evidenciando a necessidade de realizar alterações no processamento adotado.

Gráfico 33 - Curva de gresificação para formulação FS4



Fonte: Elaborado pela autora.

A formulação FT4 foi produzida com base nas alterações de composição e processamento adotadas para as formulações terciárias e o Gráfico 34 demonstra a curva de gresificação referente a tal formulação. Nota-se que, assim como nas demais, houve um padrão de comportamento em função da elevação da temperatura

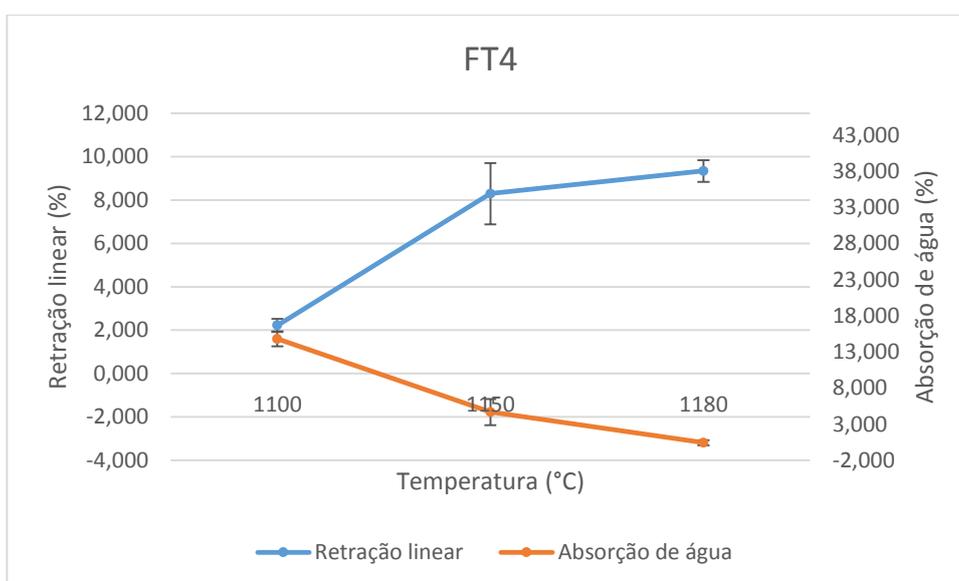
de queima, de modo que a RL apresentou um acréscimo, enquanto a AA apresentou um decréscimo. Assim, as peças submetidas a queima a 1180°C exibiram AA mínima e desvio padrão de $0,44 \pm 0,37\%$ e RL máxima e desvio padrão de $9,34 \pm 0,50\%$.

Pela curva de RL não é possível garantir que em uma fábrica comercial, cujos fornos podem apresentar variações na temperatura, as peças referentes à FT4 apresentariam integridade física, pois não há um intervalo de temperaturas na qual a RL se mantém, relativamente, constante. Portanto, para determinação desse intervalo, seria necessária uma elevação menos gradual da temperatura e, se possível, em temperatura superior a 1180°C.

Comparando os resultados aos FS4 (Gráfico 33), nota-se uma redução significativa na AA, possibilitando a obtenção de peças possivelmente classificadas como porcelanatos.

Quando comparada à curva de FT3 (Gráfico 31), observa-se a diminuição da AA, de modo a ser possível a obtenção de um valor conforme exigido em norma através de uma menor temperatura de queima. Tal fato comprova a afirmação de que a matéria-prima “Rocha C.” permite a redução da temperatura necessária à obtenção de peças com AA inferiores a 0,5%.

Gráfico 34 - Curva de gresificação para formulação FT4



Fonte: Elaborado pela autora.

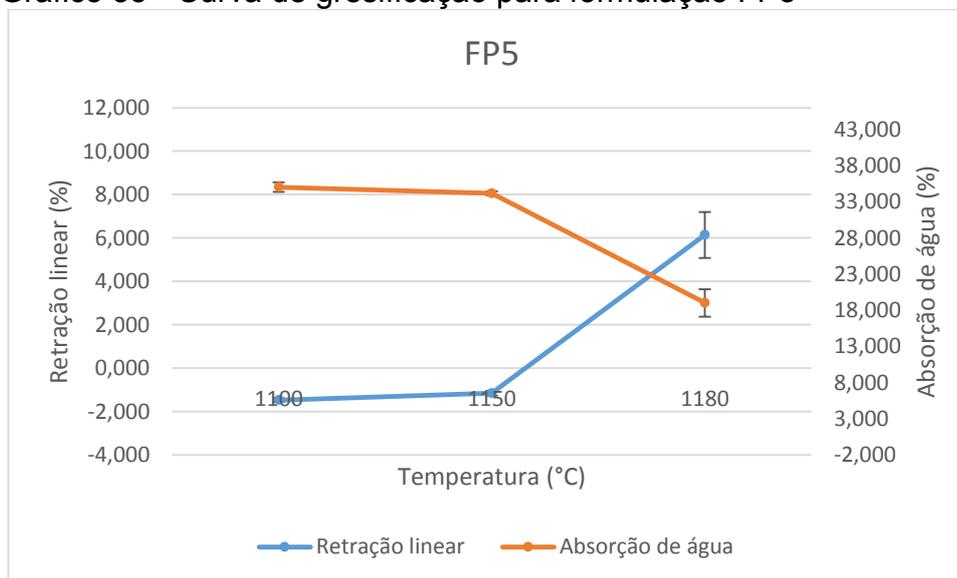
6.3.6.5 Formulação 100% “Rocha C.” (FP5, FS5 e FT5)

A formulação FP5 foi produzida com base em FP1 e através da substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha C.”. Conforme pode-se verificar no Gráfico 35, o padrão de comportamento das curvas de AA e RL manteve-se o mesmo das demais composições, com crescimento da RL e diminuição da AA em função do aumento da temperatura e variação mais acentuada entre 1150 e 1180°C.

Os produtos resultantes da queima em máxima temperatura apresentaram AA média igual a $19,01 \pm 1,90\%$ e RL de $6,14 \pm 1,06\%$ e comparando estes valores aos referentes à FP4 (Gráfico 32), nota-se que, nesta composição, as placas exibiram RL significativamente maior, assim como menores valores de AA. Dessa forma, sendo FP5 a formulação com maior percentual de “Rocha C.” dentre as formulações primárias, pode-se afirmar que a mesma apresenta maior caráter fundente quando comparada ao “K-Feldspato”, permitindo assim, a redução da temperatura de queima.

Assim como nas formulações anteriores, em FP5 as peças produzidas a 1100 e 1150°C apresentaram expansão e, somente os produtos da queima a 1180°C se retraíram.

Gráfico 35 - Curva de gresificação para formulação FP5



Fonte: Elaborado pela autora.

A fim de produzir peças com AA segundo especificação normativa, a formulação FS5 foi dosada com base na substituição total do “K-Feldspato” em FS1. No entanto, além das alterações no processamento e na composição, foi necessário o uso de um caulim que, embora fosse proveniente de mesma origem, pertencia a um lote diferente do utilizado nas composições primárias.

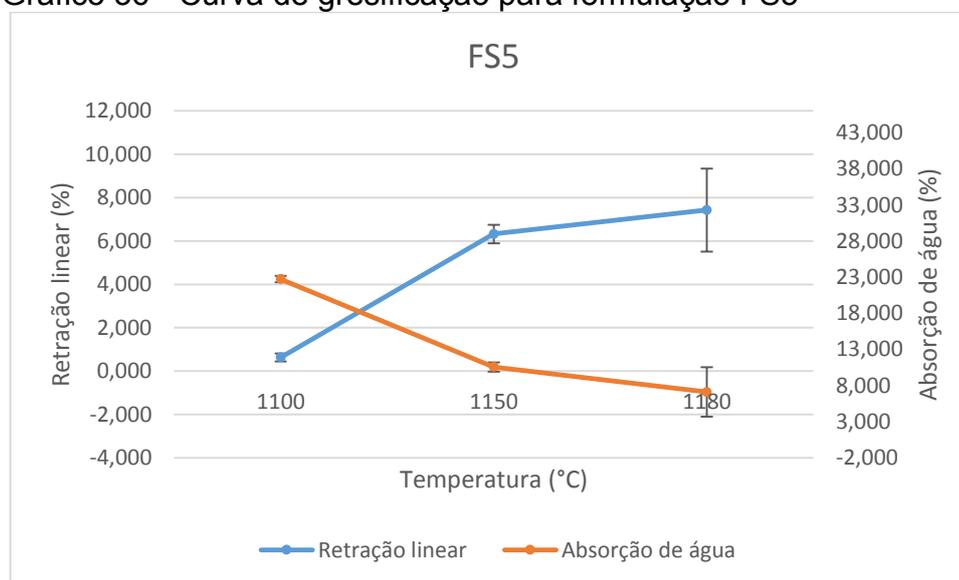
Pelo Gráfico 36, nota-se que, embora fosse esperado que a substituição de 100% do “K-Feldspato” por rocha resultasse em produtos com menores AA dentre as secundárias, a mudança no lote da matéria-prima resultou em alterações no processo de sinterização, elevando a AA e diminuindo a RL, quando comparadas à FS4 (Gráfico 33).

Quando comparada à FP5 (Gráfico 35), observa-se que, embora os resultados para FS5 tenham sido alterados em consequência da mudança no lote da matéria-prima, tal formulação exibiu menor AA e maior RL indicando a efetividade das alterações adotadas.

Nesta composição houve um acréscimo da RL e um decréscimo da AA em função do aumento da temperatura, no entanto, a variação mais acentuada se deu entre 1100 e 1150°C.

O valor máximo médio de RL foi de $7,42 \pm 1,91\%$ e a AA mínima média foi de $7,10 \pm 3,42\%$ e estes corresponderam às peças sinterizadas a 1180°C. Além disso, nesta composição, todas as placas se retraíram após a queima, indicando a efetividade do processo de sinterização.

Gráfico 36 - Curva de gresificação para formulação FS5



Fonte: Elaborado pela autora.

Dentre as formulações terciárias, FT5 foi produzida com substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha C.”. A curva de gresificação referente à esta formulação pode ser observada através do Gráfico 37.

Nota-se que a AA apresentou comportamento decrescente em função da

temperatura com maior intensidade entre 1100 e 1150°C. Já a RL apresentou padrão crescente entre 1100 e 1150°C seguido por um leve decréscimo entre 1150 e 1180°C em consequência da maior deformação apresentada pelas peças submetidas à queima em maior temperatura. Dessa forma, a AA mínima foi obtida para os produtos resultantes da sinterização a 1180°C, correspondendo a $0,32 \pm 0,11\%$, enquanto a RL máxima foi de $9,59 \pm 0,07\%$, referente aos produtos resultantes da queima a 1150°C.

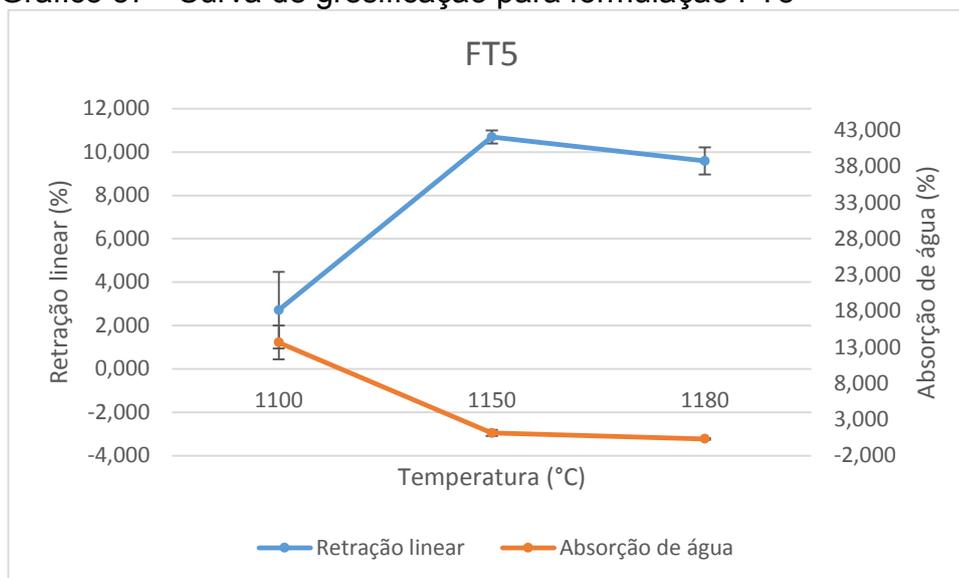
Assim como na curva referente à FT4 (Gráfico 34), pela curva de RL não é possível garantir que em uma fábrica comercial as peças referentes à FT5 apresentariam integridade física, pois não há um intervalo de temperaturas na qual a RL se mantém, relativamente, constante e, portanto, seria necessária uma elevação menos gradual da temperatura e, se possível, em temperatura superior a 1180°C.

Comparando os resultados aos de observa-se que ambas apresentaram AA mínima quando submetidas à queima a 1180°C, no entanto, FT5 exibiu menor AA indicando que a elevação do percentual de “Rocha C.” na composição resulta na redução da temperatura necessária à queima de porcelanatos.

Da mesma forma, quando comparados os resultados de FT5 e FT1 (Gráfico 25) percebe-se que a substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” permite a obtenção de produtos com AA inferior a 0,5% a partir de temperaturas de queima mais baixas.

Quando comparadas as curvas de FT5 e FS5 (Gráfico 36) nota-se que as modificações adotadas para as formulações terciárias permitiram que FT5 exibisse menor AA e maior RL.

Gráfico 37 - Curva de gresificação para formulação FT5



Fonte: Elaborado pela autora.

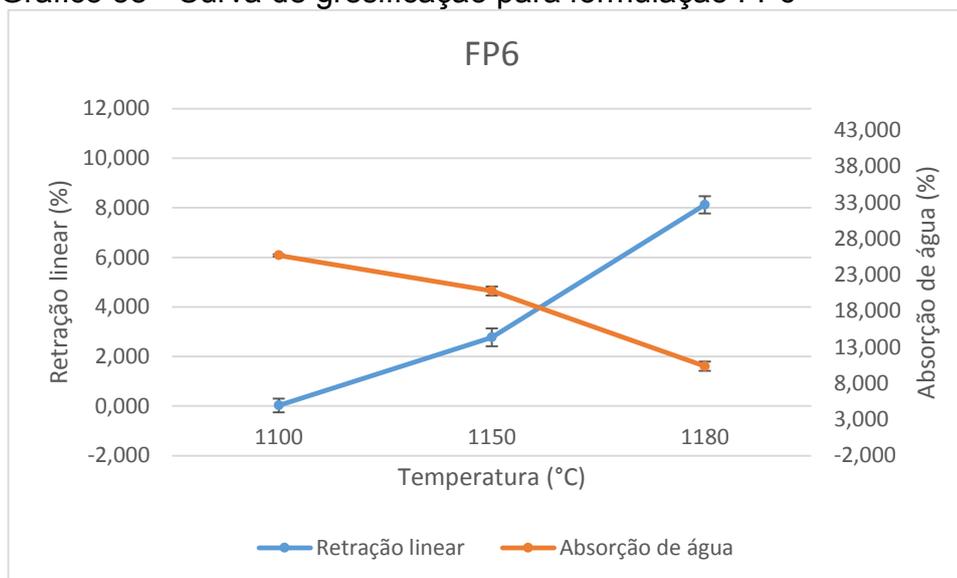
6.3.6.6 Formulação 100% “Rocha P.C.” (FP6, FS6 e FT6)

A formulação FP6 foi produzida com base em FP1 e através da substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha P.C.”. Conforme pode-se verificar no Gráfico 38, dentre as formulações preliminares, esta foi a que apresentou menor valor de AA ($10,36 \pm 0,63\%$) e maior RL ($8,12 \pm 0,35\%$).

Assim como nas demais composições, nesta a AA apresentou decréscimo enquanto a RL apresentou crescimento em função da temperatura e os produtos com menor AA e maior RL, foram os obtidos a partir da queima a 1180°C.

Pela curva, percebe-se que, nesta composição, as peças produzidas a partir de ambas as temperaturas se contraíram após a sinterização, fato este explicado pelo menor teor de CaO presente na formulação.

Gráfico 38 - Curva de gresificação para formulação FP6



Fonte: Elaborado pela autora.

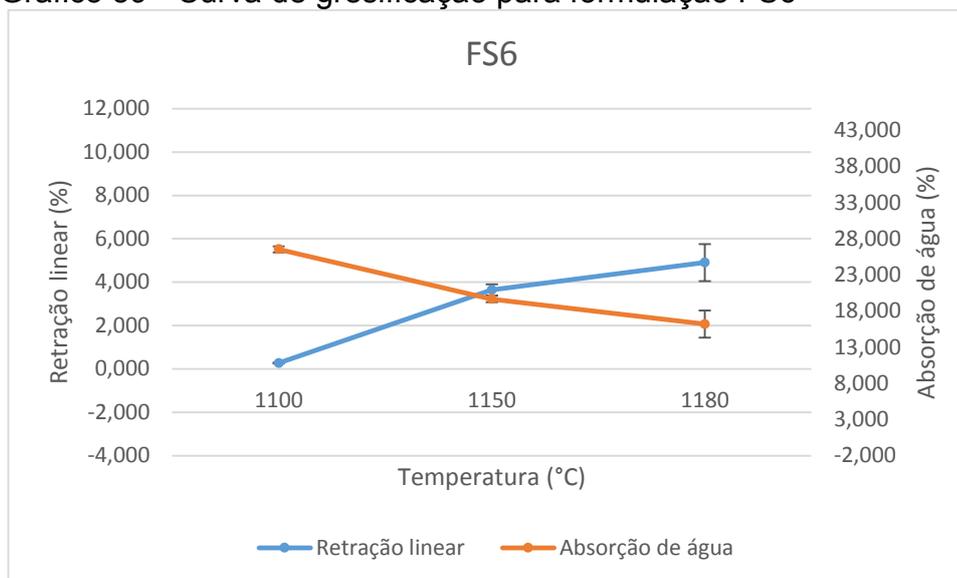
Embora a formulação FP6 tenha apresentado menor AA dentre as primárias, seu valor ainda foi superior à especificação da norma. Portanto, com base nas modificações adotadas para as formulações secundárias dosou-se FS6 com adição de 100% de “Rocha P.C.”. Ressalta-se que, nesta formulação, também se utilizou como matéria-prima o caulim de lote diferente. Assim, acredita-se que os valores de AA e RL apresentaram interferência negativa.

Pelo Gráfico 39, nota-se que a curva manteve os padrões de acréscimo (RL) e decréscimo (AA) assim como nas demais composições avaliadas e que o valor máximo médio de RL foi de $4,90 \pm 0,86\%$, enquanto que, a AA mínima média foi de $16,20 \pm 1,89\%$ com ambos sendo correspondentes às peças sinterizadas a 1180 °C .

Comparando os resultados referentes à FS6 e FP6 (Gráfico 39) é possível perceber que, em ambas, as placas se retraíram após a queima, no entanto, as modificações adotadas no processamento de FS6 resultaram na redução do teor de álcalis, tendo como consequência a diminuição dos valores de RL e a elevação da AA em FS6.

Embora a “Rocha P.C.” tenha se mostrado uma matéria-prima de maior caráter fundente quando utilizada em composição similar às formulações primárias, quando comparadas às curvas de FS6 e FS5 (Gráfico 36), nota-se que, FS6 apresentou menor RL e maior AA. Tal fato se explica pela influência do caulim utilizado e pelo menor percentual de álcalis disponível.

Gráfico 39 - Curva de gresificação para formulação FS6



Fonte: Elaborado pela autora.

A formulação FT6 foi produzida a partir da substituição total do “K-Feldspato” pela “Rocha P.C.” em formulação baseada em FT1. Pelo Gráfico 40 é possível observar que as alterações adotadas para seu processamento resultaram na diminuição da AA e na elevação da RL em função da temperatura.

Nessa composição, a AA mínima ($0,22 \pm 0,03\%$) foi obtida a partir da queima a 1300°C e tal temperatura é considerada superior às usualmente utilizadas para a produção de porcelanatos, as quais segundo Menegazzo (2001) variam de 1190°C a 1250°C . Portanto, a utilização de FT6 como composição para porcelanatos se mostra inviável comercialmente devido à elevação nos gastos necessários à produção.

A curva de RL apresentou crescimento até a temperatura de 1280°C , seguido por um decréscimo até 1300°C . Dessa forma, a RL máxima foi de $11,00 \pm 0,39\%$ correspondendo às peças submetidas à queima a 1280°C .

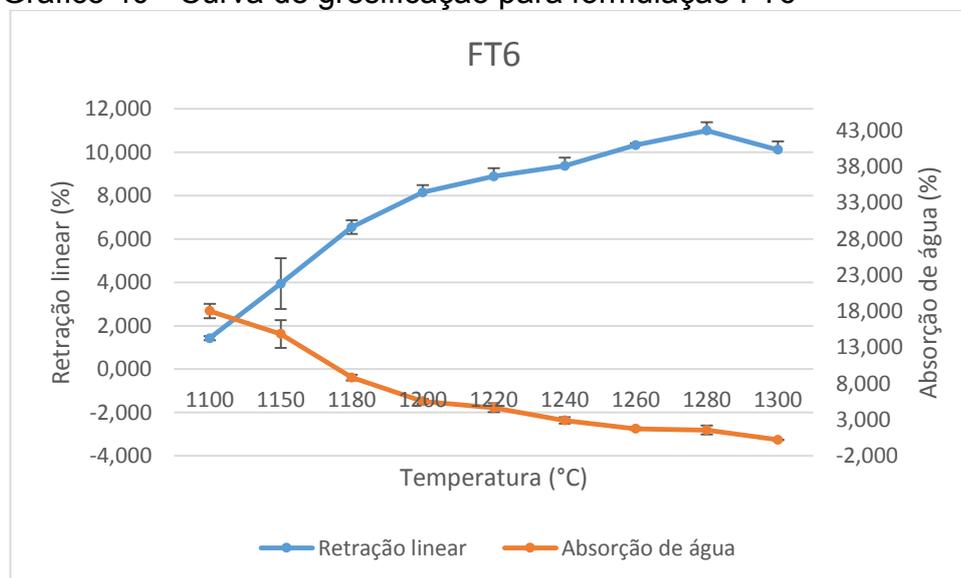
Comparando as curvas de FT6 e FS6 (Gráfico 39) nota-se que FT6 apresentou valores inferiores de AA e superiores de RL, no entanto, percebe-se que o decréscimo na AA em temperaturas superiores a 1200°C ocorreu de forma mais suave.

Quando comparada à FT5 (Gráfico 37), FT6 necessitou da utilização de temperaturas de sinterização mais elevadas para a obtenção de peças com AA segundo a especificação normativa. Dessa forma, pode-se afirmar que a “Rocha C.” apresenta maior caráter fundente quando comparada à “Rocha P.C.”.

Por fim, comparando FT6 à FT1 (Gráfico 25) observa-se que, segundo a dosagem adotada para as formulações terciárias, a “Rocha P.C.” apresenta maior

potencial como fundente do que o “K-Feldspato”, uma vez que possibilitou a obtenção de produtos com AA inferior a 0,5% a partir de uma menor temperatura de queima.

Gráfico 40 - Curva de gresificação para formulação FT6



Fonte: Elaborado pela autora.

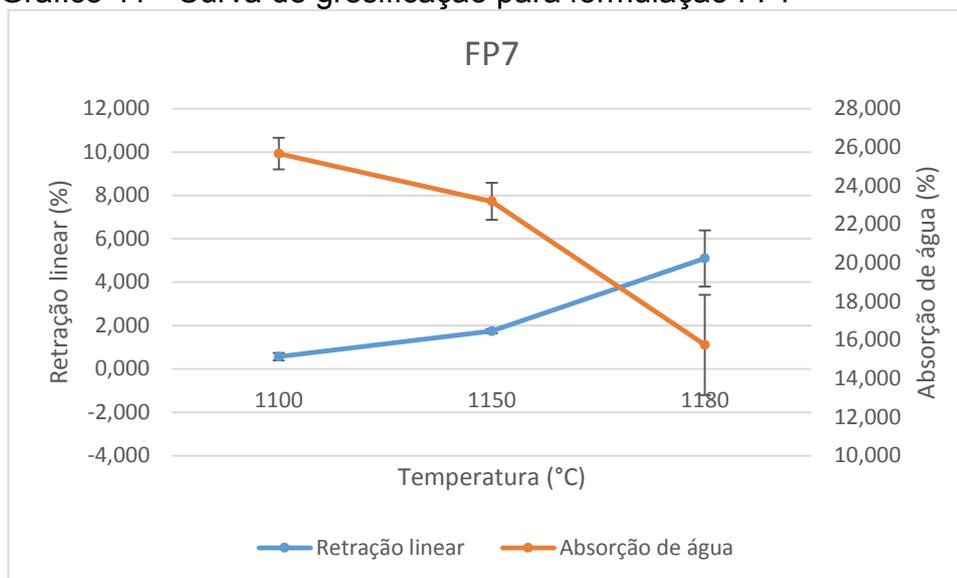
6.3.6.7 Formulação 100% “Nefelina sienito” (FP7, FS7 e FT7)

A composição FP7 foi produzida com base na substituição total do “K-Feldspato” por “Nefelina sienito” comercial em composição similar a FP1. Conforme pode-se observar no Gráfico 41, essa substituição resultou no aumento da RL e na diminuição da AA quando comparada à formulação padrão FP1 (Gráfico 23).

Nesta composição, todas as placas se retraíram após a queima e o valor máximo médio de RL foi de $5,09 \pm 1,30\%$ enquanto a AA mínima média foi de $15,75 \pm 2,60\%$, sendo ambas correspondentes às peças obtidas a partir da máxima temperatura de queima avaliada (1180°C).

Comparando a curva de gresificação de FP7 às referentes às formulações FP1, FP5 (Gráfico 35) e FP6 (Gráfico 38), percebe-se que ambos apresentaram AA acima de 0,5%, no entanto, FP6 foi a composição que resultou na menor AA, em consequência da maior RL e do maior percentual de álcalis disponível da composição. Além disso, pode-se afirmar que, as matérias-primas alternativas avaliadas (“Rocha C.”, “Rocha P.C.” e “Nefelina sienito”) se mostraram mais fundentes que o “K-feldspato” usualmente utilizada, reduzindo a temperatura de sinterização das peças.

Gráfico 41 - Curva de gresificação para formulação FP7



Fonte: Elaborado pela autora.

A fim de verificar se as modificações adotadas para as formulações secundárias permitiriam a obtenção de produtos com AA inferior a 0,5%, formulou-se FS7 a partir da substituição total do “K-Feldspato” pela “Nefelina sienito”.

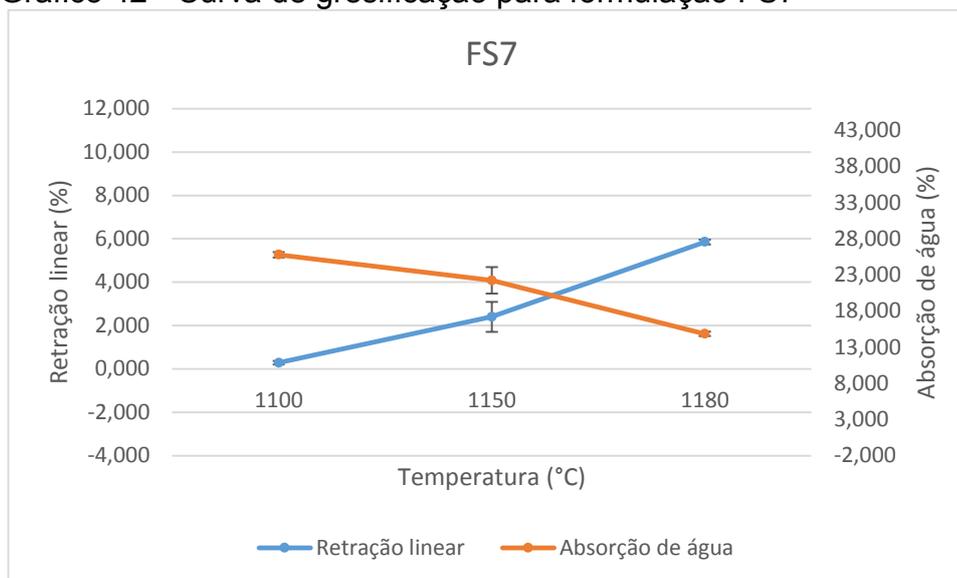
O Gráfico 42 mostra a curva de gresificação referente a formulação FS7, pela qual pode-se verificar que, assim como nas demais formulações avaliadas, houve um decréscimo na AA e um acréscimo na RL em função da temperatura de queima. Dessa forma a AA mínima ($14,84 \pm 0,31\%$) e a RL máxima ($5,85 \pm 10,11\%$) foi obtida através dos produtos sinterizados a 1180°C .

Ao comparar a curva de FS7 à de FP7 (Gráfico 41), nota-se que as alterações no processo de produção possibilitaram a redução da AA e a elevação da RL. No entanto, a AA mínima obtida se mostrou superior a especificação normativa para porcelanatos.

Ressalta-se que, nesta composição, também foi utilizado o caulim do segundo lote e, portanto, presume-se que tais resultados foram alterados pela alteração da matéria-prima.

Comparando os valores referentes às formulações FS7, FS1 (Gráfico 24), FS5 (Gráfico 36) e FS6 (Gráfico 39), percebe-se que, novamente, a AA se manteve acima de 0,5% em ambas as composições, no entanto, FS5 foi a composição que resultou em menor AA, enquanto FS1 exibiu o maior valor de AA.

Gráfico 42 - Curva de gresificação para formulação FS7



Fonte: Elaborado pela autora.

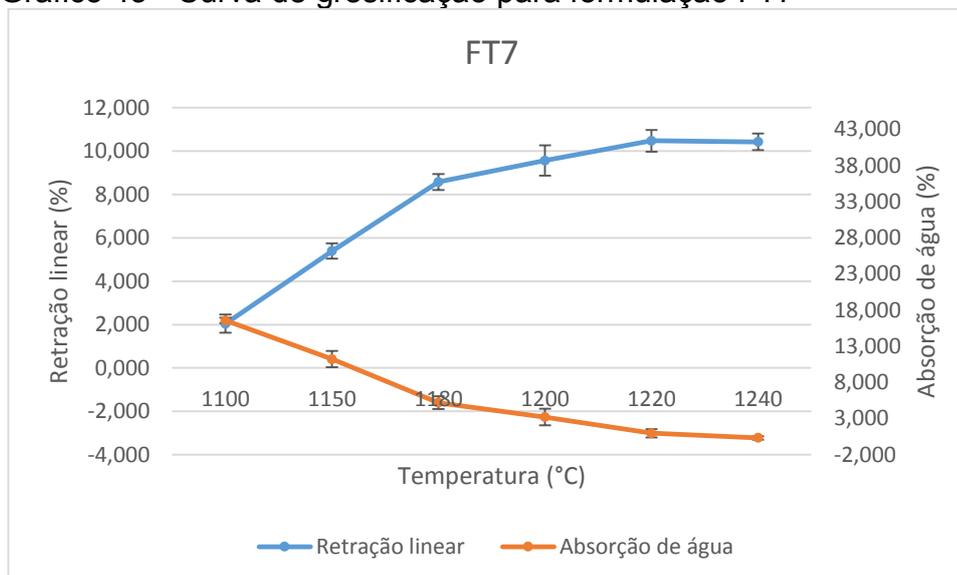
Dentre as formulações terciárias, a substituição de 100% do “K-Feldspato” pela “Nefelina sienito” resultou na formulação FT7 e sua curva de gresificação pode ser observada através do Gráfico 43.

Observa-se que, novamente, a AA apresentou padrão decrescente em função da temperatura de queima. Em contrapartida, a RL apresentou padrão crescente entre as temperaturas de 1100 e 1220°C, seguido por um suave decréscimo até 1240°C. Dessa forma, a AA mínima obtida (0,34 %) correspondeu às peças submetidas à máxima temperatura (1240°C), enquanto a RL máxima (10,47 %) se referiu aos produtos sinterizados a 1220°C.

Comparando as curvas de FT7 e FS7 (Gráfico 42), nota-se que as alterações na composição e processamento possibilitaram a redução da AA e a elevação da RL. Dessa forma, apesar da necessidade de elevação da temperatura de sinterização, FT7 possibilitou a obtenção de peças com AA inferior a 0,5% em temperatura dentro do intervalo usual para porcelanatos.

Quando comparadas as curvas de FT1 (Gráfico 25), FT5 (Gráfico 37), FT6 (Gráfico 40) e FT7 percebe-se que a “Rocha C.” e a “Nefelina sienito” foram as matérias-primas que possibilitaram a obtenção de produtos com AA e integridade física conforme a classificação para porcelanatos a partir de uma menor temperatura de queima. Em contrapartida, o “K-Feldspato” utilizado não permitiu a produção de peças com AA mínima desejada, mesmo quando sinterizada em alta temperatura (1340°C).

Gráfico 43 - Curva de gresificação para formulação FT7



Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.7 Análise visual

6.3.7.1 Formulações preliminares

A Figura 39 mostra os produtos referentes às formulações preliminares de acordo com cada temperatura de queima utilizada.

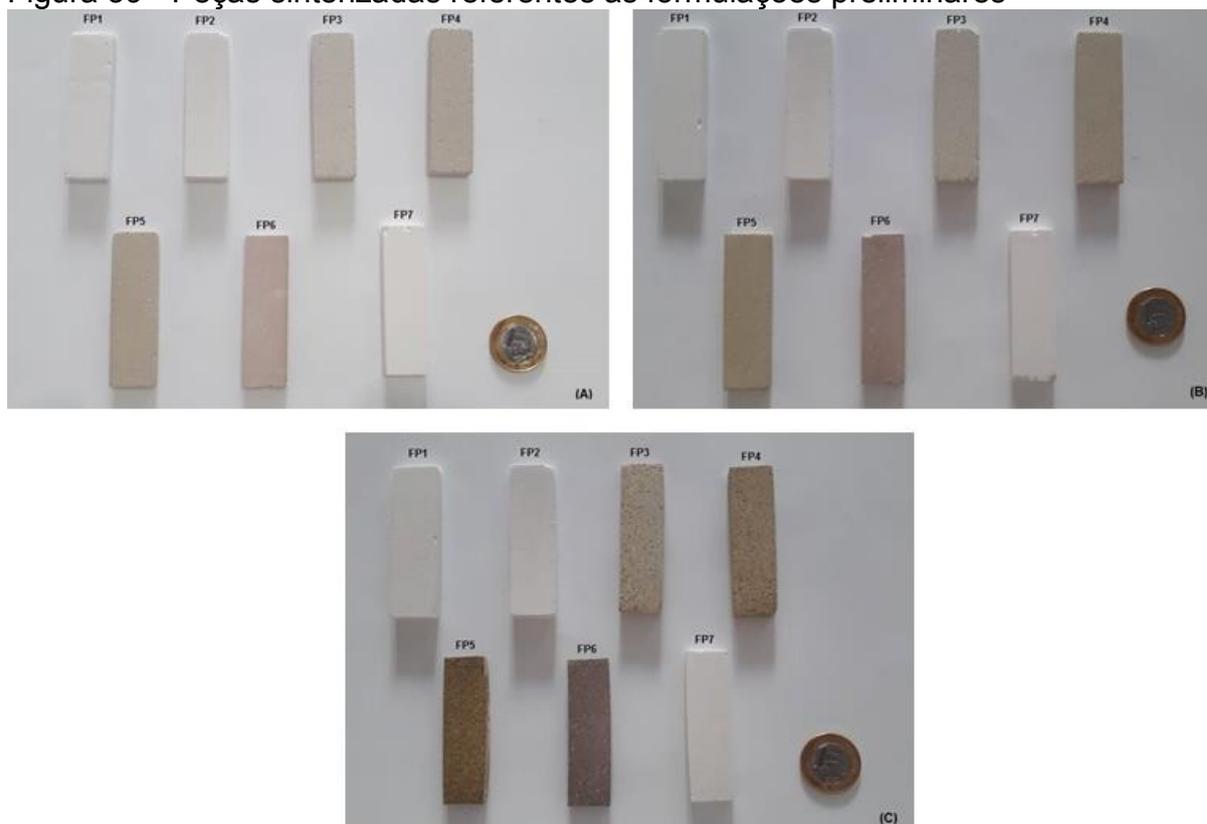
Dentre as peças resultantes das formulações preliminares, percebe-se que FP1 e FP7 apresentaram coloração mais clara, próxima a cor branca. Tal coloração se deve ao fato de as matérias-primas “K-Feldspato” e “Nefelina sienito” serem beneficiadas e, portanto, apresentarem baixos teores de óxidos coloríficos.

Observa-se que, conforme o aumento do percentual de “Rocha C.” (FP2, FP3, FP4 e FP5), há o escurecimento dos produtos, o qual é consequência da elevação do teor de Fe em função do aumento no percentual de rocha.

Nota-se, também, que as placas referentes à FP6 apresentaram coloração marrom-avermelhada, a qual se deve à alta presença de óxidos de ferro e à forma como estes óxidos estão disponíveis na formulação.

Com relação à temperatura, é possível perceber que sua elevação resultou na intensificação da coloração dos produtos, de forma que as peças submetidas à queima a 1180°C apresentaram tonalidades mais fortes.

Figura 39 - Peças sinterizadas referentes às formulações preliminares

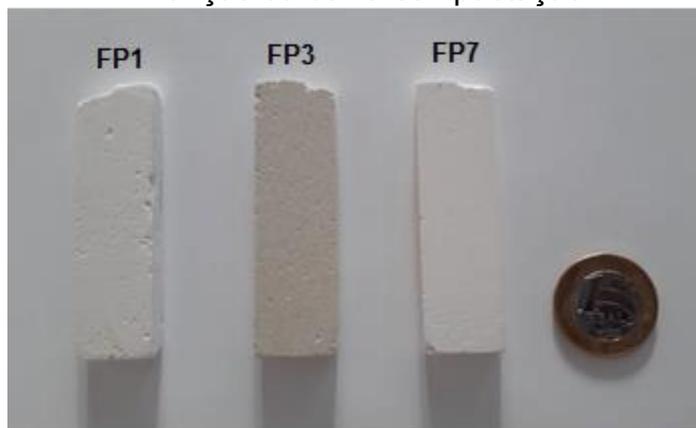


Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A) Queima a 1100°C.
B) Queima a 1150°C.
C) Queima a 1180°C.

A baixa compactação apresentada pelas peças referentes ao ensaio preliminar resultou em peças com baixa resistência mecânica a verde, a qual teve, como consequência, a geração de produtos quebradiços. Na Figura 40 observa-se que esta baixa resistência, associada ao manuseio das peças nas etapas anteriores à queima, propiciou a danificação de suas extremidades. Observou-se que, embora essa baixa resistência fosse perceptível em ambas as composições, ela se mostrou mais acentuada nas peças com maiores percentuais de “K-Feldspato” (FP1 e FP2).

Figura 40 - Peças com extremidades lascadas em função da baixa compactação



Fonte: Elaborado pela autora.

Além disso, visualmente, pode-se observar a presença de grandes poros e de trincas na superfície das peças, especialmente, aquelas referentes à FP1 e FP2. Tais defeitos justificam as altas PA e AA observadas nos produtos.

Pela Figura 41 é possível ver que, especialmente em temperatura elevada (1180°C), ocorreu a formação de defeitos de planaridade. Esses defeitos ocorreram, principalmente, em peças com maiores percentuais de “Rocha C.”, podendo ser consequência do maior teor de álcalis, menor percentual de sílica e/ou ausência de caulinita no caulim utilizado. Além disso, a disposição das peças no interior do forno pode ter influenciado no empenamento das mesmas, de modo a ser mais perceptível em peças dispostas próximas às resistências do forno, indicando a ocorrência de variações de temperatura no interior do forno.

Figura 41 - Defeitos de planaridade (empenamento) observados em peças preliminares queimadas a 1180°C



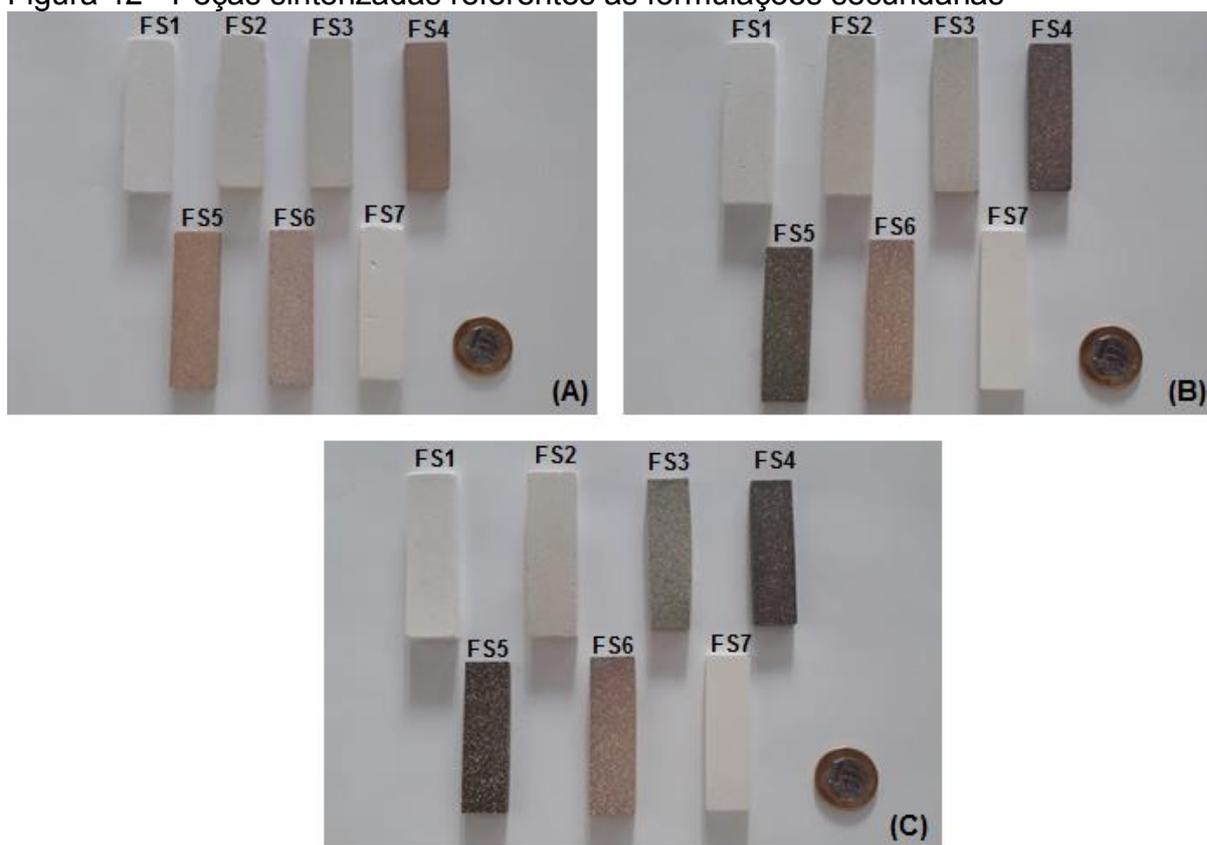
Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.7.2 Formulações secundárias

As peças resultantes das formulações secundárias (Figura 42) apresentaram maiores variações de cor e aquelas resultantes dos maiores percentuais de “Rocha C.” correspondem às colorações mais escuras. Visualmente, é possível verificar a presença de pontos brancos nas peças, indicando uma homogeneização não completa das matérias-primas.

Assim como as formulações preliminares, as formulações secundárias apresentaram intensificação na tonalidade das colorações em função da temperatura. Dessa forma, os produtos resultantes da queima a 1180°C apresentaram cores mais escuras quando comparadas às demais.

Figura 42 - Peças sinterizadas referentes às formulações secundárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A) Queima a 1100°C.
 B) Queima a 1150°C.
 C) Queima a 1180°C.

Nota-se que, assim como no ensaio preliminar, os produtos de FS1 e FS7 apresentaram tonalidade branca, enquanto aquelas referentes à substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.” (FS2, FS3, FS4 e FS5) mostraram escurecimento em função da elevação do percentual de rocha, até tonalidades mais escuras de coloração marrom. Em contrapartida, a formulação FS6, apesar de ainda exibir coloração marrom-avermelhada, apresentou tonalidade mais clara, quando comparada à FP6.

Percebe-se que algumas peças, especialmente, referentes à FS3, FS4, FS5 e FS6 apresentaram defeitos de planaridade (Figura 43). Tais defeitos podem ser consequência da diminuição no teor de SiO_2 e/ou da ausência de caulinita no caulim utilizado.

Observou-se que os defeitos de planaridade foram mais comuns em peças situadas próximas às resistências do forno, podendo ser, também, um defeito em função da disposição das peças no interior do mesmo e da ocorrência de variações na temperatura no interior do forno.

Figura 43 - Defeitos de planaridade (empenamento) observados em peças primárias queimadas a 1180°C



Fonte: Elaborado pela autora.

Além do empenamento, a forma como foram dispostas as peças no interior do forno influenciou, também, na coloração dos produtos queimados. Pela Figura 44 é possível observar a variação de tonalidade apresentada pelas peças referentes à formulação FS3 e submetidas à queima a 1180°C . Nota-se que, FS3-11, FS3-12 e FS3-13 se mostraram mais escuras e com maior retração linear quando comparadas à FS3-14 e FS3-15. Tais características se devem ao fato de terem sido dispostas

próximas às resistências do forno durante a sinterização.

Figura 44 - Variações de tonalidade e deformabilidade em consequência à disposição no interior do forno (FS3)



Fonte: Elaborado pela autora.

6.3.7.3 Formulações terciárias

A Figura 45 mostra os produtos resultantes das formulações terciárias, conforme cada temperatura de queima utilizada. Nota-se que, novamente, houve uma intensificação da tonalidade conforme a elevação da temperatura de sinterização.

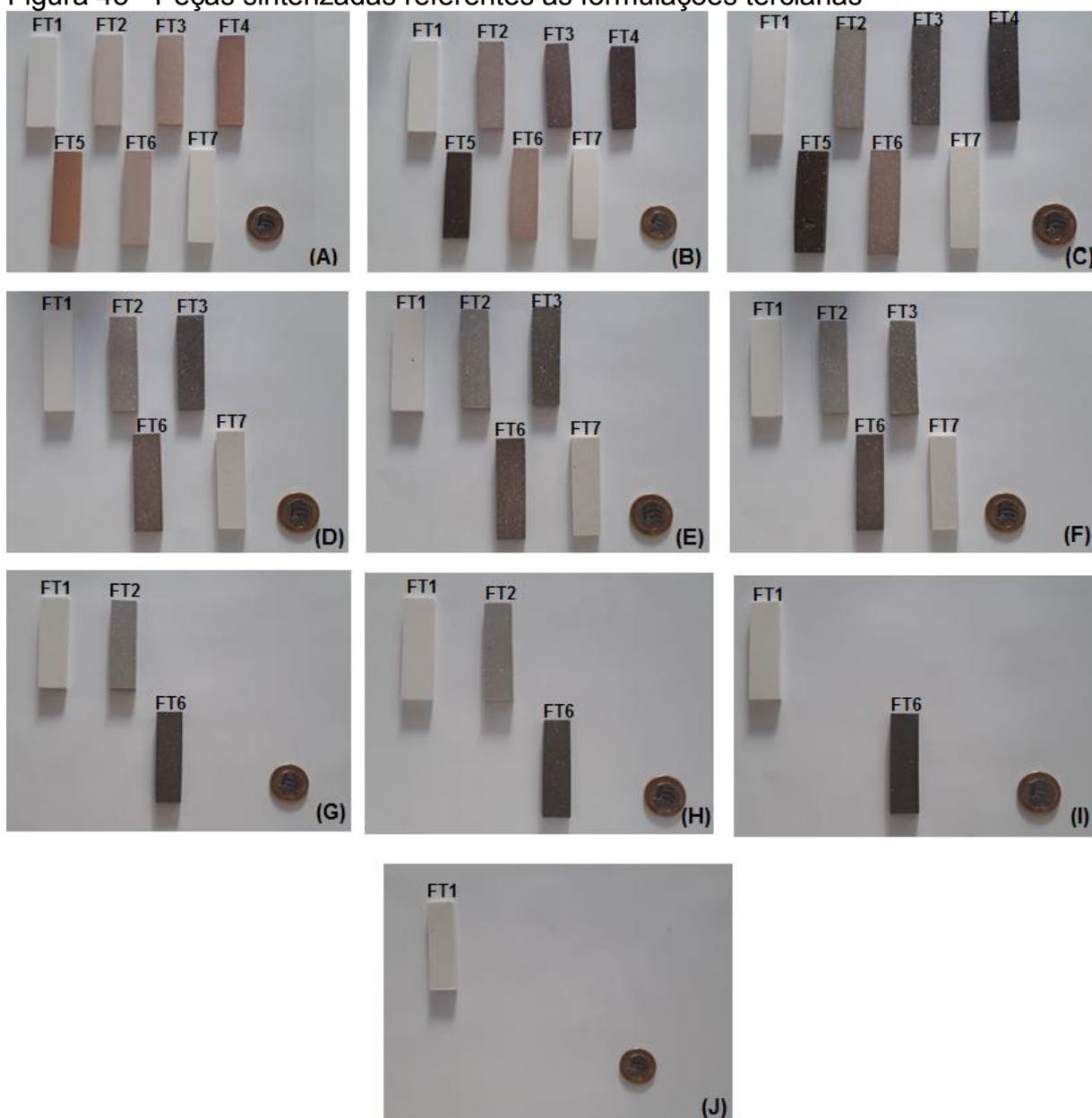
Houve, também, o escurecimento gradativo das peças em função da substituição do “K-Feldspato” pela “Rocha C.”. Dessa forma, as peças com maior percentual de rocha (FT5) exibiram colorações mais escuras em tons de marrom.

Como esperado, os produtos de FT1 e FT7 apresentaram coloração com tonalidade branca em função do menor percentual de óxidos vistos como impurezas, os quais se caracterizam por apresentar funções coloríficas.

A formulação FT6 manteve a coloração marrom-avermelhada. No entanto, quando comparadas as peças referentes aos três ensaios, observa-se que FT6 exibiu tonalidade mais escura do que as demais.

Embora a homogeneização tenha sido intensificada a fim de propiciar a formação de colorações mais homogêneas, nas formulações terciárias ainda é possível verificar a presença de pontos brancos, visíveis a olho nu, os quais são consequência de uma homogeneização incompleta das matérias-primas.

Figura 45 - Peças sinterizadas referentes às formulações terciárias



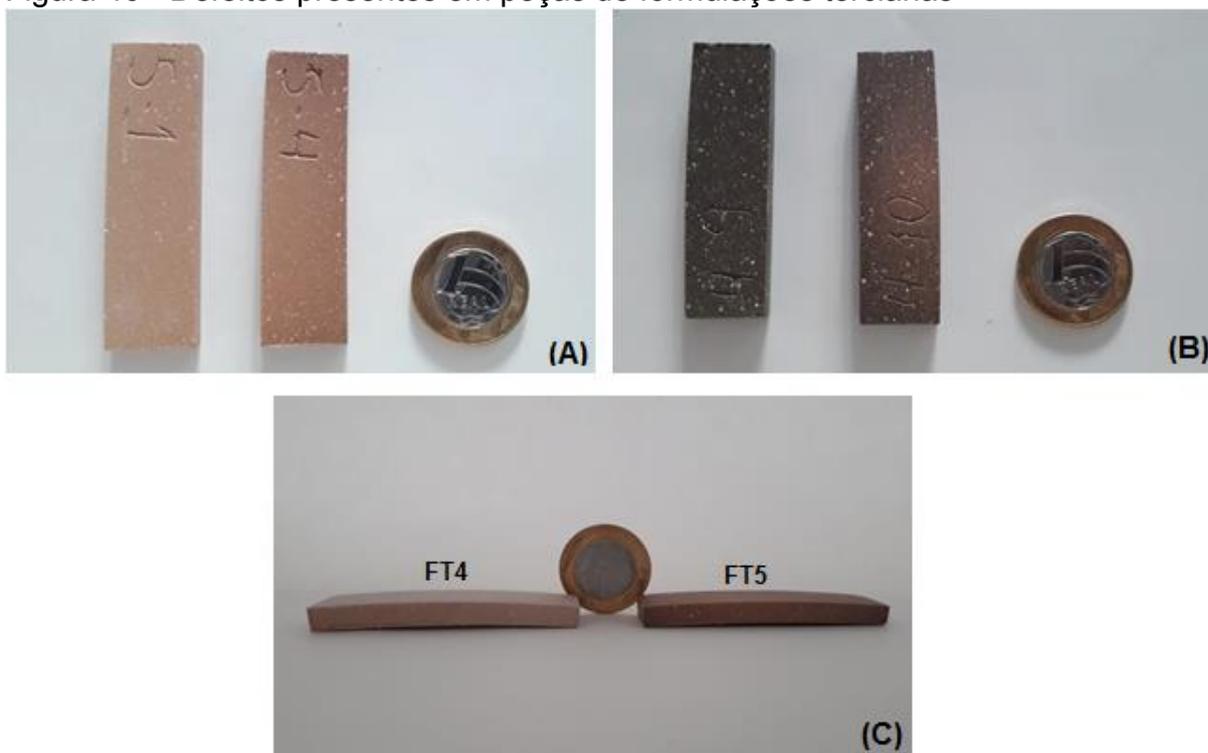
Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A) Queima a 1100°C.
 B) Queima a 1150°C.
 C) Queima a 1180°C.
 D) Queima a 1200°C.
 E) Queima a 1220°C.
 F) Queima a 1240°C.
 G) Queima a 1260°C.
 H) Queima a 1280°C.
 I) Queima a 1300°C.
 J) Queima a 1320°C.

A elevação do percentual de sílica nas formulações terciárias possibilitou que

seus produtos apresentassem menores empenamentos, quando comparados aos produtos referentes aos demais testes. No entanto, a proximidade entre as peças e as resistências do forno ainda se mostrou um fator limitante às características finais das placas cerâmicas. Observa-se que algumas peças ainda apresentaram variações de tonalidades como consequência dessa proximidade.

Figura 46 - Defeitos presentes em peças de formulações terciárias



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A) Variações de tonalidade de FT5 queimadas a 1100°C.
B) Variações de tonalidade de FT4 queimadas a 1150°C.
C) Empenamento de peças queimadas a 1180°C.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, é chegado-se às seguintes conclusões:

- Dentre as matérias-primas alternativas utilizadas em substituição ao “K-Feldspato”, a denominada “Rocha C.” foi a que apresentou maior viabilidade, devido à necessidade de menor temperatura de sinterização, capaz de produzir peças com propriedades em conformidade à norma ABNT NBR-15463:2013.
- A matéria-prima denominada “Rocha P.C.” apresentou alto caráter fundente, especialmente quando utilizada conforme a dosagem adotada para as formulações primárias. No entanto, modificações realizadas na dosagem das matérias-primas para as formulações secundárias e terciárias, reduziram o percentual de álcalis disponíveis nas composições, tendo como consequência a elevação da temperatura necessária à obtenção de produtos com propriedades conforme especificações normativas relacionadas à absorção de água e integridade física. Dessa forma, o uso de tal fundente em substituição ao “K-Feldspato”, na formulação terciária, se mostrou inviável, devido à elevação dos custos em consequência à elevada temperatura necessária.
- A metodologia de reformulação utilizada, a qual se baseia na composição química das formulações, se mostrou eficiente, uma vez que permitiu o melhoramento das propriedades dos produtos e a obtenção de peças conforme as especificações normativas.
- O maior percentual de óxido de ferro disponível nas matérias-primas “Rocha C.” e a “Rocha P.C.” teve como consequência a produção de peças de coloração mais escura. No entanto, essa coloração só é vista como fator limitante quando houver exigências de colorações claras na aplicação e, neste caso, é possível que seja feita a redução nos teores de ferro a partir do beneficiamento das matérias-primas. Esse beneficiamento tende a ser mais eficiente na “Rocha C.” devido ao fato de o ferro estar disponível na forma de minerais específicos, os quais são facilmente separados com o uso de técnicas de separação magnética.

- Considerando que o ferro reduz a viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização, os altos percentuais deste elemento podem, possivelmente, ser responsáveis pela instabilidade física e deformação das peças, uma vez que não foi possível determinar intervalos de temperaturas capazes de manter constante a retração linear dos produtos e, em temperaturas elevadas foram observadas deformações geométricas.
- Considerando a observação de defeitos decorrentes da interferência do forno em algumas peças é necessária uma melhor calibração do forno utilizado, a fim de evitar variações bruscas na temperatura em seu interior e, conseqüentemente, a formação de condições desfavoráveis à produção de revestimentos cerâmicos.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando que o desempenho técnico dos porcelanatos está relacionado, também, à sua resistência mecânica, esta é uma propriedade de grande importância e que deve ser avaliada.

Segundo a norma da ABNT NBR 15463:2013 os porcelanatos se caracterizam por apresentarem módulo de resistência à flexão mínima de 35 MPa, podendo ser superior a 45 MPa (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013). Dessa forma, a fim de complementar a caracterização tecnológica das peças fabricadas e garantir que os produtos referentes às formulações avaliadas no trabalho atendem às especificações normativas, sugere-se que, em trabalhos futuros, sejam realizados ensaios de resistência mecânica à flexão, especialmente, para as peças referentes às AA mínimas obtidas.

Além disso, uma forma de avaliar, indiretamente, a resistência mecânica das peças e a instabilidade física dos produtos é por meio da realização de ensaios de piroplasticidade. Portanto, sugere-se que tais ensaios também sejam realizados em trabalhos futuros, considerando a elevação gradual da temperatura.

Por fim, a fim de determinar um intervalo de temperaturas em que as peças se mantenham física e geometricamente estáveis durante a queima sugere-se que sejam realizadas novas queimas em menores espaçamentos de variações de temperatura e em temperaturas superiores àquelas que possibilitaram a obtenção de produtos com AA média menor do que 0,5%.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. São Paulo: Edgard Ltda, vol. 1, 1973.
- ABRIL FILHO, O. de. Esmaltes, esmaltação e variação de tonalidade. **Cerâmica Industrial**, Estiva Gerbi, v. 4, n. 1-6, p.40-42, jan. 1999.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (Brasil). VICTOR HUGO FRONER BICCA. (Org.). **Informe Mineral: 1º/2018**. Brasília: Anm/mme, 2018. 15 p. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_1_2018.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- ALBARO, J. I. Amóros et al. Estudio de la compactacion de suportes ceramicos (bizcochos) de pavimento y revestimento.: II. Influência de la presion y humedad de prensado. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Valencia, v. 22, n. 1, p.9-18, jan. 1983.
- ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, Valencia, v. 5, n. 5, p.23-28, set. 2000.
- ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte II: A compactação. **Cerâmica Industrial**, Valencia, v. 5, n. 8, p.14-20, nov. 2000.
- ALBERO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte III: Variáveis do processo de compactação. **Cerâmica Industrial**, Valencia, v. 6, n. 1, p.15-23, jan. 2001.
- ALMEIDA FILHO, Raimundo; PARADELLA, Waldir Renato. **Estudo do Maciço Alcalino de Poços de Caldas através de imagens LANSAT com ênfase em mineralizações radioativas**. 1976. 143 f. Dissertação (Mestrado em Sensores Remotos e Aplicações) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 1976.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (Brasil). **Informações técnicas – Processos de fabricação**. 2016. Disponível em: <<https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>. Acesso em: 11 dez. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (Brasil). **Matérias primas naturais**. 2016. Disponível em: <<https://abceram.org.br/materias-primas-naturais/>>. Acesso em: 29 jun. 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (Brasil). **Revestimentos Cerâmicos: Localização das Empresas de Revestimento Cerâmico e suas Unidades Fabris**. 2016. Disponível em: <https://abceram.org.br/revestimento-ceramico_/#localiza%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 02 jun. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento - Terminologia**. Rio de Janeiro, 1997. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818: placas cerâmicas para revestimento: especificação e método**. ABNT, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463: Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato**. 2 ed. Rio de Janeiro, 2013. 10 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (Brasil). **A indústria brasileira de cerâmica para revestimento**. 2019. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/brasil>>. Acesso em: 05 may. 2020.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (Brasil). **Panorama**. 2019. Disponível em: <<https://www.anfacer.org.br/mundial>>. Acesso em: 05 de maio 2020.

ASSOCIACION TECNICOS CERAMICOS (Espanha). Sacmi-imola. **Tecnologia de la fabricacion de azulejos**. Castellón: Litografía Castellón, 1990. 130 p.

BAKOP, T. T. et al. Sintering behaviors of two porcelainized stoneware compositions using pegmatite and nepheline syenite minerals. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 114, n. 1, p.113-123, 10 jan. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-012-2890-5>.

BARBA et al.; INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, Castellón, 1997, 291 p.

BARBATO, C. N.; OGASAWARA, T.; SAMPAIO, J. A. **Série rochas e minerais industriais: Aproveitamento de Feldspato Pegmatítico da Região Borborema-Seridó para Produção de Vitrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita**. Rio de Janeiro: Cetem/MCT, 2008. 41 p.

BARSOUM, Michel W. **Fundamentals of ceramics**. Philadelphia: Institute of Physics, 2003. 603 p.

BAUCIA JR, J. A. **Estudo da utilização de fundentes alternativos ao feldspato em composições de porcelanato**. 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

BERTHER, G. **La cottura del grès porcellanato, tecnologia, produzione, mercato**. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, 1993.

BIFFI, G. **O grès porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego**. 3. Ed. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.

BIONDI, J. C.; MARCZYNSKI, E. S. Caracterização física e química dos filitos Açungui (PR) visando sua utilização pela indústria cerâmica. **Cerâmica**, [s.l.], v. 50, n. 313, p.21-32, mar. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132004000100004>.

BORBA, C. D. G. de et al. Estudo de matérias primas fundentes. **Cerâmica Industrial**, Florianópolis, v. 1, n. 1, p.34-39, abr. 1996.

BOSCHI, A. O. Desempenho da Indústria Brasileira de Revestimentos Cerâmicos entre 2009 e 2013. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 19, n. 5, p.7-9, 2014. Editora Cubo Multímedia. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.085>.

BROSNAN, D. A.; ROBINSON, G. C. **Introduction to drying of ceramics**: With laboratory exercises. Westerville: The American Ceramic Society, 2003. 253 p.

CAMPOS, A. P. et al. Caulim. In: BRASIL. Thiers Muniz Lima. Departamento Nacional de Produção Mineral (Org.). **Sumário mineral**: 2016. Brasília: DNPM/MME, 2016. p. 40-41.

CANTAVELLA, V. et al. Análise e medida de fatores que afetam as curvaturas retardadas em porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v. 13, n. 1, p.21-28, jan. 2008.

CARVALHO, B. B. **A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP**. 2011. 224 f. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e prática do tratamento de minérios**: Britagem, peneiramento e moagem. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2003. 3 v.

COELHO, J. M. **A importância das matérias-primas minerais na competitividade do segmento de revestimentos cerâmicos**. 1996. 123 f. Dissertação (Mestrado em Geociência) - Instituto de Geociência, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

COELHO, J. M. **Outras rochas e minerais industriais**: Perfil do feldspato. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - MME, 2009. 52 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT45_Perfil_do_Feldspato.pdf/201fb0fc-0c79-45ad-8a22-b857958a4c8d>. Acesso em: 27 jun. 2019.

CONSERVA, Lisandra Rafaela dos Santos. **Deformação piropiástica em porcelanatos**. 2017. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8624>. Acesso em: 15 dez. 2019.

CONSTANTINO, A. de O.; ROSA, S. E. S. da; CORRÊA, A. R. **Panorama do setor de revestimentos cerâmicos: Área industrial**. Rio de Janeiro: Banco Nacional do Desenvolvimento, 2006. 23 p. Disponível em:

<https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2019.

CREPALDI, S. A. **Contabilidade gerencial**: teoria e prática. São Paulo: Atlas, 2008.

CRUZ, C. M. et al. Uso de nefelina como fonte alternativa de álcalis em porcelanatos: caracterização reológica e física. **Cerâmica**, [s.l.], v. 64, n. 370, p.230-235, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643702245>.

DANA, J. D. **Grupo dos Feldspatos**. In: Manual de Mineralogia. Editora ao Livro Técnico SA, Rio de Janeiro, 1970, vol. 2, p. 536-556.

DAVIM, L. F.; OLIVEIRA, H. J. C.; FERNANDES, M. H. V. Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Aveiro, v. 13, n. 5, p.7-15, set. 2008.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the rock-forming minerals**. 2. ed. New York: Longman Scientific and Technical, 1992. 696p.

DONDI, M. et al. Chemical Composition of Porcelain Stoneware Tiles and Its Influence on Microstructural and Mechanical Properties. **Interceram**, [s.l.], v. 48, n. 2, p.75-83, jan. 1999.

DONDI, M. Feldspathic fluxes for ceramics: Sources, production trends and technological value. **Resources, Conservation and Recycling**, [s.l.], v. 133, p.191-205, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.027>.

DUTRA, R. P. S. **Efeito da velocidade de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural**. 2007. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ELLERT, R. Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. **Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo. Geologia**, n. 18, p. 5-60, 1959.

EPPLER, R.A.; EPPLER, D. A. Glazes and Glass Coating. Westerville: **The American Ceramic Society**, 2000. 332 p.

ESCARDINO, B.A.; AMORÓS, A.J.L.; ENRIQUE, N.J.E. El diagrama de gresificación de pavimentos de gres. **Cerâmica Informação**, Castellón, Espanha, n. 84, p. 211-220, maio 1981.

ESPOSITO, L. et al. The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, [S.l.], v. 31, n. 2, p.233-240, jan. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.006>.

FARIAS, C. E. G. **Mineração e meio ambiente no Brasil: PNUD - Contrato 2002/001604**. [S.l.]: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2002. 42 p. Contribuição: José Mário Coelho.

FRANCO, O. C.; HOTZA, D. Determinação do teor ótimo de zirconita em massa de grés porcelânico. **Cerâmica Industrial**, Florianópolis, v. 11, n. 1, p.22-27, jan. 2006.

FRAENKEL, M. O. et al. **Principais Depósitos Minerais do Brasil: Jazidas de Urânio no Planalto de Poços de Caldas - Minas Gerais**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1985. 187 p.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GIBERTONI, C. **Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grés porcelanato**. 2004. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

GIBERTONI, C.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. **Cerâmica**, São Carlos, v. 51, n. 320, p.331-335, 2005.

GOMES, T. M. et al. Ensaio de molhabilidade como indicativo da potencialidade de utilização de resíduo de rochas ornamentais em cerâmica de revestimento. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 16, n. 1, p.22-29, 2019. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191441>.

GONÇALVES, P.; NAVARRO, F. C.; BERGERMAN, M. G.; ROVERI, C. D. Caracterização de materiais potássicos do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG). **Anais**. Natal: ABC/ABM/ABPol/UFRN, 2016.

GORINI, A. P. F.; CORREA, A. R. **Cerâmica: Cerâmica para revestimentos**. Bndes Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p.201-252, set. 1999.

GOUVÊA JR, J. T.; MAESTRELLI, S. C.; ROVERI, C. D. Characterization and Evaluation of Syenite rocks of Poços de Caldas (MG) in the Manufacture of Frits and Glazes. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CERAMICS & 62° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 7., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Pôster. Foz do Iguaçu, 2018.

HECK, C. Grés Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, Cocal do Sul, v. 1, n. 45, p.21-24, dez. 1996.

HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S.; RINCÓN, J. M. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. **Ceramics International**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.713-720, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0272-8842\(01\)00025-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0272-8842(01)00025-6).

HEVIA, R.; CENTRITTO, N.; OLIVEIRA, P. A. N.; BERNARDÍN, A. M.; DURÁN, A.; **Introducción a los esmaltes cerámicos**. CYTED, 224 pp. 2002.

HOFFMANN, F. S. **Estudo da influência de argilitos e feldspatoides em composições de porcelanato**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. **Ceramics International**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.871-876, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.032>.

JAZAYERI, S. H. et al. Influence of nepheline syenite and milling time on the rheological properties of a porcelain stoneware tile slip. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidro**, Bologna, v. 42, n. 4, p.209-213, 2003.

KAMSEU, E. et al. Porcelain stoneware with pegmatite and nepheline syenite solid solutions: Pore size distribution and descriptive microstructure. **Journal of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 33, n. 13-14, p.2775-2784, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.028>.

KAYACI, K. et al. Comparação entre as Tecnologias de Moagem a Seco como Referência para os Parâmetros Tecnológicos do Grânulo Formado. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.7-14, 2017. Editora Cubo Multimedia. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2017.009>.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2d ed ed. New York: Wiley, 1976.

LEGLER, H. C. de M.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Caracterização comparativa de fundentes para emprego na indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**, Porto Alegre, v. 14, n. 4, p.14-23, jul. 2009.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 8, n. 3, p.110-117, nov. 2011.

LOBATO, E. **Relatório Técnico 37: Perfil do Quartzo**. [S.l.]: Ministério de Minas e Energia - MME, 2009. 32 p.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2008. 990 p.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Matéria** (Rio de Janeiro), [s.l.], v. 13, n. 1, p.96-103, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762008000100011>.

LUZ, B. A.; DAMASCENO, E. C. (1993). **Caulim: um mineral industrial importante**. Série Tecnologia Mineral, CETEM, vol. 65, 32p.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos: Parte II: Efeito das condições de fabricação. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 3, n. 3, p.23-33, maio 1998.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos: Parte

III: Efeitos da adição de calcita. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 3, n. 4, p.18-23, jul. 1998.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A expansão térmica de materiais cerâmicos: Parte IV: Efeitos da adição de dolomita. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 5, n. 1, p.43-47, jan. 2000.

MARTÍN-MÁRQUEZ, J.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, [s.l.], v. 34, n. 8, p.1867-1873, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.006>.

MÁRTIRES, R. A. C. Caulim. In: BRASIL. Antônio Fernando da Silva Rodrigues. Departamento Nacional de Produção Mineral (Org.). **Economia Mineral do Brasil: 2009**. Brasília: DNPM/MME, 2009. Cap. 6.2. p. 474-483. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

MELCHIADES, F.G. **Estudo comparativo entre as tecnologias via úmida e via seca para a preparação de massas de porcelanatos**. 2011. 214 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 1, n. 4, p.30-31, ago. 1996.

MELO, M. M. de. **Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte, com adição de chamote de telhas**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

MENEGAZZO, A. P. M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato**. 2001. 291 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MENEGAZZO, A. P. M. et al. Grês porcelanato: Parte I: Uma abordagem mercadológica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 5, n. 5, p.7-10, set. 2000.

Minerometalúrgico. Indi, 2019. Disponível em: <<http://www.indi.mg.gov.br/minas-gerais/setores-de-destaque/minerometalurgico/>>. Acesso em: 20 jan. 2020

MINICHELLI, D.; POLIZZOTTI, G. Raw materials for the single firing of tiles. **Tile & Brick International**, New York, v. 9, n. 3, p.141-142, 1993.

MONFORT, E. et al. Estudo da Combustão em Fornos Industriais de Fabricação de Placas Cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.7-9, 2013. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.037>.

MORAES, M. L. V. N. de. **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NAGA, S. M. et al. Utilization of granodiorite in the production of porcelain stoneware tiles. **Ceramics International**, [s.l.], v. 38, n. 8, p.6267-6272, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.081>.

NASSETTI, G.; PALMONARI, C. Moagem fina à seco e granulação vs. moagem à umido e atomização na preparação de massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos vitrados. **Cerâmica Industrial**, Bologna, v. 5, n. 2, p.11-15, set. 1997.

NEGRE, F. et al. Estudo da operação de secagem por atomização de pós cerâmicos em escala industrial: Seu controle e automatização. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v. 2, n. 5, p.47-52, mar. 2000.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1973. Tradução de: Jefferson Vieira de Souza.

OLIVEIRA, A. P. N. de; HOTZA, D. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 2015. 118 p.

OLIVEIRA, A. P. N. de. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, Crisciúma, v. 6, n. 5, p.37-47, nov. 2000.

PAULA, G. R. de; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 3/4, n. 2, p.28-31, maio 1997.

PAGANELLI, M. Introduzione: Le materie prime per la produzione delle piastrelle ceramiche: Parte prima: La preparazione delle materie prime. In: AUTORI, Vari. **Preparazione materie prime e formatura di piastrelle ceramiche**. Modena: S.A.L.A., 2004. p. 49-313.

PAZNIAK, A. et al. Effect of granitic rock wastes and basalt on microstructure and properties of porcelain stoneware. **Materials Letters**, [s.l.], v. 225, p.122-125, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.011>.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. Feldspato. In: BRASIL. THIERS MUNIZ LIMA. (Org.). **Sumário mineral**: 2016. Brasília: DNPM/MME, 2016. p. 62-63.

PINHEIRO, A. S. **Produção de grês porcelanato a partir de matérias-primas do Rio Grande do Norte e queima a gás natural**. 2006. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

PRACIDELLI, S. O. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **Cerâmica Industrial**, São Caetano do Sul, v. 13, n. 1, p.8-20, jan. 2008.

PRADO, A. C. A. **Placas cerâmicas para revestimento de baixa absorção de água e estabilidade dimensional confeccionadas por moagem a seco usando o material da Formação Corumbataí**. 2007. 203f. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

PRADO, U. S. do; BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.7-11, 2013. Editora Cubo Multimedia. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.030>.

QUINTEIRO, E. **Efeito das características de pós atomizados sobre as características e qualidade de revestimentos cerâmicos**. 1996. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

RABELO, E. C. **Comportamento dos custos em uma empresa cerâmica do sul catarinense**. 2012. 195 f. Dissertação (Mestrado em Contabilidade) - Centro Sócio-econômico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed ed. New York: M. Dekker, 2003.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: Wiley, 1995.

RENAU, R. G. **Apuntes de operaciones básicas en la fabricación de pavimentos cerámicos**. Castellón: AICE, 1991, 251 p.

RIBEIRO, M. J.; VENTURA, J. M.; LABRINCHA, J. A. A atomização como processo de obtenção de pós para a indústria cerâmica. **Cerâmica Industrial**, Aveiro, v. 5, n. 6, p.35-40, set. 2001.

RIBEIRO, M. J.; P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, Viana do Castelo, v. 2, n. 6, p.8-11, mar. 2001.

RODRIGUES, G. F. et al. Estudo de resíduos de rochas ornamentais para a produção de materiais vítreos. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 3, p. 203–207, 2011.

ROSSO, J.; CUNHA, E. de S.; ROJAS-RAMÍREZ, R. A. Características técnicas e polimento de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.11-14, jul. 2005.

RYAN, W. **Properties of ceramic raw materials**. 2d ed. in SI/metric units ed. Oxford; New York: Pergamon Press, 1978.

SACMI-IMOLA, Técnicos do Centro Experimental. Defeitos de revestimentos cerâmicos como uma consequência da regulação errada do forno. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 2, n. 02, p. 17-22, jan. 1997.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Nefelina Sienito. In: LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Cetem/mct, 2008. Cap. 30. p. 663-680.

SANCHEZ, E. et al. Efeito da Composição das Matérias-Primas Empregadas na Fabricação de Grês Porcelanato Sobre as Fases Formadas Durante a Queima e as Propriedades do Produto Final. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, p. 15- 22, 2001.

SANTOS, L. R. et al. A evolução da deformação piropiástica de porcelanatos durante a queima. **Cerâmica Industrial**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.27-34, 2019. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2019.015>.

SELLI, N. T. Development of anorthite based white porcelain stoneware tile compositions. **Ceramics International**, [s.l.], v. 41, n. 6, p.7790-7795, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.112>.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. (EDS.). **Ceramic and glass materials: structure, properties and processing**. New York, NY: Springer, 2008.

SOUZA, C. J. M. de. **Caracterização mineralógica e geoquímica dos pegmatitos da Pederneira na região de Santa Maria do Suaçui, Minas Gerais**, 1999. 272 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

STANLEY-WOOD, N. G. **Enlargement and Compaction of Particulate Solids**. Cambridge: Butterworth-heinemann, 1983. 294 p.

ULBRICH, H. H. G. J. **A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP**. 1984. 534 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

ULBRICH, H. H. G. J. et al. Penecontemporaneous syenitic-phonolitic and basic-ultrabasic-carbonatitic rocks at the Poços de Caldas Alkaline Massif, SE Brazil: geologic and geochronologic evidence. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 1, p. 15-26, 2017.

ULBRICH, M. N. C. **Aspectos mineralógicos e petrológicos de nefelina sienitos do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP**. 1983. 413 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

VARI, A. **Raw material preparation and forming of ceramic tiles**. Modena: Sala, 2006. 358 p.

VLACH, S. R. F. et al. Melanite-bearing nepheline syenite fragments and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of phlogopite megacrysts in conduit breccia from the Poços de Caldas Alkaline Massif (MG/SP), and implications. **Brazilian Journal of Geology**, v. 48, n. 2, p. 391-402, 2018.

WINTERS, A. A. M. **A geologia do Maciço Sienítico da Pedra Branca Caldas - MG**. 1981. 106 f. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

XAVIERA, R. Y. et al. Estudo da validade da reformulação de massas baseada exclusivamente na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. p29.

ZANELLI, C. et al. **Phase transformations during liquid phase sintering of porcelain stoneware tiles: a petrological approach**. In: SINTERING 2003. The Materials Research Institute and The Center for Innovative Sintered Products, 2003 Disponível em: <<https://iris.unife.it/handle/11392/472581>>. Acesso em: 30 jun. 2019.

ZANELLI, C. et al. Technological behavior of porcelain stoneware bodies with Egyptian syenites. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.574-584, 14 set. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.13102>.

ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos—Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, p. 15-22, 2005.